

## "FABRICACIÓN DE FÓSFOROS CONVERSORES POR MEDIO DE UN LÁSER

## DE CO<sub>2</sub> PARA LEDS DE ALTA POTENCIA"



Tesis que para obtener el grado de Doctora en Ciencias (Óptica)

## Presenta: Abril Paulina Arellano Morales

Director de Tesis: Dr. Haggeo Desirena Enrriquez

León · Guanajuato · México Enero de 2021



Incluye cambios sugeridos por revisores

A mis padres Reyes e Irma y a mis hermanos Idalia, Luis Rey y Joshua Ezequiel

"El éxito es conocer tu propósito en la vida, crecer para alcanzar tu máximo potencial y sembrar la semilla que beneficie a otros" John Maxwell

# Agradecimientos

Quiero agradecer a mis hermanos y a mis padres ya que todo el tiempo han estado apoyándome. Motivándome a mejorar personal y profesionalmente, haciendo oración por mí y animándome todo el tiempo.

A mi asesor Dr. Haggeo Desirena Enrriquez por su tiempo, paciencia y el conocimiento que me ha transmitido. Al Dr. Sergio Calixto por todo su apoyo y ayuda ya que desde el inicio de mi posgrado ha estado siempre pendiente de mi desarrollo profesional y personal.

A mi comité de seguimiento, Dra. Verónica Vázquez, Dr. Mario Rodríguez y Dra. Tzarara López por sus grandes aportes, recomendaciones y comentarios para mejorar este trabajo.

Al Dr. Sergio Calixto por su apoyo y ayuda con el láser de  $CO_2$  utilizado en esta tesis. A la Ing. María Christian Albor Cortés por su ayuda en la obtención de las imágenes de microscopia electrónica de barrido, el mapeo de elementos por espectroscopia por dispersión de energía que se muestran en esta tesis. Al M.C. Juan Manuel Bujdud Pérez por su ayuda en la obtención de las propiedades radiométricas que se presentan en esta tesis.

Quiero agradecer también a quienes integran el grupo de electrónica M.C. Ricardo Valdivia, M. en Opto. Diego Torres y M. en Opto. Adrián Coronel por todo su apoyo brindado en todo mi camino por el CIO. A mis compañeros y amigos José y Cinthia, Jorge Alberto, Milvia, Teresa Elena, María Christian, Mónica Monserrat, Alejandro y Luz Roberto por su amistad y gran apoyo, haciendo muy agradable y ameno este proceso en el CIO.

Al CIO que me abrió las puertas de la institución, dándome la oportunidad de adquirir un gran desarrollo profesional y personal.

Finalmente agradezco al sistema de becas de CONACYT que me brindó el apoyo económico durante estos cuatro años de estudio.

# Lista de nomenclaturas

La siguiente lista describe las nomenclaturas que se utilizarán en el cuerpo del documento.

PiG	Phosphor-in-glass.	
PiDG	Phosphor-in-doped glass.	
LED	Light emitting diode.	
EL	Eficacia luminosa.	
CRI	Color rendering index.	
CCT	Correlated color temperature.	
CC	Coordenada de cromaticidad.	
$T_{g}$	Temperatura de transición vítrea.	
PL	Photoluminescence emission.	
PLE	Photoluminescence excitation.	
SEM	Scanning electron microscopy.	
EDS	Energy dispersive spectroscopy.	
DRX	Difracción de rayos X.	

## Resumen

El objetivo principal de este trabajo de investigación se enfocó en demostrar la viabilidad de utilizar el calentamiento por láser de  $CO_2$  para sinterizar fósforo contenido en vidrio (PiG, phosphor-in-glass por sus siglas en inglés) y fósforo contenido en vidrio dopado (PiDGs, phosphor-in-doped glass por sus siglas en inglés) que presenten características que les permitan ser aplicados eficientemente como fósforos conversores en diodos emisores de luz (LED, light emitting diodes por sus siglas en inglés) blanco de alta potencia.

El calentamiento por láser de  $CO_2$  permitió que la síntesis de estos materiales se llevara a cabo en periodos muy cortos de tiempo (segundos). Además, el rápido enfriamiento que se logra con este nuevo método de síntesis ayudó a disminuir considerablemente la pérdida de las propiedades iniciales del fósforo (siendo este uno de los problemas principales al momento de sinterizar este tipo de materiales) así como también a evitar la cristalización del vidrio.

Se sinterizaron muestras con dos enfoques, el primero se realizó con polvo de vidrio a base de SiO<sub>2</sub> mezclado con polvo del fósforo comercial  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce<sup>3+</sup>), con este sistema fue probada la viabilidad del método de sinterización mediante un láser de CO<sub>2</sub>. En el segundo enfoque se utilizó polvo de vidrio a base de TeO<sub>2</sub> dopado con Eu<sup>3+</sup> mezclado con polvo del fósforo comercial SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, estas muestras de igual manera fueron sinterizadas a través de un láser de CO<sub>2</sub>. El objetivo de añadir Eu<sup>3+</sup> al vidrio fue para agregar un componente emisor rojo y así

mejorar el valor del índice de reproducción cromática (CRI, color rendering index por sus siglas en inglés) y obtener un valor bajo en la temperatura correlacionada de color (CCT, correlated color temperature por sus siglas en inglés).

Se prepararon muestras a diferentes tiempos de exposición del láser de  $CO_2$  para conocer el efecto del tiempo sobre las propiedades luminiscentes de las muestras. Se efectuó la caracterización completa de las muestras (propiedades luminiscentes, radiométricas, estructurales por difracción de rayos X, y microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy por sus siglas en inglés) y químicas por espectroscopía de dispersión de energía (EDS, energydispersive spectroscopy por sus siglas en inglés)), así como tambien se realizaron las pruebas de concepto (electroluminiscencia del sistema LED-PiG y LED-PiDG). Los resultados mostraron que utilizar un láser de  $CO_2$  para sinterizar materiales PiG y PiDG es un candidato potencial como método de síntesis.

Los valores obtenidos de CRI, CCT y de la eficacia luminosa (EL) en estos materiales de PiG y PiDG muestran un enorme potencial para ser aplicados como fósforos conversores en LED blanco de alta potencia.

Palabras clave: Láser de CO<sub>2</sub>, PiG, PiDG, LED, CRI, CCT, EL, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

## Abstract

The main objective of this research work was focused on demonstrating the feasibility of using  $CO_2$  laser heating to synthesize phosphor-in-glass (PiG) and phosphorin-doped glass (PiDG) with characteristics that allow them to be efficiently applied as phosphor converters in high power white light emitting diodes (LED).

The  $CO_2$  laser heating allowed the synthesis of these materials to be carried out in very short periods. Also, the rapid cooling of the sample helped to considerably reduce the loss of the initial properties of the phosphor (this being one of the main problems when sintering this type of materials) as well as avoid crystallization of the glass.

Samples were sintered with two approaches, the first was carried out with  $SiO_2$ -based glass powder mixed with the commercial  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce<sup>3+</sup>) phosphor powder, with this system, the viability of the sintering method using a  $CO_2$  laser was tested. The second approach used  $TeO_2$ -based glass powder doped with  $Eu^{3+}$  mixed with the commercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  phosphor powder, these samples were likewise sintered through  $CO_2$  laser. The objective for which  $Eu^{3+}$  was added to the glass was to add a red-emitting component and thus improve the value of the color rendering index (CRI) and obtain a low value in the correlated color temperature (CCT).

Samples were made at different exposure times of the  $CO_2$  laser light to know its effect on the luminescent properties of the samples. The complete characterization of the samples (luminescences properties, radiometric, structural analysis by X-ray diffraction and, scanning electron microscopy (SEM) and chemistries by energy dispersive spectroscopy (EDS)), as well as the proofs of concept (electroluminescence of the LED-PiG and LED-PiDG) were carried out. The results showed that using a  $CO_2$  laser to sinter PiG and PiDG materials is a potential candidate as a synthesis method.

Furthermore, the values obtained from CRI, CCT, and luminous efficacy (LE) show in these PiG and PiDG materials an enormous potential to be applied as phosphor converters in high power white LED.

Keywords: CO<sub>2</sub> laser, PiG, PiDG, LED, CRI, CCT, LE,  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ , SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

# Índice general

$\mathbf{A}_{\mathbf{i}}$	Agradecimientos V			
Li	Lista de nomenclaturas VII			
R	Resumen IX			
A	bstract	XI		
1	Introducción	1		
<b>2</b>	Marco teórico	9		
	§2.1 Coordenadas de cromaticidad (CC)	10		
	§2.2 Curva de sensibilidad del ojo humano	11		
	§2.3 Temperatura correlacionada de color (CCT)	12		
	§2.4 Índice de reproducción cromática (CRI)	13		
	§2.5 Eficacia luminosa (EL)	14		
	§2.6 Fósforo contenido en vidrio (PiG)	15		
	§2.7 Fabricación de vidrios	16		
	§2.8 Láser de $CO_2$	17		
3	PiGs sinterizados mediante un láser de $CO_2$	19		
	§3.1 Síntesis y caracterización de los PiGs	22		
	§3.1.1 Preparación del vidrio	22		
	§3.1.2 Preparación de las muestras de PiG	22		
	§3.1.3 Caracterización de las muestras de PiG	24		
	§3.2 Resultados y discusión	27		

		$\S{3.2.1}$	Análisis estructural, morfológico y químico 	29
		§3.2.2	Propiedades ópticas; transmitancia y fotoluminiscencia	33
		§3.2.3	Prueba de concepto	35
	§3.3	Conclu	nsiones	38
4	Mej	ora de	l valor de CRI en PiGs	41
	§4.1	Síntesi	s y caracterización de los PiDGs	44
		§4.1.1	Preparación del vidrio para PiDGs	44
		§4.1.2	Preparación de las muestras de PiDG	44
		§4.1.3	Caracterización de las muestras de PiDG	45
	§4.2	Result	ados y discusión	46
		\$4.2.1	Análisis de la estructura cristalina	51
		§4.2.2	Propiedades luminiscentes	52
		§4.2.3	Prueba de concepto	57
	§4.3	Conclu	nsiones	61
5	Con	clusior	nes generales y trabajo futuro	63
$\mathbf{A}$	Pub	licacio	nes	69
В	Tral	pajos e	en congresos	71

# Índice de figuras

2.1	Diagrama de coordenadas de cromaticidad del sistema CIE	11
2.2	Curva de la sensibilidad luminosa espectral del observador fotomé- trico estándar definido por la CIE.	12
2.3	Referencias para calcular el CRI en el espacio de color del CIE	14
2.4	Metodología del método convencional de sinterización de PiGs	16
3.1	Perfil de sinterización utilizado para fabricar los PiGs. La línea pun- teada indica tiempos cortos de exposición al láser de $CO_2$ (30, 60, y 240 s).	23
3.2	Diagrama experimental para la fabricación de las muestras de PiG que comprende tanto el láser de $CO_2$ como los espejos	24
3.3	Diagrama operacional del fluorómetro.	26
3.4	Configuración experimental para las mediciones de electroluminis- cencia de las muestras bajo una corriente de operación directa de 20 mA	27
3.5	Fotografía de las muestras de PiG de diferentes concentraciones en peso del fósforo comercial YAG: $Ce^{3+}$	28
3.6	Patrón de difracción de rayos X de las muestras F1800 y L60, así como el archivo de difracción de polvo 00-033-044 correspondiente a la fase cristalina $Y_3Al_5O_{12}$	30

3.7	Imagen SEM (a) y mape o EDS (b) del polvo de fósforo YAG: Ce $^{3+}.$	
	Imagen SEM, (c) mape o EDS de los elementos del fósforo YAG: Ce $^{3+}$	
	y (d) mape o $\mathrm{EDS}$ de los elementos del vidrio (e) de la muestr a F1800.	
	Imagen SEM, (f) mape o EDS de los elementos del fósforo YAG: Ce $^{3+}$	
	y (g) mapeo EDS de los elementos del vidrio (h) de la muestra L60.	32
3.8	Espectros de transmitancia de las muestras de PiG L30, L60, L240	
	y F1800	33
3.9	Espectros normalizados de PL y PLE de las muestras de Pi G $\rm F1800$	
	y L60 así como los del fós foro comercial en polvo YAG:Ce^{3+}	34
3.10	Espectros de electroluminiscencia del sistema LED-PiG, de las mues-	
	tras fabricados a través del láser de $\mathrm{CO}_2$ y del horno eléctrico	36
3.11	Comportamiento de las CC de las muestras PiGs fabricadas por	
	métodos diferentes de síntesis y a diferentes tiempos de exposición.	38
4.1	Perfil de sinterización utilizado para fabricar los PiDGs. La línea	
	punteada indica tiempos cortos de exposición al láser de $CO_2$ (10,	
	15, 30, 45 y 60 s), mientras que la línea cortada indica un tiempo	
	prolongado de 13 h	45
4.2	Compositos bajo una excitación de un LED ultravioleta cercano	
	centrado en 385 nm. (a) Mezcla de los polvos del vidrio y fósforo	
	antes de la sinterización, y (b) muestras fabricadas a través de un	
	horno eléctrico en función de las temperaturas de fusión	48
4.3	Diagrama de formación del vidrio, temperatura contra tiempo	49
4.4	Fotografía de la apariencia de las muestras de PiDG sinterizadas	
	con un tiempo de exposición de 30 s a diferentes concentraciones en	
	peso del fósforo $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$	50
4.5	(a) Efecto del tiempo de exposición del láser de $CO_2$ sobre el volu-	
	men fundido y el diámetro de los PiDGs. (b) Vista superior de la	
	transparencia alcanzada en el PiDG L60 <sup>*</sup>	50

4.6	Patrones DRX de las muestras L10 <sup>*</sup> , L15 <sup>*</sup> , L30 <sup>*</sup> , L45 <sup>*</sup> y L60 <sup>*</sup> y del	
	archivo de difracción de polvo correspondiente a la fase cristalina	
	monoclínica $SrAl_2O_4$ (00-034-0379)	52
4.7	Espectros normalizados de PLE y PL del vidrio de boro-telurio do-	
	pado con Eu <sup>3+</sup> ( $\lambda_{ex}$ =612 nm y $\lambda_{em}$ =392 nm).	53
4.8	Espectros normalizados de PLE y PL del polvo del fósforo comercial	
	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> ( $\lambda_{ex}$ =380 nm y $\lambda_{em}$ =525 nm)	54
4.9	Espectro de PL de los PiDGs L10*, L15*, L30*, L45* y L60* exci	
	tados con un LED centrado en (a) 395 nm, y (b) 385 nm	55
4.10	) Fotografías de la emisión de las muestras de PiDG excitadas a 395 $$	
	y 385 nm	56
4.11	Cambios entre las razones de las intensidades relativas de la emisión	
	verde y roja en función del tiempo de exposición y de la fuente de	
	excitación.	57
4.12	2 Espectros de electroluminiscencia del sistema LED-PiDG de las	
	muestras L10*, L15*, L30*, L45*, y L60* (15 $\%$ del fósforo) bajo	
	una excitación de 385 nm	58
4.13	${\bf 8}$ Comportamiento de las CC de las muestras de PiDG L10*, L15*,	
	L30*, L45* y L60*, excitadas bajo 385 nm	60
4.14	4 Prototipos LED-PiDG con las muestras L10*, L15*, L30*, L45*, y	
	L60* bajo una longitud de onda de excitación de 385 nm	61

# Índice de tablas

1.1	Ventajas y desventajas de los fósforos conversores basados en resinas		
	orgánicas y en PiGs.	4	
1.2	Ventajas y desventajas de los materiales PiGs y vidrios cerámicos	4	
3.1	Propiedades radiométricas del sistema LED-PiG, de las muestras sinterizadas con los dos métodos y a los diferentes tiempos de expo-		
	sición	37	
4.1	Propiedades radiométricas de los PiDGs fabricados con 10 y 15 w t $\%$		
	del fósforo, medido con un LED ultravioleta centrado en 385 nm. $$ .	59	

# Capítulo 1

# Introducción

Debido a la tendencia del crecimiento en el consumo eléctrico mundial [1], se tiene la necesidad de nuevas tecnologías de iluminación con mayores eficiencias energéticas. El desarrollo y mejora constante de la reciente tecnología de fuentes de iluminación de estado sólido ha permitido aumentar su eficiencia energética. Este tipo de iluminación comprende casa habitación, alumbrado público, iluminación automotriz y retroiluminación en pantallas de cristal líquido [2].

Esta tecnología de iluminación basada en diodos emisores de luz (LED, whitelight emitting diode por sus siglas en inglés) blanca presenta sobresalientes ventajas sobre las lámparas incandescentes y fluorescentes como alta eficiencia de conversión lumínica, tamaño compacto, bajo consumo energético y su larga vida de tiempo operacional [3–6], implicando que los LEDs blancos estén desplazando a las otras fuentes de iluminación. Esto ha llevado a grupos de investigación y a compañías como General Electric, Osram y Nichia a enfocarse en realizar investigaciones para mejorar las propiedades ópticas, la distribución de potencia espectral y los parámetros colorimétricos de los LEDs blancos así como en eficientizar la emisión del fósforo, sintonizar el color de emisión y mejorar su estabilidad térmica [6–14]. La generación de luz blanca en LEDs se puede conseguir utilizando diferentes enfoques como [15]:

- Chip multi-LED, en el que la luz es emitida por tres chips LED individuales que emiten en rojo, verde y azul, esta combinación de emisiones generan luz blanca. Sin embargo, el problema de esta aproximación es que cada uno de los LEDs requiere suministro de corriente diferente para mantener la misma intensidad, lo que agrega un costo adicional en su fabricación.
- 2. Chip LED ultravioleta y fósforo, se basa en la combinación de un chip LED de luz ultravioleta que excita a uno o más fósforos, generando una luz blanca de banda ancha. Este enfoque puede sufrir de una baja eficiencia, ya que la conversión de la luz ultravioleta implica un cambio de longitud de onda relativamente grande.
- 3. Chip LED azul y fósforo, se basa en una combinación de un chip LED azul con un fósforo con emisión amarilla o verde. La luz azul del chip LED es parcialmente absorbida por el fósforo mientras que la otra parte de la luz azul se transmite a través del fósforo, formando luz blanca. Este enfoque es el más utilizado actualmente.

En particular, en la segunda y tercera aproximación la calidad de la luz que pueda obtenerse está ligada a una buena distribución del fosforo. Hoy en día la silicona es el soporte más utilizado ya que permite una distribución homogénea del fósforo sobre la superficie del chip LED de excitación. En la actualidad los dispositivos LEDs blancos se componen normalmente por una configuración dicromática, dada por un chip InGaN-LED con emisión azul y el fósforo con emisión amarilla  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce<sup>3+</sup>) [16]. Este fósforo presenta una banda de emisión amplia que va del verde al rojo, observándose amarilla para el ojo humano. La combinación de emisiones del chip LED azul, la conversión parcial y el fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> se percibe como una emisión blanca para el ojo humano. Además el YAG: $Ce^{3+}$  tiene una estabilidad química alta y puede soportar la alta intensidad de radiación proveniente del chip LED azul [15].

La estabilidad térmica es de particular interés en las fuentes de iluminación LED blanca de alta potencia, ya que el calor producido por el semiconductor chip LED puede llegar a alcanzar hasta 150°C, y esta temperatura a tiempos prolongados de operación puede modificar las propiedades ópticas del dispositivo LED [8, 17, 18] debido a que la radiación de calor generada por el chip LED separa los grupos metilo en la silicona después de un periodo de funcionamiento. La rotura del enlace induce defectos, haciendo que dicha silicona se amarillente disminuyendo la transmitancia de los convertidores de longitud de onda [19]. En consecuencia se reduce el rendimiento del LED blanco pues provoca una disminución en la eficacia luminosa (EL) y un cambio tanto en la temperatura correlacionada de color (CCT, correlated color temperature por sus siglas en inglés) como en el índice de reproducción cromática (CRI, color rendering index por sus siglas en inglés) [20–23].

Por lo anterior el material que contiene a las partículas del fósforo es clave para mejorar el problema de estabilidad térmica además de que de este depende si el fósforo se dispersa de manera homogénea [19]. Se han propuesto materiales con una alta temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y una alta conductividad térmica en comparación con la silicona, como los son los fósforos contenidos en vidrio (PiG, phosphor-in-glass por sus siglas en inglés) o los vidrios cerámicos, con el fin de reducir considerablemente el deterioro de los dispositivos LED debido al problema del calentamiento [17, 24–26]. Particularmente los PiGs son básicamente una mezcla de fósforo en polvo y vidrio en polvo que deben ser sinterizados de tal forma que el vidrio se funda sin interactuar con las partículas del fósforo. La tabla 1.1 muestra una comparativa entre las ventajas y desventajas que existen entre los fósforos inmersos en resinas orgánicas y los inmersos en vidrios [19, 27, 28].

	Fósforo conversor	Fósforo conversor
	basado en resina orgánica	basado en PiG
Ventajas	- Baja temperatura de fabricación. - Bajo costo. - Comercializados.	<ul> <li>Alta estabilidad química y térmica.</li> <li>Alta temperatura de transición vítrea.</li> <li>Alto módulo de Young.</li> <li>Bajo coeficiente de expansión térmico.</li> <li>Alta conductividad térmica.</li> </ul>
Desventajas	<ul> <li>Baja estabilidad química y térmica.</li> <li>Baja temperatura de transición.</li> <li>Bajo módulo de Young.</li> <li>Alto coeficiente de expansión térmica.</li> <li>Baja conductividad térmica.</li> </ul>	<ul><li>Alta temperatura de fabricación.</li><li>Alto costo.</li></ul>

Tabla 1.1: Ventajas y desventajas de los fósforos conversores basados en resinas orgánicas y en PiGs.

Por otro lado, los PiGs presentan propiedades atractivas sobre los vidrios cerámicos, como la viabilidad de cambiar la CCT y la coordenada de cromaticidad (CC) variando la relación entre el fósforo y el polvo de vidrio sin modificar los espesores de las muestras. Algunas ventajas y desventajas entre estos dos tipos de fósforos conversores se presentan en la tabla 1.2 [27, 29, 30].

Tabla 1.2: Ventajas y desventajas de los materiales PiGs y vidrios cerámicos.

	PiGs	Vidrios cerámicos
Ventajas	<ul> <li>Baja temperatura de síntesis.</li> <li>Se podrían utilizar diferentes fósforos para ser mezclados con vidrio.</li> <li>No se requiere control de cristalización.</li> </ul>	- Se pueden lograr varias fases y estructuras diseñando una composición y cristalización del vidrio adecuadas.
Desventajas	- Fácil pérdida de las propiedades emisivas del fósforo.	<ul> <li>Temperatura de cristalización más elevada.</li> <li>Requiere controlar con precisión la condición de cristalización para realizar la precipitación de una fase cristalina particular y la participación de los dopantes en el cristal.</li> </ul>

Con particular atención en el proceso de síntesis de los PiGs tanto la temperatura como el tiempo de sinterizado deben reducirse y controlarse con el objetivo de minimizar la pérdida de las propiedades emisivas del fósforo [31]. El tiempo de sinterizado es el parámetro de fabricación que tiene una influencia mayor en esta pérdida. Por esto es necesario utilizar un método de fabricación que permita tiempos cortos de sínterizado para los fósforos conversores PiG. Por otra parte, con la configuración dicromática actual (chip InGaN-LED azul y el fósforo amarillo) los dispositivos LEDs blancos solo pueden generar una emisión blanca fría, con un valor de CCT y un valor de CRI de 7272 K y 78.4 respectivamente [9]. Para poder incrementar en un LED blanco el valor del CRI y obtener un valor bajo de la CCT es necesario compensar la deficiencia actual de la emisión del rojo. Ya que aunque el fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> presenta una banda ancha de emisión, su aportación en longitudes de onda en el rojo es poca. Por tanto mediante la incorporación de un componente fluorescente rojo se lograría esta compensación sin un detrimento de la calidad del LED blanco cálido, ya que, de otra manera la aplicación de los LEDs blanco en campos industriales y residenciales donde se requieren valores altos de CRI y bajos de la CCT se vería limitada.

En este trabajo de investigación se informa el uso del método de síntesis de PiGs mediante el calentamiento por un láser de  $CO_2$ , que requiere tiempos realmente cortos de sinterizado (orden de segundos), permitiendo disminuir el porcentaje de la pérdida de las propiedades emisivas iniciales del fósforo. Se estudia el efecto del tiempo de exposición del láser de CO<sub>2</sub> sobre los valores de CCT, CRI y EL. Para validar este método de sinterización se compararon las características de un PiG fabricado en un horno eléctrico con las de los PiG fabricados mediante este método. Además, para lograr obtener valores altos de CRI con bajos valores de CCT se presenta una alternativa en la cual el fósforo es contenido en un vidrio dopado (PiDG, phosphor-in-doped glass por sus siglas en inglés) con  $Eu^{3+}$ . El dopaje del vidrio se realizó con el propósito principal de incorporar una componente fluorescente roja. Dichos fósforos conversores PiDGs también fueron sinterizados mediante el método de calentamiento por el láser de CO<sub>2</sub>. Asimismo, este método además de permitir tiempos realmente cortos de síntesis, permite también un enfriamiento muy rápido de las muestras, concediendo mantener la fase vítrea del vidrio y la fase cristalina del fósforo utilizado. Adicionalmente, los PiGs y PiDGs sinterizados muestran un enorme potencial para ser utilizados como fósforos conversores en LEDs blancos frios y cálidos de alta potencia, respectivamente.

#### Motivación

 Proponer una solución al problema actual de la pérdida de las propiedades emisivas del fósforo durante la sinterización de muestras de PiG. Con la finalidad de utilizar eficientemente estos materiales con alta conductividad térmica como fósforo conversor en LEDs blancos de alta potencia.

#### Hipótesis

Sinterizar muestras de PiG con tiempos muy cortos utilizando el nuevo método de fabricación mediante el calentamiento con láser de CO<sub>2</sub> permitiría tener una menor pérdida en las propiedades iniciales del fósforo. Con esto se logrará que el PiG sinterizado presente las propiedades ópticas y radiométricas que permita ser utilizado eficientemente como fósforo conversor en LEDs blancos de alta potencia.

#### **Objetivos** generales

- Desarrollar PiGs con baja pérdida en las propiedades emisivas del fósforo que puedan ser eficientemente utilizados como fósforos conversores en LEDs de alta potencia.
- Obtener fósforos conversores con valores altos de CRI y valores bajos de CCT con el fin de ser usados en LEDs blancos cálidos de alta potencia.

#### **Objetivos particulares**

- Demostrar la viabilidad de la sinterización de PiGs y PiDGs mediante el calentamiento por un láser de CO<sub>2</sub>.
- Sinterizar PiGs mediante el láser de CO<sub>2</sub> con características mejores o similares a las que se obtendrían si se sinterizaran por medio del método convencional.
- Lograr la síntesis de PiDGs con valores altos de CRI y bajos CCT para expandir la aplicación de estos fósforos conversores en LEDs con emisión blanca cálida.

# Capítulo 2

## Marco teórico

Entre los 80's e inicio de los 90's se originaron los LEDs monocromáticos de alta eficiencia con emisión roja, naranja y amarilla y violeta, azul y verde, de Al-InGaP y InGaN, respectivamente. Al poder cubrir todo el espectro electromagnético con estos LEDs monocromáticos se daba inicio a la formación de luz blanca generada por dispositivos LEDs. Específicamente con la llegada del LED azul de InGaN combinado con el fósforo inorgánico YAG:Ce<sup>3+</sup> que tiene una emisión de banda ancha (presentado en una patente japonesa) se visualizó una aproximación prometedora para generar los LEDs blancos [32, 33].

La iluminación de estado sólido enfocada en fuentes de luz LED blanca, está continuamente desarrollándose y mejorando para satisfacer las necesidades del hombre. Con el desarrollo de esta tecnología se han obtenido avances transcendentales en sus propiedades ópticas y radiométricas.

La fotometría estudia la ciencia y la tecnología de cuantificar y medir las propiedades de la luz relacionadas con su brillo percibido por los ojos humanos. Por tanto, se ocupa únicamente de la luz visible, no de la luz infrarroja y ultravioleta, y tiene en cuenta la sensibilidad espectral del ojo humano.

## 2.1. Coordenadas de cromaticidad (CC)

La retina humana está llena de dos tipos de receptores de luz, llamados bastones y conos. Los bastones son las principales responsables de la percepción de la luz y la oscuridad (escala de grises) y los conos perciben principalmente el color. La retina tiene tres tipos de conos. Los picos de las curvas de la respuesta de cada tipo de cono estan a 440 nm (azul), 545 nm (verde) y 580 nm (rojo). De acuerdo con esta teoria (de los tres estímulos) de la percepción del color, este se puede representar mediante tres parámetros, X, Y y Z, que pueden derivarse de las distribuciones de potencia espectral de una fuente de luz [2].

Para el caso esencial de determinar un color (luz reflejada o transmitida por un objeto al ser irradiado por una fuente de luz) se utiliza un diagrama de cromaticidad definido por la comisión internacional de iluminación (CIE, commission internationale de l'eclairage por sus siglas en francés) que tiene como referencia un observador estándar en condiciones normalizadas, diagrama que se muestra en la figura 2.1. En el sistema CIE, los porcentajes relativos de cada uno de los colores primarios (rojo, verde, azul) del color que se quiere determinar se derivan matemáticamente y posteriormente se identifica en el diagrama de cromaticidad. Todos los colores pueden ser identificados en dicho diagrama. Cualquier color en el diagrama de cromaticidad CIE puede considerarse una mezcla de los tres primarios, X, Y yZ. Una de las características de los colores es la adición, debido a esto es posible generar una amplia gama de colores. Particularmente, el punto con coordenadas de cromaticidad (x,y)=(0.333314, 0.333288) se elige como referencia de la luz blanca [34, 35].



Figura 2.1: Diagrama de coordenadas de cromaticidad del sistema CIE

## 2.2. Curva de sensibilidad del ojo humano

En la visión humana el ojo es el receptor de luz (definiendo a la luz como el campo electromagnético dentro del espectro visible) proveniente de alguna fuente de iluminación. La sensibilidad del ojo humano a la luz de una determinada intensidad está relacionada con la longitud de onda (figura 2.2). En condiciones de luz de día el ojo humano con visión normal promedio es más sensible a la longitud de onda de 555 nm, por tanto la luz con emisión verde centrada en esta longitud de onda es percibida con una alta intensidad en comparación con la luz emitida en otras longitudes de onda.



Figura 2.2: Curva de la sensibilidad luminosa espectral del observador fotométrico estándar definido por la CIE.

La función de sensibilidad espectral del ojo humano promedio en condiciones de luz de día (visión fotópica) está definida por la función de eficiencia luminosa espectral CIE, por convención, esta función de sensibilidad se normaliza. Por ejemplo, la sensibilidad fotópica del ojo humano a una fuente de luz monocromática a 490 nm asciende a 20%, mientras que la sensibilidad para una fuente de luz a 555 nm asciende al 100%. Esto implica que cuando una fuente de luz monocromática a 490 nm emite cinco veces más potencia que una fuente idéntica de luz monocromática a 555 nm, ambas fuentes producen la impresión de la mismo intensidad o brillo para el ojo humano. Por todo esto se puede inferir con qué longitud de onda conviene iluminar para lograr altos valores de eficacia luminosa.

## 2.3. Temperatura correlacionada de color (CCT)

La temperatura de color de una fuente de luz se define comparando su color dentro del espectro luminoso con el de la luz que emitiría un cuerpo negro calentado a una temperatura determinada. Es decir, si se calienta un cuerpo negro a 5500 K, este emitirá una luz blanca similar a la luz de día al medio día. La CCT es la temperatura de un cuerpo negro cuyo color es parecido al de la fuente de luz [36]. Las fuentes de luz blanca toman como referencia la luz del día. El cuerpo negro es una fuente de luz teórica, su espectro de emisión depende del tipo de radiación que incide sobre ella, por lo cual, su color solo dependerá de la temperatura. Todas las fuentes de luz tienen un valor de CCT al cuerpo negro, expresada en K. Dependiendo de la temperatura de color, la fuente de luz puede ser: cálida ( $\leq 3300$  K), neutral (3300 K  $\leq T \leq 5300$  K) o fría (> 5300 K) [36, 37].

La CCT es el parámetro que define un color como la temperatura (K) que debe alcanzar una fuente de cuerpo negro para producir ese color. Para calcular el valor de la CCT, el punto de cromaticidad de la fuente de luz de prueba se puede proyectar en el lugar geométrico del cuerpo negro y, mediante el uso de la ley de Planck se calcula la temperatura [38].

### 2.4. Índice de reproducción cromática (CRI)

El CRI es la capacidad de una fuente de luz, con su CCT característica, para reproducir los mismos colores de objetos bajo una fuente de luz de referencia de la misma CCT. El CRI es calculado usando como referencia el promedio de ocho muestras en el espacio de color del CIE 1995 cuando se ilumina con una fuente de luz, llamando a este promedio  $R_a$ . Estas ocho muestras estan comprendidas desde  $R_1$  hasta  $R_8$  de la figura 2.3 [36, 37].

Las muestras desde la  $R_9$  a la  $R_{15}$  son seis colores que fueron adicionadas para obtener colores más saturados. De esos seis colores de muestra adicionales, el más importante para la iluminación es la  $R_9$  relacionada con la emisión roja. Un valor de CRI de  $R_9$  de 95 o mayor se considera como un alto.

El CRI es una medida cuantitativa de la capacidad que tiene una fuente para reproducir fielmente los colores de varios objetos en comparación con una fuente de luz de referencia ideal o natural con el mismo CCT [38].



Figura 2.3: Referencias para calcular el CRI en el espacio de color del CIE.

Para una fuente de iluminación, se considera un valor muy alto de CRI si es mayor o igual a 90, uno alto si está por encima de los 80 y una fuente con un valor de CRI deficiente se encuentra por debajo de 60 [37].

### 2.5. Eficacia luminosa (EL)

La EL de una fuente de luz se define como la relación que existe entre el flujo total (lúmenes) y la potencia eléctrica total (Watts), sus unidades son lm/W [39]. La EL de una fuente de iluminación de estado sólido conformado por un chip LED de InGaN y fósforo amarillo o verde, puede estar directamente relacionada con la CCT, esto debido a que a temperaturas de color altas se tiene mayor presencia de la emisión del chip azul, lo que indica que casi no existe absorción-emisión del fósforo amarillo, y debido que el fósforo no es 100 % eficiente indica a su vez que tampoco hay pérdidas por absorción del fósforo, por lo que se puede encontrar un mayor flujo luminoso en fuentes de luz LED frías.

Una distribución homogénea de color es necesaria para obtener una fuente de luz blanca de calidad, por lo que obtener un alto CRI, alta EL o una distribución homogénea de color no siempre es posible y representa un problema en el área de iluminación de estado sólido.

### 2.6. Fósforo contenido en vidrio (PiG)

El estudio de la transferencia de calor busca predecir la transferencia de energía que puede tener lugar en un cuerpo o entre cuerpos como resultado de la diferencia de temperatura. La transferencia de calor es un fenómeno natural, que aparece en casi todos los campos de la ingeniería. El diseño de gestión térmica basado en la teoría de la transferencia de calor es el cuello de botella de muchas aplicaciones tecnológicas, y el LED es una de ellas [40].

Para evitar el problema del envejecimiento de la silicona que contiene al fósforo en los LEDs blancos de alta potencia debido a la transferencia de calor del chip LED hacia ésta, se propone utilizar como fósforo conversor materiales de PiG. Ya que este tipo de materiales es una mezcla de vidrio en polvo y fósforo en polvo y por esto tiene una conductividad térmica mas alta en comparación con la de la silicona.

S. C. Allen *et al.* por primera vez propusieron utilizar un vidrio como medio dispersor del fósforo. Reportaron que usar matrices vítreas como soporte del fósforo promueven una mejor estabilidad térmica luminiscente pero con una eficacia luminosa baja. De igual manera discuten que se debe tener índices de refracción entre el fósforo y el vidrio similares para disminuir así la dispersión dentro del material [41]. Este fue el parteaguas para utilizar estos materiales de PiG como fósforo conversor en iluminación LED.

El método convencional para la sinterización de PiGs se muestra en la figura 2.4, en el que involucra la síntesis de un vidrio, el cual posteriormente es molido para obtener polvo de vidrio. Dicho polvo es mezclado con el polvo de uno o más fósforos. Posteriormente se realizan pastillas con esta mezcla y se someten a una temperatura que permita la fundición del vidrio y que este tenga la menor interacción posible con el fósforo. Aquí la composición vítrea juega un papel muy importante, ya que si tiene un punto de fusión muy alto o si requiere tiempos muy largos de sinterizado el fósforo tendería a perder sus propiedades emisivas. Una alternativa para evitar la degradación del fósforo es utilizar un método de fabricación que requiera tiempos cortos de sinterizado. En este capítulo se hablará de este nuevo método de sinterizado.



Figura 2.4: Metodología del método convencional de sinterización de PiGs.

### 2.7. Fabricación de vidrios

Los vidrios son materiales amorfos que se caracterizan por su transparencia en la región visible del espectro electromagnético. Durante la fabricación de vidrios el enfriamiento debe ser rápido, para evitar que las moléculas de este se acomoden en estructuras homogéneas y periódicas (para evitar que dé como resultado un cristal).

Para la sinterización de vidrios se tienen compuestos o materias primas que los conforman y ayudan a diseñarlos con las propiedades que se requieran, estos se clasifican en tres tipos: formador de red que es el compuesto que por sí solo puede formar un vidrio, el modificador de red que es agregado a la composición vítrea para
cambiar las propiedades físicas de la estructura del vidrio, y los intermediadores de red que son compuestos que por sí solos no pueden formar un vidrio, pero pueden incorporarse a la red vítrea para obtener propiedades especiales como tener una resistencia mayor a la temperatura. Alguno de los compuestos que pertenecen a cada uno de estos grupos se presentan enseguida:

- 1. Formadores: Dentro de este grupo se encuentran óxidos como SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Intermediadores: Dentro de este grupo se encuentran Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Modificadores: Dentro de este grupo se encuentran ZnO, MgO, NaF, Na<sub>2</sub>O, BaO, PbO.

Al elegir una composición vítrea adecuada que permita sinterizar PiG en tiempo cortos, conllevaría a una disminución en el porcentaje de pérdidas de las propiedades iniciales del fósforo utilizado.

# 2.8. Láser de $CO_2$

Además de la elección de una correcta composición vítrea, el método de sinterizado tiene un gran impacto sobre las propiedades del PiG, pues de éste también depende el tiempo que estará sometido el PiG a altas temperaturas en su sinterizado. Emplear un láser de  $CO_2$  de alta potencia para irradiar la muestra a sinterizar, permitiría fundir el vidrio en tiempos realmente cortos, favoreciendo que el fósforo permanezca con sus propiedades emisivas.

Para el funcionamiento de un láser de  $CO_2$  se introduce una corriente eléctrica excitando las moléculas de nitrógeno a un estado vibratorio. Debido a que estas moléculas están compuestas unicamente de nitrógeno conservará esta energía vibratoria por largos periodos. Posteriormente las moléculas de nitrógeno vibrantes excitan las moléculas de dióxido de carbono, hasta el punto de que el medio activo se convierte en un amplificador de la energía bombeada.

A medida que las moléculas de nitrógeno entran en contacto con átomos de helio frío, se van poco a poco desexcitando y transfieren la energía al helio en forma de calor. Los átomos de helio caliente deben enfriarse para mantener una inversión de población.

En esta tesis se demuestra la viabilidad de utilizar un láser de  $CO_2$  como método de síntesis de muestras de PiG. Además se analizan las propiedades radiometricas que alcanzan las muestras sinterizadas mediante este método.

# Capítulo 3

# PiGs sinterizados mediante un láser de $CO_2$

La elección de una buena composición vítrea ayuda a reducir tanto el tiempo de síntesis como la temperatura de sinterizado del PiG, lo que contribuye a disminuir el porcentaje de las pérdidas de las propiedades iniciales del fósforo. De la misma manera que la adecuada elección de la composición vítrea, el método de síntesis debe seleccionarse cuidadosamente tomando en cuenta que deben involucrarse tiempos de sinterizado cortos. Ya que tanto el tiempo como la temperatura de síntesis impactan en las propiedades del fósforo del PiG.

Esto ha sido reportado anteriormente por Zhang *et al.* quienes fabricaron un PiG con fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> y encontraron que cuando la temperatura de sinterización aumentaba desde 630°C hasta 690°C el rendimiento cuántico del fósforo disminuía, reduciéndose en un 50 % el valor inicial [42]. De igual forma, Zhu *et al.* reportaron la síntesis de un PiG con fósforo CASN:Eu<sup>2+</sup>, donde al aumentar la temperatura de sinterizado desde 620°C hasta 680°C la eficiencia cuántica externa se veía afectada, disminuyendo desde un 50 % hasta un 38 % [43]. La pérdida o degradación de las propiedades del fósforo en cada uno de los trabajos mencionados previamente indican una fuerte dependencia de la temperatura de sinterizado con la pérdida de las propiedades emisivas del fósforo. Por esta razón la composición vítrea debe ser diseñada de tal manera que requiera una temperatura de fusión baja. Para lograr esto la correcta elección del formador de red, modificador de red e intermediador son la clave.

Una alternativa para disminuir el porcentaje de pérdidas de las propiedades iniciales del fósforo es mediante una capa de SiO<sub>2</sub> colocada alrededor de las partículas del fósforo con el cual sería sinterizado el PiG. Esto fue reportado por Xu *et al.*, ellos sinterizan un PiG con fósforo Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> (LuAG:Ce<sup>3+</sup>) que es recubierto por una capa de SiO<sub>2</sub>. Lo que les permitió disminuir la interacción entre las partículas del fósforo y las del vidrio, alcanzando solo una reducción del 26 % en el rendimiento cuántico, incluso a una temperatura de 700°C. Este material del tipo núcleo (fósforo) - capa (SiO<sub>2</sub>) para sinterizar PiGs muestra un rendimiento superior a que si se tiene solamente el fósforo sin la capa o recubrimiento [44]. Desafortunadamente esta aproximación requiere de una inversión adicional de tiempo y costos para la producción de este tipo de PiGs.

Además, no solo está reportado que la temperatura de sinterización afecta a la pérdida de las propiedades iniciales del fósforo, sino que también el tiempo de sinterizado del PiG, siendo este parámetro el que presenta una influencia mayor sobre la pérdida de las propiedades del fósforo. Zhu *et al.* sinterizaronn muestras de PiG con fósforo  $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Eu^{2+}$  ( $\beta$ -Sialon: $Eu^{2+}$ ) en las que observaron que la intensidad de luminiscencia disminuye solo un 5.8% con el aumento de la temperatura de sinterizado, sin embargo tuvieron una disminución del 19% de la intensidad luminosa con el aumento del tiempo de sinterizado [45]. De igual manera Herrmann *et al.* reportaron muestras de PiG sinterizadas con fósforos YAG:Ce<sup>3+</sup> y LuAG:Ce<sup>3+</sup> en las cuales no se tienen pérdidas en las propiedades iniciales del fósforo con el aumento de la temperatura de sinterizado, pero cuando el tiempo de sinterizado aumentó de 10 min a 30 min tuvieron pérdidas[46]. Lo que implica que la correcta elección del método de fabricación de los PiGs tiene un mayor impacto en las las propiedades emisivas iniciales del fósforo.

Recientemente, la técnica de fusión por levitación, la cual utiliza un láser de  $CO_2$  ( $\lambda$ =10.6 µm) para fundir a altas temperaturas, se ha utilizado para obtener cerámicas transparentes policristalinas [47–49], lo que es posible lograr ya que este método de síntesis permite alcanzar la temperatura deseada de fabricación de una manera muy rápida además de tener un control en la velocidad de enfriamiento al pasar la muestra desde una temperatura muy alta a la de la temperatura ambiente.

En esta sección del trabajo de investigación se estudió la síntesis de PiGs con vidrio a base de silicato y fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup>. Y se caracterizaron las propiedades luminiscentes, radiométricas y estructurales por difracción de rayos X, y microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy por sus siglas en inglés) y químicas por espectroscopía de dispersión de energía (EDS, energy dispersive spectroscopy por sus siglas en inglés). Corroborando las ventajas que tiene sinterizar PiGs por el calentamiento de un láser de  $CO_2$ . Se presenta el efecto del tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  (30 s, 60 s y 240 s) sobre los valores del CCT, CRI y EL. Para evaluar la efectividad de este método de sinterización fueron comparadas las propiedades adquiridas por un PiG fabricado por medio de un horno eléctrico (1800 s a 700°C) con las de los PiGs fabricados mediante el calentamiento del láser de  $CO_2$ .

Los tiempos cortos utilizados en el láser de  $CO_2$  para la síntesis de los PiGs permitieron obtener valores de EL de 83.5 lm/W y valores de CRI mayores a 70. Propiedades similares a las obtenidas mediante su fabricación a través del método convencional pero con tiempos de sinterizado mucho más cortos. Evidenciando que las muestras de PiG, obtenidas mediante calentamiento por láser de  $CO_2$ , pueden utilizarse como convertidor de fósforo en LEDs blancos de alta potencia.

# 3.1. Síntesis y caracterización de los PiGs

## 3.1.1. Preparación del vidrio

Primeramente, se sinterizaron tres vidrios diferentes para encontrar la composición vítrea más adecuada para la síntesis de los PiGs. Estos vidrios fueron sinterizados mediante el método de enfriamiento por fusión con la composición SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO. Los precursores iniciales utilizados fueron óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), todos de la empresa Alfa Aesar. Las tres diferentes composiciones vítreas son: 73.8SiO<sub>2</sub>-15.5Na<sub>2</sub>O-10.7CaO, 60SiO<sub>2</sub>-13.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15.5Na<sub>2</sub>O-10.7CaO y 50SiO<sub>2</sub>-23.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15.5Na<sub>2</sub>O-10.7CaO. Las cantidades estequiométricas de cada una de las composiciones vítreas fueron bien mezcladas y fundidas en un crisol de platino a 1300°C durante 1.5 h en un horno eléctrico PID (ST-1700-666; Sentro Tech Corp.). Posteriormente los vidrios fueron molidos en un molino planetario (MSK-SFM-1; MTI Corporation) durante 40 min a 30 rpm, con la finalidad de obtener polvo fino de vidrio.

## 3.1.2. Preparación de las muestras de PiG

Después, se sinterizaron los PiGs mezclando el polvo de vidrio y el fósforo comercial en polvo YAG:Ce<sup>3+</sup> (HTY550 PhosphorTech Corp.). Las diferentes razones en peso (wt %) utilizadas entre el polvo de vidrio y de fósforo comercial fueron 5-95 wt %, 10-90 wt % y15-85 wt %. Todas estas diferentes razones entre el porcentaje del vidrio y del fósforo fueron ralizadas con el principal propósito de obtener la que arrojara los mejores resultados para su aplicación en iluminación de estado sólido. Cada uno de los PiGs fue fabricado con 0.5 g de estas mezclas y se realizaron pastillas de 10 mm de diámetro con una presión uniaxial de 6 MPa. Para ser sinterizadas las muestras de PiG mediante el calentamiento por láser de  $CO_2$  cada una de estas fue colocada a una distancia de 171 cm desde la salida del láser de  $CO_2$  (GN202-ME; MPB Technologies inc.) y expuestas al haz de láser a una potencia óptica de operación de 12 W. Los tiempos de exposición utilizados para la síntesis de los PiGs fueron 30, 60 y 240 s, llamando a estas muestras L30, L60 y L240, respectivamente. El perfil de sinterización de las muestras PiGs se muestra en la figura 3.1. Este perfil se obtuvo con el fin de evaluar el efecto de dicho parámetro sobre las propiedades ópticas de los PiG. La configuración experimental para la fabricación mediante el calentamiento por láser de  $CO_2$  se muestra en la figura 3.2.



Figura 3.1: Perfil de sinterización utilizado para fabricar los PiGs. La línea punteada indica tiempos cortos de exposición al láser de  $CO_2$  (30, 60, y 240 s).



Figura 3.2: Diagrama experimental para la fabricación de las muestras de PiG que comprende tanto el láser de  $CO_2$  como los espejos.

Para evaluar la viabilidad del método de síntesis de PiGs mediante el calentamiento por un láser de  $CO_2$  se compararon con una muestra PiG fabricada mediante el método convencional, llevado a cabo su preparación en un horno eléctrico PID (KSL-1200; MTI Corporation) a 700°C durante 1800 s, esta muestra será llamada F1800. Finalmente, para la caracterización de los PiGs, estos fueron pulidos y adelgazados a un espesor aproximado de 200  $\mu$ m con la finalidad de obtener una mejor transmisión de la luz.

#### 3.1.3. Caracterización de las muestras de PiG

Para un estudio de las fases cristalinas y amorfas de las muestras de PiG se usó la técnica de difracción de rayos X (DRX, D2 Phaser; Bruker) se utilizó para analizar las fases cristalinas y amorfas de las muestras de PiG. Esta es una técnica no destructiva y no requiere una preparación detallada de la muestra. La medición fue realizada enfocando un haz de rayos X sobre cada una de las muestras, que es difractado por la muestra cristalina, siguiendo la ley de Bragg  $\lambda=2d\cdot\sin(\theta)$ ; siendo d la distancia interplanar y  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X. La intensidad del haz dirigido se mide en función del ángulo de difracción (2 $\theta$ ) y de la orientación de la muestra. Un cambio en las posiciones de los picos de rayos X indica un cambio

en el espaciamiento d, causado por un cambio en las constantes de la red cristalina [50]. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando una fuente de radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda$ =1.5406 Å). El patrón de difracción de rayos X se tomó en el rango de 15° a 65°, con incrementos de 0.02° y un tiempo de integración de 0.5 s.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, 7800; JEOL) es una de las técnicas más utilizadas para estudiar la forma y tamaño de las partículas. Esta técnica trabaja con electrones acelerados que bombardean la muestra, se detectan los electrones dispersos o transmitidos. Produce imágenes precisas con una resolución de unos pocos nanómetros y aumentos de hasta 1000000x. La imagen adquirida está formada por los electrones reflejados o emitidos de la superficie de la muestra. La muestra se analiza escaneando la superficie en un patrón de barrido de trama con un haz de electrones, donde la aceleración de los electrones puede ir de 1 keV a 50 keV. Los electrones secundarios provenientes de la superficie de la muestra son los que determinan las características superficiales de la muestra [50, 51]. De igual manera esta técnica permite conocer la distribución de las partículas del fósforo. Además, para conocer la distribución de los elementos de la muestra se realizó un mapeo de espectroscopía de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés, X maxn 80; OXFORD) [52].

Los espectros de transmitancia de los PiGs se midieron con un espectrofotómetro (Cary 5000 UV-Vis-NIR; Agilent) desde 250 a 800 nm. Los espectros de fluorescencia se llevaron a cabo con un fluorómetro conformado por una cámara de medición y dos monocromadores. El monocromador de lectura (SpectraPro-2300i; Action Research) cuenta con tres rejillas de difracción, sensibilizado en un rango espectral desde 200 nm a 2700 nm. El monocromador de excitación(SpectraPro-2300i; Action Research) selecciona la longitud de onda de excitación a través de una lámpara de xenón, con rangos de excitación desde 200 nm a 800 nm[53]. Los espectros de excitación se llevaron a cabo desde 300 a 500 nm y los espectros de emisión desde 400 a 700 nm. Un diagrama del experimento es mostrado en la figura 3.3.



Figura 3.3: Diagrama operacional del fluorómetro.

Los parámetros CRI, CCT, CC y EL se midieron mediante electroluminiscencia con una esfera integradora de 1 m de diámetro (Labsphere Co.) [54], utilizando un LED comercial centrado en 460 nm bajo una corriente de operación de 20 mA como fuente de excitación. Este esquema se presenta en la figura 3.4. La función de la esfera integradora es integrar espacialmente el flujo radiante dentro de un recinto de superficies difusas, además de la ventaja de mostrar características colorimétricas de las fuentes de iluminación.



Figura 3.4: Configuración experimental para las mediciones de electroluminiscencia de las muestras bajo una corriente de operación directa de 20 mA.

# 3.2. Resultados y discusión

Se fabricaron las tres composiciones vítreas mencionadas en la sección 3.1.1 para seleccionar la mejor composición que permitió reducir el tiempo y la temperatura de sinterizado de las muestras de PiG y con esto el porcentaje de las pérdidas del fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup>. Se observó que un aumento en el porcentaje del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> redujo la T<sub>g</sub> de la muestra de PiG, lo que ayudó a reducir el tiempo de exposición del haz del láser de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, experimentalmente también se observó que al tener una concentración superior al 23.8 %molar de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo una viscosidad baja en el vidrio, promoviendo una sedimentación del polvo de fósforo y un oscurecimiento de la muestra, lo que comprometería las propiedades radiométricas del material. En ese sentido, la composición de vidrio 50SiO<sub>2</sub>-23.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15.5Na<sub>2</sub>O-10.7CaO cumplió con el requisito de viscosidad adecuada y baja T<sub>g</sub>.

Es importante mencionar que la transición vítrea de un material amorfo es el cambio que existe entre el estado vítreo y el estado sobreenfriado, refiriéndose entonces a la temperatura a la cual los vidrios empiezan a ablandarse y fluir; la  $T_g$  es la temperatura (característica de cada sistema) a la cual ocurre esto. Por

debajo de la  $T_g$  el material es un sólido rígido amorfo (vidrio) [55].

Por otro lado, para encontrar la razón ideal entre el porcentaje en peso del polvo de vidrio y del fósforo comercial YAG: $Ce^{3+}$  y obtener PiGs con las mejores propiedades ópticas y luminiscentes, se probaron tres diferentes razones en peso entre el vidrio y el fósforo: 95-5 wt %, 90-10 wt % y 85-15 wt %. Se observó una influencia entre las razones utilizadas en la apariencia de las muestras, presentando un color grisáceo después de la irradiación con el láser de  $CO_2$  para concentraciones de 5 wt % del fósforo YAG: $Ce^{3+}$  y se vuelve translúcido para 10 y 15 wt % del fósforo YAG: $Ce^{3+}$ . Por esta razón, se eligió la concentración de 15 wt % ya que además de presentar una buena transparencia en la muestra de PiG presenta una mayor dureza. Esta influencia de la concentración de fósforo YAG: $Ce^{3+}$  sobre la transparencia de las muestras de PiG puede observarse en la figura 3.5, antes y después de su adelgazamiento.



Figura 3.5: Fotografía de las muestras de PiG de diferentes concentraciones en peso del fósforo comercial YAG: $Ce^{3+}$ 

Otro de los parámetros importantes en la fabricación de PiGs mediante el calentamiento por un láser de  $CO_2$  es la distancia entre la salida del láser hasta la posición donde se coloca la muestra a sinterizar. Esto se debe a que el haz del láser de  $CO_2$  presenta una divergencia con una intensidad de sección transversal

Gaussiana, lo que conlleva que a la salida del láser se tenga un diámetro pequeño del haz y una densidad de potencia alta, mientras que al ir alejándose de la salida del láser el haz se expande, obteniéndose un diámetro mayor y una densidad de potencia menor. Por tanto, con el fin de tener una buena relación del tamaño del diámetro con la profundidad de penetración del haz del láser y que además permita sinterizar PiGs en tiempos realmente cortos la distancia optima encontrada fue de 171 cm.

Teniendo en cuenta lo expuesto en el párrafo anterior se sinterizaron los PiGs con razones de porcentaje en peso entre el polvo de vidrio a base de  $SiO_2$  y el fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup> de 85-15 wt %, a una distancia entre la salida del láser hasta la muestra de 171 cm.

## 3.2.1. Análisis estructural, morfológico y químico

Para investigar lo que se refiere al efecto del método de síntesis sobre la estructura cristalina de los PiGs, se utilizaron las muestras F1800 y L60 fabricadas en el horno eléctrico y con el láser de CO<sub>2</sub>, respectivamente. En la figura 3.6 se presentan los difractogramas de rayos X de estas muestras, así como la tarjeta 00-033-0040 que corresponde al archivo de difracción de polvo de la fase cristalina  $Y_3Al_5O_{12}$ . En dicha figura se observa que todos los picos de difracción indexados coincidieron con la fase cristalina correspondiente al archivo de difracción de la tarjeta 00-033-0040. En particular se puede observar que la intensidad de los picos de difracción de rayos X del fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> en los picos indexados en la muestra L60 presenta un decremento. Este hecho puede estar asociado a un porcentaje de pérdida de las propiedades del fósforo que se generan por una alta temperatura de sinterizado, lo cual ha sido informado con anterioridad por Li-Yin Chen et al. [56]. Por otro lado en el PiG F1800 se presentan un par de picos en los ángulo 28.73° y 47.66° que no coinciden con los de la tarjeta 00-033-0040, estos picos no se lograron indexar con alguna fase cristalina. Se requiere de más pruebas para tratar de identificar estos

picos.



Figura 3.6: Patrón de difracción de rayos X de las muestras F1800 y L60, así como el archivo de difracción de polvo 00-033-044 correspondiente a la fase cristalina  $Y_3Al_5O_{12}$ .

Del mismo modo para analizar el efecto del método de sinterización sobre el comportamiento de los elementos que conforman al vidrio y al fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> en los PiGs se obtuvieron las imágenes SEM y la distribución de los elementos mediante el mapeo EDS (figura 3.7). La figura 3.7(a) y figura 3.7(b) muestran las imágenes SEM del fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup> y de la distribución de los elementos que lo conforman, Y y Al, respectivamente, donde se observa una distribución homogénea de estos elementos. Siguiendo con este análisis la figura 3.7(c), figura 3.7(d), y figura 3.7(e) representan las imágenes SEM y EDS del PiG fabricado a través del horno eléctrico, F1800, siendo la imagen SEM la presentada en la figura 3.7(c), mientras que la distribución de los elementos del fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup> es la mostrada en la figura 3.7(d). Asimismo, la distribución de los elementos que conforman al vidrio (Si, B, Na y Ca) se presentan la figura 3.7(e). En particular en

la figura 3.7(d) se observa una distribución homogénea de los elementos del fósforo, mientras que en la figura 3.7(e) se observa una interacción entre los elementos que componen el vidrio y los que componen al fósforo. Especialmente, el elemento B muestra una fuerte tendencia a aglomerarse en las partículas del fósforo, lo que puede deberse a que las unidades  $(AlO_4)^-$  podrian estar parcialmente sustituidas por  $(BO_4)^-$  ya que el radio iónico de los iones  $B^{3+}$  es 0.11 Å y  $Al^{3+}$  es 0.39 Å para la coordinación tetraédrica. Asimismo, para la muestra L60 fabricada mediante el calentamiento por láser de  $CO_2$ , en la figura 3.7(f) se presenta la imagen SEM del PiG, mientras que el mapeo EDS se muestra en las figura 3.7(g) y figura 3.7(h). Particularmente en la figura 3.7(g) se pueden observar una distribución de los elementos que conforman al fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> dentro de la partícula del fósforo. Sin embargo, una interacción significativa entre las partículas del polvo de vidrio y de las del fósforo YAG: $Ce^{3+}$  se observa en la figura 3.7(h). Es claro que el elemento B presenta una interdifusión mayor con el fósforo en el PiG L60 en comparación con el PiG F1800, lo que puede deberse a una temperatura de sinterización más alta, alcanzada por el láser de CO<sub>2</sub>, como se presenta en la investigación realizada por Chen et al. [57].



Figura 3.7: Imagen SEM (a) y mapeo EDS (b) del polvo de fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup>.
Imagen SEM, (c) mapeo EDS de los elementos del fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> y (d)
mapeo EDS de los elementos del vidrio (e) de la muestra F1800. Imagen SEM, (f)
mapeo EDS de los elementos del fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> y (g) mapeo EDS de los elementos del vidrio (h) de la muestra L60.

# 3.2.2. Propiedades ópticas; transmitancia y fotoluminiscencia

Los espectros de transmitancia fueron obtenidos de las muestras de PiG L30, L60, L240 para evaluar el efecto del tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  sobre el porcentaje de transmitancia. De igual manera el espectro de la muestra PiG F1800 fue obtenido para conocer el comportamiento del método de fabricación sobre este porcentaje. La figura 3.8 presenta los espectros de transmitancia en el rango de longitudes de onda desde 250 nm a 800 nm. En esta figura se observa que a 540 nm (longitud de onda a la cual se encuentra centrada el espectro de emisión del fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup>) todas las muestras presentan valores de transmitancia bajos, siendo 11.83, 11.7, 7.6 y 2.93 % para las muestras de PiG L30, L60, L240 y F1800, respectivamente. Además, la banda de absorción bien conocida debida a la transición  $4f \longrightarrow 5d$  del Ce<sup>3+</sup>, que se encuentra centrada en alrededor de 460 nm, se observa presente en todas las muestras.



Figura 3.8: Espectros de transmitancia de las muestras de PiG L30, L60, L240 y F1800.

La figura 3.9 presenta los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) y excitación de fotoluminiscencia (PLE, por sus siglas en inglés) de las muestras L60, F1800 y del fósforo comercial en polvo YAG:Ce<sup>3+</sup>. Estos espectros se presentan normalizados, en donde puede observarse que todos los espectros de PL presentan una emisión de banda ancha con un pico máximo de emisión centrado en 540 nm, que corresponde a la transición  $5d \rightarrow 4f$ . Además, en los espectros PLE de ambas muestras de PiG se observa una razón de intensidad mayor entre las transiciones  ${}^{2}F_{\frac{7}{2}} \rightarrow 5d^{1}$  y  ${}^{2}F_{\frac{5}{2}} \rightarrow 5d^{2}$  correspondientes a las longitudes de onda en 460 nm y 342 nm, respectivamente, en comparación con el del fósforo comercial en polvo YAG:Ce<sup>3+</sup> donde esta razón de intensidad es menor, lo cual se atribuye a la absorción del vidrio en longitudes de onda ultravioleta cortas.



Figura 3.9: Espectros normalizados de PL y PLE de las muestras de PiG F1800 y L60 así como los del fósforo comercial en polvo YAG: $Ce^{3+}$ .

## 3.2.3. Prueba de concepto

Para la prueba de concepto se obtuvieron los espectros de electroluminiscencia del sistema LED-PiG, los cuales se llevaron a cabo colocando las muestras PiG sobre un LED azul con longitud de onda centrad en 460 nm bajo una corriente de operación de 20 mA. Al estar el LED azul en funcionamiento parte de su emisión es absorbida por el fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> en el PiG produciendo una emisión de conversión descendente amarilla. Además, parte de los fotones provenientes del LED azul son transmitidos a través del PiG. La combinación de ambas emisiones, azul y amarilla, conduce a una emisión blanca fria [28]. Los espectros de electroluminiscencia del sistema LED-PiG en función del tiempo de exposición de las muestras de PiG, L30, L60 y L240, fabricadas por el láser de CO<sub>2</sub> y de la muestra PiG, F1800, fabricado mediante el método convencional por horno eléctrico se muestran en la figura 3.10, en la cual se puede observar que, al aumentar el tiempo de exposición del láser de  $CO_2$ , la cantidad de fotones transmitidos provenientes del LED azul disminuye, mientras que la cantidad de fotones que provienen del fósforo  $YAG:Ce^{3+}$  son similares para todas las muestras. En contraste, en el PiG fabricado con el horno eléctrico, F1800, la cantidad de fotones transmitidos provenientes del fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> es mayor, lo que puede atribuirse a un menor deterioro del PiG.



Figura 3.10: Espectros de electroluminiscencia del sistema LED-PiG, de las muestras fabricados a través del láser de CO<sub>2</sub> y del horno eléctrico.

En la tabla 3.1 se muestran los parámetros radiométricos obtenidos como el CCT, CRI, CC y la EL de las tres muestras de PiG sinterizadas mediante el calentamiento por láser de  $CO_2$  y la sinterizada mediante el horno eléctrico. En esta caracterización la máxima EL obtenida fue de 86.5 lm/W para el PiG F1800, mientras que se observa una disminución de la EL desde 82.7, 83.5 hasta 79.7 lm/W para los PiGs L30, L60 y L240, respectivamente. La reducción de la EL en los PiGs fabricados por láser de  $CO_2$  indica una conversión más débil de los fotones provenientes de la fuente de excitación del LED azul a la amarilla debida al fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup>, lo cual se atribuye a una mayor pérdida en las propiedades emisivas iniciales del fósforo causada por el calentamiento prolongado del láser de  $CO_2$  sobre la muestra. El análisis detallado del efecto de ambos métodos de fabricación en las EL obtenidas no presentan una diferencia significativa, ya que tan solo existe una disminución en la EL del 3.4%, siendo esto un pago modesto en comparación con la ganancia sobresaliente que se obtiene con los tiempos realmente cortos de sinterización de los PiGs al sinterizarse mediante el láser de  $CO_2$ .

En la tabla 3.1 también se muestra el efecto del método de sinterización y del tiempo de exposición sobre los valores del CRI y CCT. Estos revelan que los valores más altos de CRI alcanzados son los obtenidos en los PiGs fabricados mediante el calentamiento por el láser de  $CO_2$ , alcanzando valores desde 70.54 a 71.73 a medida que aumenta el tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  desde 30 a 240 s, respectivamente. Además, el PiG sinterizado por el horno eléctrico, F1800, proporciona una CCT de 6800 K, mientras que los valores de CCT obtenidos en los PiGs fabricados mediante el calentamiento con el láser de  $CO_2$ , L30, L60 y L240, muestran disminución desde 11208 a 9361 K conforme el tiempo de exposición aumenta desde 30 s hasta 240 s, respectivamente, observándose además que la CCT está fuertemente relacionada con el método utilizado para la fabricación de los PiGs, así como el tiempo de exposición utilizado en el láser de  $CO_2$ .

Método de fabricación (PiG)	Tiempo de fabricación (s)	CCT (K)	CRI	$\begin{array}{c} \mathrm{CC} \ (\mathrm{x},\mathrm{y}) \end{array}$	EL (lm/W)
Horno eléctrico (F1800)	1800	6803	70.34	(0.3090, 0.3192)	86.5
$\begin{array}{c} \text{Láser de CO}_2\\ (\text{L30}) \end{array}$	30	11208	70.54	(0.2748, 0.2813)	82.7
$\begin{array}{c} \text{Láser de CO}_2\\ \text{(L60)} \end{array}$	60	9908	71.53	(0.2811,0.2889)	83.5
$\begin{array}{c} \text{Láser de CO}_2\\ (\text{L240}) \end{array}$	240	9361	71.73	(0.2845, 0.2928)	79.7

Tabla 3.1: Propiedades radiométricas del sistema LED-PiG, de las muestras sinterizadas con los dos métodos y a los diferentes tiempos de exposición.

En la figura 3.11 se presentan las CC de los PiGs, que fueron mostradas en la tabla 3.1, representadas en el diagrama CIE. La muestra F1800 tiene las coordenadas (x,y)=(0.309,0.319) siendo los valores más cercanos al "blanco puro" donde (x,y)=(0.333,0.333). Las CC de los PiGs fabricados con el láser de CO<sub>2</sub> se localizan en la región más hacia el azul, estos tienen una emision de color más frío que el PiG F1800, sin embargo la emisión de este PiG sigue siendo un blanco frio.



Figura 3.11: Comportamiento de las CC de las muestras PiGs fabricadas por métodos diferentes de síntesis y a diferentes tiempos de exposición.

# 3.3. Conclusiones

Se comprobó la viabilidad de sinterizar PiGs mediante el calentamiento por un láser de  $CO_2$ . Este método de sinterización permitió obtener PiGs en tiempos de exposición tan cortos como de 30 s, lo que es una gran ventaja para las empresas donde el costo y el tiempo de producción son esenciales para un funcionamiento adecuado. El tiempo que senecesitó con este método llegó a ser hasta dos órdenes de magnitud menor que los utilizados en el horno eléctrico, llegando a ser esta diferencia de 60 veces menor entre las muestras L30 y F1800. El PiG que mostró las mejores propiedes de iluminación fue la sinterizada a 60 s.

Se obtuvo que al ir aumentando el tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  el valor de la CCT disminuye desde 11208 K hasta 9361 K. Tienendo emision del sistme LED-PiG un "blanco frio".

La caracterizacion de iluminación de los PiGs sinterizados mediante el láser de  $CO_2$  mostró valores altos en la EL, mayores a 80 lm/W y valores de CRI mayores a 70.

La caracterización obtenida de los PiGs muestra excelentes propiedades de iluminación, lo que implica que pueden utilizarse como fósforos conversores en LEDs blancos de alta potencia.

# Capítulo 4

# Mejora del valor de CRI en PiGs

En el mismo sentido, se propone utilizar PiGs para alcanzar valores altos de CRI y poder ser aplicados eficientemente como fósforos conversores en LEDs blancos cálidos de alta potencia. Usar este tipo de materiales es con el mismo fin de aprovechar la alta conductividad térmica del vidrio y así evitar el gran problema del amarillamiento de la resina orgánica que contiene las partículas del fósforo [17, 24, 25].

Particularmente los vidrios a base de TeO<sub>2</sub> han demostrado ser excelentes candidatos para la sinterización de PiGs debido a sus excelentes propiedades como: su durabilidad química, su excelente solubilidad de iones de tierras raras, su bajo coeficiente de corrosión y sus excelentes propiedades ópticas [58–60]. Además, como tienen una baja T<sub>g</sub> permiten sinterizar PiGs con alta transmitancia [60, 61]. Algunos autores proponen la síntesis de PiGs con vidrios a base de TeO<sub>2</sub> mediante el método de co-sinterización de baja temperatura de un solo paso, donde los precursores del vidrio son mezclados junto con el fósforo y posteriormente son fundidos durante períodos de entre 20 y 30 min [61–63].

A pesar de los buenos resultados que se han obtenido al utilizar un vidrio a base  $TeO_2$ , los tiempos de sinterización requeridos en la síntesis sigue siendo lo suficientemente largo como para evitar o minimizar la interacción entre el vidrio y el fósforo, lo que conllevaría a una degradación de las propiedades emisivas del fósforo. Por este motivo, el método de calentamiento por láser de  $CO_2$  resuelve el problema de tiempo prolongados, siendo un proceso de sinterización ideal para minimizar dicha degradación ya que requiere tiempos muy cortos de síntesis [64].

Por otra parte, para obtener un valor alto de CRI y un valor bajo de la CCT sin perder la calidad del dispositivo LED a la configuración dicromática actual (fósforo amarillo y chip InGaN-LED azul) es necesario compensar la deficiencia de la emisión roja mediante la incorporación de un componente fluorescente rojo. De otra manera no es posible [9].

Actualmente el fósforo CaAlSiN<sub>3</sub> dopado con  $Eu^{2+}$  (CASN: $Eu^{2+}$ ) es uno de los fósforos con emisión roja más viable para incorporarlo como componente fluorescente rojo y mejorar el valor del CRI y obtener un LED blanco con un valor bajo de CCT [65]. Sin embargo, existe un inconveniente al mezclar este fósforo  $CASN:Eu^{2+}$  con el fósforo  $YAG:Ce^{3+}$  ya que se presentará una reabsorción de fotones debido a una superposición espectral [66, 67]. Para evitar este inconveniente de la reabsorción de fotones, muchos grupos de investigación han desarrollado nuevas configuraciones o alternativas de muestras de PiG que permiten mejorar el valor del CRI y también obtener LED blanco con bajo valor de la CCT. Lee et al. presentan una configuración novedosa que consta de la sinterización independiente de un PiG verde (con fósforo LuAG:Ce<sup>3+</sup>) y un PiG rojo (con fósforo CASN:Eu<sup>2+</sup>), los cuales son cortados en cuatro partes y reensamblados para formar un nuevo PiG, alcanzando un valor de CRI de 82 y un blanco cálido con un valor de CCT de 3269 K [67]. Por otra parte, Orozco Hinostroza et al. propusieron una configuración diferente para reducir la reabsorción de fotones, ellos colocaron un vidrio dopado con Eu<sup>3+</sup> con emisión roja sobre un PiG sinterizado con el fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup> y de esta manera redujeron la superposición espectral. Con esta configuración, obtuvieron una mejora en los valores de CRI aumentando este valor desde 72 a 82 y con un considerable desplazamiento en los valores de la CCT desde 24933 K hasta 6434 K [68]. También está el trabajo reportado por Zhou *et al.* quienes sinterizaron un PiG con vidrio en polvo dopado con Eu<sup>3+</sup> con emisión roja y fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup>, alcanzando valores de CRI de 84 y 64 con valores de CCT de 25300 K y 4541 K, cuando la concentración del fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> se incrementa de 1 a 5 wt %, respectivamente [69]. Sin embargo, el principal inconveniente de estas alternativas es la débil absorción que tienen los iones de Eu<sup>3+</sup> en la región azul del espectro electromagnético. Si en cambio estuvieran estos iones de Eu<sup>3+</sup> bajo una radiación en el ultravioleta cercano, serían excitados por múltiples transiciones simultáneamente. Se ha demostrado que el excitar bajo una radiación ultravioleta es la mejor manera de disminuir el valor del CCT y mejorar el valor del CRI. Deng *et al.* sinterizaron un PiG con fósforo de Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> dopado con Eu<sup>2+</sup>, obteniendo un valor de la CCT de 3116 K bajo una radiación en el ultravioleta cercano como fuente de excitación, sin embargo el valor del CRI no se informa [70].

Aun cuando son varios los trabajos de investigación en los cuales utilizan el ion de  $Eu^{3+}$  como componente fluorescente rojo en muestras de PiG, la mayoría de estos trabajos presentan un valor de CRI no tan alto y el valor de CCT apenas es aceptable para aplicaciones residenciales [69–71].

En este capítulo se presenta el método de calentamiento por láser de  $CO_2$ (demostrado en el capítulo anterior) para sinterizar fósforos contenidos en vidrios dopados (PiDG, phosphor-in-doped glass por sus siglas en inglés) con Eu<sup>3+</sup> (componente fluorescente rojo). Este método de sinterización permite obtener muestras de PiDG translúcidas que implicarían un verdadero reto para ser sinterizados por métodos convencionales como el de uno y dos pasos reportados en la literatura. Los PiDGs con vidrios a base de TeO<sub>2</sub> dopado con Eu<sup>3+</sup> y el fósforo comercial SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> mantienen la fase vítrea del vidrio y la fase cristalina del fósforo logrado por el enfriamiento rápido que permite el láser de CO<sub>2</sub>. Se estudia el efecto del tiempo de exposición del láser de CO<sub>2</sub> sobre los valores de CRI y CCT para evalúar la factibilidad de emplear estos PiDGs como fósforos conversores en LEDs blancos cálidos de alta potencia para aplicaciones residenciales.

# 4.1. Síntesis y caracterización de los PiDGs

#### 4.1.1. Preparación del vidrio para PiDGs

En primer lugar, se fabricó el vidrio dopado con  $Eu^{3+}$  mediante el método de enfriamiento por fusión con la composición molar 57.2TeO<sub>2</sub>-7.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12.2BaO-16.2Na<sub>2</sub>O-3.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los materiales precursores que se utilizaron fueron óxido de telurio (TeO<sub>2</sub>), ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), carbonato de bario (BaCO<sub>3</sub>), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de europio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Posteriormente las cantidades estequiométricas de la composición molar se mezclaron bien y se fundieron en un crisol de alúmina a 800°C durante 35 min en el horno eléctrico. Después de eso, el vidrio fue molido durante 30 min a 45 rpm en el molino planetario con la finalidad de obtener polvo fino de vidrio.

#### 4.1.2. Preparación de las muestras de PiDG

Para la síntesis de los PiDGs se prepararon pastillas de 12 mm de diámetro con 0.5 g de la mezcla de polvos de vidrio y polvo del fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  (LumiNova/G300 M, Nemoto & Co., Ltd) aplicando una presión uniaxial de 8 MPa. La razón en peso entre los polvos del vidrio y del fósforo utilizado fue de 90-10 wt % y 85-15 wt %. De igual manera que en el capítulo anterior se realizaron un gran número de muestras con diferentes concentraciones entre el vidrio y el fósforo con el fin de encontrar la que generara los mejores resultados radiométricos. Después, una serie de PiDGs fueron sinterizados mediante el uso de calentamiento por láser de CO<sub>2</sub> como se muestra en el esquema de la figura 3.1, con una potencia óptica de 12 W a la salida del láser. Para esta composición vítrea la distancia ideal entre la salida del láser de CO<sub>2</sub> hasta la muestra a sintetizar fue de 213 cm. Los tiempos de exposición utilizados para la síntesis de los PiDGs y para evaluar el efecto de este parámetro sobre propiedades ópticas fueron 10, 15, 30, 45 y 60 s,

llamando a estas muestras L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup> y L60<sup>\*</sup> respectivamente. Una vez irradiadas las muestras de PiDG con el haz del láser de  $CO_2$  se les realizó un recocido a 310°C durante 3 h más 10 h para llegar a temperatura ambiente, con la finalidad de eliminar la tensión interna, ya que en este caso el vidrio es menos estable que el vidrio utilizado en la sección 3.1.1. El perfil de sinterización de estos PiDGs se muestra en la figura 4.1, donde la línea punteada indica tiempos cortos de exposición al láser de  $CO_2$  (10, 15, 30, 45 y 60 s), mientras que la línea cortada indica el tiempo del tratamiento térmico. Finalmente, las muestras fueron preparadas para su caracterización.



Figura 4.1: Perfil de sinterización utilizado para fabricar los PiDGs. La línea punteada indica tiempos cortos de exposición al láser de  $CO_2$  (10, 15, 30, 45 y 60 s), mientras que la línea cortada indica un tiempo prolongado de 13 h.

#### 4.1.3. Caracterización de las muestras de PiDG

De igual manera que los PiGs la estructura cristalina del fósforo, así como la estructura amorfa en el PiDG fueron analizadas mediante patrones de difracción de rayos X, con una fuente de radiación Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$ =1.5406 Å. Estos patrones de

difracción de rayos X se tomaron desde 10° a 60°, con incrementos de 0.016°. Los espectros de excitación fueron adquiridos desde 270 nm hasta 500 nm, y los espectros de emisión desde 450 nm hasta 725 nm registrados con el equipo descrito en el capítulo 3. Para las propiedades radiométricas como CRI y CCT se utilizó como fuente de excitación óptica un LED ultravioleta cercano con longitud de onda centrada en 385 nm, bajo una corriente de operación de 20 mA.

# 4.2. Resultados y discusión

Como se ha discutido en el capítulo anterior, la composición vítrea juega un papel importante en la sinterización de este tipo de materiales y la elección correcta de los compuestos es esencial para lograr las propiedades deseadas. En este caso para la sinterización de los PiDGs se fabricó un vidrio de boro-telurio con la composición molar mencionada en la sección 4.1.1. En esta composición vítrea, el compuesto de  $TeO_2$  es principalmente un formador de vidrio condicional, necesitando de otros óxidos auxiliares como modificadores o intermediadores para que el vidrio pueda formarse. Con cierta cantidad del compuesto  $B_2O_3$  aumentaría la viscosidad del vidrio fundido. Dado que los enlaces vítreos primarios del  $B_2O_3$  se encuentran dentro de un plano, los enlaces de Van der Waals son muy débiles y su estructura trigonal se rompe fácilmente, entonces el  $B_2O_3$  no aumenta la temperatura de fusión de la composición vitrea [72]. Además, el compuesto de BaO actúa como intermediador de red del sistema binario TeO<sub>2</sub>–BaO mejorando la durabilidad química debido a un enlace de red más fuerte. Una alta concentración de BaO mejora la durabilidad química [58]. Por otro lado, el Na<sub>2</sub>O actúa como un modificador de red, rompiendo enlaces en la red creando asi defectos, lo que reduce la conectividad de la masa fundida y mejora la solubilidad de las tierras raras. Este hecho permite introducir una alta concentración de Eu<sup>3+</sup> sin disminuir la luminiscencia por saturación [58]. Por otro lado, la concentración de  $Eu^{3+}$  debe ser apropiada, porque a una concentración elevada tiende a producirse un vidrio con baja durabilidad química. Además, una pequeña cantidad del compuesto de  $Al_2O_3$  mejora la rigidez de la red [60]. Sin embargo, con una concentración superior al 6 mol% del  $Al_2O_3$  se cristalizaría el vidrio. Para optimizar las propiedades de emisión, la concentración de  $Eu^{3+}$  fue de 4 mol% ya que a concentraciones mayores de  $Eu^{3+}$ , también puede llegar a haber una tendencia a cristalizarse.

De igual manera que en el capítulo anterior para corroborar el enorme potencial del método de sinterización por láser de CO<sub>2</sub> sobre el método convencional mediante un horno eléctrico, se trató de sinterizar PiDGs con ambos métodos. En primer lugar, se sintetizaron muestras empleando el horno eléctrico mediante el método de dos etapas como se describe en la referencia [60]. Los PiDGs se fabricaron en un crisol de alúmina en función de la temperatura mezclando uniformemente el polvo de vidrio y el polvo de fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ . La razón por la cual se utilizó el fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  es porque aunque existen muchos fósforos con emisión verde como el nitruro ( $\beta$ -SiAION:Eu<sup>2+</sup>), el fluoruro (Ba<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>) y el óxido (LuAG:Ce<sup>3+</sup>) [65, 73–76], el fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  ha tenido especial atención debido a que el espectro de excitación coincide muy bien con el espectro de excitación de los iones Eu<sup>3+</sup>. Además, se ha demostrado que puede alcanzar una eficacia luminosa de hasta 35.35 lm/W en PiGs sin tener una perdida significativa de las propiedades emisivas del fósforo [77, 78].

En la figura 4.2 se muestran las fotografías de la emisión de la mezcla de los polvos del vidrio y del fósforo a temperatura ambiente (figura 4.2a) y las de las muestras sinterizadas a 585°C, 650°C, 700°C y 750°C durante 15 min (figura 4.2b). Estas fotografías fueron tomadas siendo excitadas con un LED ultravioleta cercano centrado en 385 nm, donde se puede observar una rápida disminución de la emisión cuando la muestra se sinteriza a 585°C. Se observa una disminución continua de la emisión verde con el incremento de la temperatura de sinterizado, lo que indica una pérdida de las propiedades emisoras del fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ . Además, la emisión verde casi desaparece a una temperatura de 650°C y el vidrio no se observa fundido. El vidrio fundido solo se puede obtener a temperaturas mayores a 700°C y

en estos casos no se tiene la emisión verde del fósforo. Si bien la alta temperatura de sinterización permite obtener muestras transparentes, también degrada la emisión del fósforo. Los resultados indican que la sinterización de PiDGs con este método de síntesis funciona solo para algunas composiciones vítreas y para algunos fósforos, que particularmente tengan una alta estabilidad térmica [60].



Figura 4.2: Compositos bajo una excitación de un LED ultravioleta cercano centrado en 385 nm. (a) Mezcla de los polvos del vidrio y fósforo antes de la sinterización, y (b) muestras fabricadas a través de un horno eléctrico en función de las temperaturas de fusión.

Para la sinterización de PiDGs mediante el láser de  $CO_2$ , se pesaron 500 mg de material usando el método descrito en la referencia [64]. En este procedimiento, el vidrio de los PiDGs se vuelven a fundir durante períodos de tiempo muy cortos (segundos). De manera impresionante, se obtuvieron muestras PiDGs transparentes con una baja pérdida de las propiedades emisivas iniciales del fósforo. La transparencia se puede atribuir al rápido enfriamiento de la muestra que implica un aumento rápido en la viscosidad del vidrio fundido, lo que evita la cristalización. Cuanto más rápido se enfríe, mayor será la probabilidad de evitar la cristalización del vidrio. Esto lo podemos ver representado en el diagrama de la figura 4.3. Asimismo, el tiempo de exposición corto, con el que se irradia la muestra, permite que el fósforo no sufra una pérdida significativa de sus propiedades emisoras. Por tanto, se optimizaron los parámetros de este método de sinterización para obtener muestras de PiDG con las mejores propiedades radiométricas.



Figura 4.3: Diagrama de formación del vidrio, temperatura contra tiempo.

Como se mencionó anteriormente para esta composición vítrea y el fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  la distancia ideal desde la salida del láser de  $CO_2$  hasta la muestra a sinterizar fue de 213 cm presentando una buena relación entre el tamaño del diámetro y la profundidad de penetración generada por el haz del láser. Ahora bien, es importante encontrar la mejor relación en peso entre el polvo de vidrio de y el polvo del fósforo. Para esto fueron sinterizadas una serie de PiDGs a un tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  de 30 s con diferentes razones en peso entre el vidrio y el fósforo. En estos PiDGs se observó que las muestras con relaciones entre el vidrio y el fósforo de 95-5 wt %, 90-10 wt % y 85-15 wt % adquieren una apariencia clara. Mientras que las muestras con relaciones entre el fósforo y el vidrio de 20-80 wt %, 30-70 wt % y 40-60 wt % presentaron un aspecto oscurecido. El PiDG fabricado con 15 wt % del fósforo es la que mostró la mejor relación entre su diámetro y espesor, así como en su apariencia no oscurecida, y por tanto este porcentaje en peso del fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  es el elegido para la síntesis de las muestras de PiDG. La apariencia de estos PiDGs se puede ver en la figura 4.4.



Figura 4.4: Fotografía de la apariencia de las muestras de PiDG sinterizadas con un tiempo de exposición de 30 s a diferentes concentraciones en peso del fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ .

Continuando con el análisis de los parámetros de la síntesis para obtener las mejores propiedades en los PiDGs se sigue con la valoración del efecto del tiempo de exposición sobre las propiedades radiométricas de las muestras. Este efecto se puede observar en la figura 4.5a, en la cual se demuestra que al ir aumentando el tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  aumenta el volumen fundido de la muestra de PiDG que puede deberse a un aumento de la temperatura por el tiempo prolongado. De igual manera se presenta un incremento en el diámetro del PiDG desde 4.5 mm a 6.8 mm, agregando además que, mediante este método de fabricación, es posible lograr sinterizar un PiDG completamente translúcido, como se muestra en la figura 4.5b.



Figura 4.5: (a) Efecto del tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  sobre el volumen fundido y el diámetro de los PiDGs. (b) Vista superior de la transparencia alcanzada en el PiDG L60<sup>\*</sup>.

#### 4.2.1. Análisis de la estructura cristalina

Los patrones de DRX se analizaron con el propósito principal de investigar el efecto del tiempo de exposición del láser de  $\rm CO_2$  en la estructura amorfa y cristalina de los PiDG L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup> y L60<sup>\*</sup>. Los patrones de DRX de estas muestras, así como también el archivo de difracción de polvo correspondiente a la fase cristalina del fósforo monoclínico  $SrAl_2O_4$  (00-034-0379), se muestran en la figura 4.6. En este análisis se observa que todas las muestras de PiDG tienen una estructura amorfa muy alta. Esta estructura amorfa obtenida en las muestras es independiente del tiempo de exposición. Además, no se observa la presencia de fases cristalinas adicionales a la de la estructura cristalina propia del fósforo  $SrAl_2O_4$ . Por tanto, no hubo cristalización del vidrio, lo que confirma que la sinterización de PiDG mediante el calentamiento por un láser de CO<sub>2</sub> permite lograr una buena vitrificación debido a la alta temperatura y al rápido enfriamiento que puede alcanzar. En la figura 4.6 puede verse claramente que no se presentan picos de difracción en las muestras L10\* y L15\*, mientras que en los PiDGs L30\*, L45\* y L60\* sí son apreciables los picos de difracción, los cuales coinciden con la tarjeta 00-034-0379. En dichas muestras los picos más notorios obtenidos en los patrones DRX son los que corresponden a los planos [0 2 0], [-2 1 1], [2 2 0], [2 1 1], y [0 3 1]. Siendo estos los picos más intensos de la fase cristalina monoclínica  $SrAl_2O_4$  (00-034-0379). Esto fenómeno se puede atribuir a que al aumentar el tiempo de exposición del láser de CO<sub>2</sub> disminuye la viscosidad del vidrio, provocando una sedimentación del polvo del fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ .



Figura 4.6: Patrones DRX de las muestras L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup> y L60<sup>\*</sup> y del archivo de difracción de polvo correspondiente a la fase cristalina monoclínica  $SrAl_2O_4$  (00-034-0379).

#### 4.2.2. Propiedades luminiscentes

En las figura 4.7 y 4.8 se presentan los espectros normalizados de PLE y PL del vidrio de boro-telurio dopado con Eu<sup>3+</sup> así como los del fósforo comercial SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, respectivamente. En particular la figura 4.7 muestra los espectros PLE y PL del vidrio monitoreado a  $\lambda_{ex}$ =612 nm y  $\lambda_{em}$ =392 nm, respectivamente. El espectro de PLE muestra cinco picos dominantes centrados en 359 nm, 380 nm, 392 nm, 411 nm y 463 nm atribuidos a las transiciones del Eu<sup>3+</sup>  ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_4$ ,  ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5L_7$ ,  ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_3$  y  ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_2$ , respectivamente, siendo entre 350 nm y 420 nm donde se exhibe una excitación continua, donde la transición  ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5L_6$  que corresponde a 392 nm es el pico más intenso de excitación. En particular esta región es de interés para la iluminación de estado sólido, ya que se superpone bien con los espectros de emisión de los LED ultravioleta cercano comerciales, de tal manera que varias de estas transiciones pueden ser excitadas
simultáneamente con una fuente LED ultravioleta cercano, mejorando la absorción en esta región ultravioleta. De igual manera en la figura 4.7 se observa el espectro de PL, donde se muestran las longitudes de onda centradas en 590 nm, 612 nm, 653 nm y 702 nm, atribuidas a las transiciones del Eu<sup>3+</sup>  ${}^{5}D_{0} \longrightarrow {}^{7}F_{1}, {}^{5}D_{0} \longrightarrow {}^{7}F_{2},$  ${}^{5}D_{0} \longrightarrow {}^{7}F_{3} \text{ y } {}^{5}D_{0} \longrightarrow {}^{7}F_{4}$ , respectivamente. En las cuales el pico máximo de emisión es el centrado en 612 nm, siendo ideal para compensar la deficiencia del componente rojo de una fuente de iluminación LED blanco.



Figura 4.7: Espectros normalizados de PLE y PL del vidrio de boro-telurio dopado con Eu<sup>3+</sup> ( $\lambda_{ex}$ =612 nm y  $\lambda_{em}$ =392 nm).

En la figura 4.8 se presenta lo referente al fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ . En el espectro de PLE se puede observar una banda ancha de excitación, la cual está comprendida desde 270 nm hasta 500 nm, con un pico máximo centrado en 380 nm asociado a la transición del  $Eu^{2+} 4f^7 \longrightarrow 4f^65d^1$ . Por tanto, si se excita a esta longitud de onda se obtendria la intensidad de emisión más intensa con pico máximo centrado en 525 nm, con un ancho medio máximo de 82 nm. Se puede agregar también que en el espectro de PL no se presentaron picos de emisión correspondientes a iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , lo cual indica que solo se encuentran presentes iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Además a partir de los resultados de los espectros de PLE de las figuras 4.7 y 4.8, se observa que los espectros de PLE del fósforo  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  y del vidrio dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  coinciden en la región ultravioleta. Aquí también se observa una absorción intensa entre 360 nm y 400 nm, disminuyendo la intensidad sólo en 10 % en estas dos longitudes de onda con respecto al pico máximo de excitación en 380 nm. Este hecho facilita la posibilidad de sintonizar la emisión, seleccionando la longitud de onda de excitación en la región de interés, maximizando la emisión de un ion en particular, ya sea el ion  $\text{Eu}^{2+}$  o bien el ion  $\text{Eu}^{3+}$ .



Figura 4.8: Espectros normalizados de PLE y PL del polvo del fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  ( $\lambda_{ex}=380$  nm y  $\lambda_{em}=525$  nm).

En la figura 4.9 se muestran los espectros de PL normalizados de las muestras L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup> y L60<sup>\*</sup> bajo la excitación de dos LEDs ultravioleta cercano, centrados en 395 y 385 nm. En particular, la figura 4.9a muestra los espectros de PL normalizados de los PiDGs excitados con el LED de 395 nm. A esta irradiación, tanto el fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  como el vidrio dopado con  $Eu^{3+}$  pueden

ser excitados eficientemente. Sin embargo, los PiDGs muestran una coloración de emisión amarillo-rojiza, lo que indica que el vidrio dopado con Eu<sup>3+</sup> presenta una emisión más fuerte que el fósforo comercial SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, como se muestra en las fotografías de la figura 4.10. Esto podría estar asociado con los iones del Eu<sup>3+</sup>, los cuales poseen una sección mucho mayor que la correspondiente a los iones de Eu<sup>2+</sup>. La emisión roja también se ve reforzada por la transferencia de energía de los iones de Eu<sup>2+</sup> al Eu<sup>3+</sup>. En este caso parte de los fotones provenientes del fósforo SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> son absorbidos por la transición  ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$ , (alrededor de 590 nm) proveniente del ion Eu<sup>3+</sup> aumentando así la emisión roja. Además, la longitud de onda de 395 nm corresponde a la máxima longitud de onda de excitación de los iones de Eu<sup>3+</sup>, aumentando aún más la intensidad de la emisión roja.



Figura 4.9: Espectro de PL de los PiDGs L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup> y L60<sup>\*</sup> excitados con un LED centrado en (a) 395 nm, y (b) 385 nm.

Por lo tanto, para reducir la emisión amarillo-rojiza de los PiDGs y conseguir un mejor equilibrio entre la emisión roja y verde, se utilizó como fuente de excitación un LED ultravioleta cercano comercial de 385 nm. Los espectros de PL normalizados de los PiDGs excitados a esta longitud de onda se muestran en la figura 4.9b, donde a 385 nm la energía de excitación para el vidrio de boro-telurio dopado con Eu<sup>3+</sup> disminuye más del 50 % en comparación con la energía de excitación a 395 nm, mientras que se observa una excitación de casi el 100 % para el fósforo SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>. La figura 4.10 muestra la fotografía de la emisión de las muestras de PiDG excitadas con el LED centrado en 385 nm, observando una clara emisión de color amarillento.



Figura 4.10: Fotografías de la emisión de las muestras de PiDG excitadas a 395 y $_{\rm 385~nm.}$ 

Por otro lado, el tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  modifica las relaciones de intensidad entre la emisión verde debida al fósforo y la emisión roja debida al vidrio. Este hecho puede estar asociado a la alta temperatura que puede alcanzar la muestra de PiDG al estar expuesta a un mayor tiempo de exposición del haz del láser de  $CO_2$ , lo que implicaría que el fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  comience a perder sus propiedades emisivas. Tal dependencia indica la importancia de la composición vítrea y el tiempo de exposición del láser de CO<sub>2</sub> para el diseño adecuado del PiDG. En el diagrama de la figura 4.11 se presentan las relaciones de intensidad relativa verde/rojo de las muestras de PiDG cuando son excitadas a 395 nm y 385 nm. Con longitudes de onda se observa una rápida disminución de la razón de intensidad de emisión conforme el tiempo de exposición del láser aumenta. Además, cuando los PiDGs son excitados con 385 nm la intensidad relativa tiende a disminuir en una razón menor comparada con los PiDGs al ser excitados con 395 nm. Esto se puede atribuir al hecho de que la absorción del Eu<sup>3+</sup> aumenta en una mayor medida cuando es excitado con una longitud de onda de 385 nm que cuando es excitado con 395 nm.



Figura 4.11: Cambios entre las razones de las intensidades relativas de la emisión verde y roja en función del tiempo de exposición y de la fuente de excitación.

#### 4.2.3. Prueba de concepto

Como se mencionó en la sección 4.1.3, se midieron las principales propiedades radiométricas para evaluar si los PiDG tienen las características apropiadas para ser utilizadas como fósforo conversor en LEDs blancos cálidos. De igual manera que en el capítulo anterior, las mediciones de estas propiedades de electroluminiscencia se realizaron con una esfera integradora de 1 m de diámetro. Cada una de las muestras de PiDG fueron colocadas sobre un LED con una longitud de onda centrada en 385 nm dentro de la esfera integradora. Al estar en funcionamiento el LED los fotones emitidos por este son parcialmente absorbidos por el PiDG para generar fotones verdes ( $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ ) y rojos ( $Eu^{3+}$ ) mediante un proceso de conversión descendente. La combinación de estas emisiones se muestra en la figura 4.12. Además, se corrobora lo mostrado en la figura 4.11 (al aumentar el tiempo de exposición del láser de  $CO_2$ , la razón entre los fotones verdes y los fotones rojos disminuye). La disminución de la emisión verde y el aumento de la emisión roja permiten la sintonización de las propiedades radiométricas. Los valores obtenidos de las propiedades radiométricas en función tanto del tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  como de la concentración del fósforo comercial se muestran en la tabla 4.1. Ambos parámetros tienen una dependencia directa en la relación entre las emisiones verde y roja y consecuentemente generan variaciones en los valores de CRI y CCT.



Figura 4.12: Espectros de electroluminiscencia del sistema LED-PiDG de las muestras L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup>, y L60<sup>\*</sup> (15 % del fósforo) bajo una excitación de 385 nm.

Para comparar y evaluar el efecto de la concentración del fósforo sobre las propiedades radiométricas, se realizó una serie de PiDGs con 10 wt % del fósforo. En particular los PiDGs con 10 wt % mostraron un valor de CRI máximo de 84, pero este valor tiende a disminuir hasta 67 cuando el tiempo de exposición del láser de CO<sub>2</sub> incrementa, mientras que para los PiDGs con 15 wt % del fósforo el valor mós alto de CRI obtenido fue de 88 y disminuye a 75, razón por la cual los PiDGs más prometedores para su aplicación en iluminación de estado sólido fueron los fabricados con 15 wt % del fósforo.

Particularmente, en los PiDGs con 15 wt % del fósforo la mayoria de los valores obtenidos de CRI fueron de al menos 80. Esto se atribuye al hecho de que a un tiempo de exposición más prolongado del láser de  $CO_2$ , el fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ pierde sus propiedades emisivas iniciales en un porcentaje más alto en comparación con las muestras sinterizadas a tiempos de exposición menores a 60 s. También existe una tendencia en las muestras  $L10^*$ ,  $L15^*$  y  $L30^*$  a aumentar el valor CRI de 80 a 88 a medida que el tiempo de exposición aumenta de 10 a 30 s, respectivamente. Mientras tanto, a tiempos de exposición superiores a 30 s los valores de CRI disminuyen a 86 y 75 para las muestras de PiDG  $L45^*$  y  $L60^*$  respectivamente.

Conjuntamente para ambas concentraciones del fósforo los PiDGs fabricados muestran una tendencia a disminuir el valor de CCT cuando aumenta el tiempo de exposición del láser de CO<sub>2</sub>. Los valores de CCT disminuyen desde 5130 K a 2369 K y desde 7630 K a 3686 K para los PiDGs sinterizados con 10 y 15 wt %, respectivamente. Particularmente, para las muestras de PiDG fabricadas con 15 wt % del fósforo comercial, el valor más bajo medido de CCT se alcanza para la muestra L45<sup>\*</sup>. Estas mismas muestras presentan EL de 5, 5.6, 5, 5 y 4 lm/W para L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup> y L60<sup>\*</sup>, respectivamente, al ser excitadas con 385 nm. Estos valores son bajos en comparación con trabajos preliminares y podrían atribuirse a la baja EL del LED ultravioleta.

$10 { m wt \%}$ de fósforo ${ m SrAl_2O_4:Eu^{2+}}$				$15 { m wt \%}$ de fósforo ${ m SrAl_2O_4:Eu^{2+}}$			
PiDG	CCT (K)	CRI	CC	PiDG	CCT (K)	CRI	CC
L10*	5130	84	(0.3408, 0.3381)	L10*	7630	80	(0.2918, 0.3339)
L15*	4576	79	(0.3536, 0.3337)	L15*	5937	85	(0.3218, 0.3571)
L30*	2948	76	(0.4259, 0.3758)	L30*	4999	88	(0.3466, 0.3652)
L45*	2369	69	(0.4577, 0.3662)	L45*	3686	86	(0.3952, 0.3849)
L60*	3347	67	(0.3713, 0.2894)	L60*	4246	75	(0.3585, 0.3178)

Tabla 4.1: Propiedades radiométricas de los PiDGs fabricados con 10 y 15 wt % del fósforo, medido con un LED ultravioleta centrado en 385 nm.

La figura 4.13 muestra las CC en el diagrama CIE de las muestras PiDG fabricadas con 15 wt % del fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ . Este diagrama de cromaticidad muestra el corrimiento que se presenta al aumentar el tiempo de exposición del láser de CO<sub>2</sub> desde la región azul hasta la región roja. Las muestras L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup> y L45<sup>\*</sup> tienen una tendencia a aumentar las coordenadas (x,y). Sin embargo, la muestra L60 no sigue esta tendencia lo que puede estar asociado a la alta tasa de degradación del fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  debido a la alta temperatura inducida por el láser de CO<sub>2</sub> a ese tiempo de exposición. Particularmente la muestra L30 (valor de CRI más alto) tiene las coordenadas de cromaticidad (x,y)=(0.3466,0.3652) con un valor de CCT de 4999 K. Por otro lado, la muestra L45 (valor de CCT más bajo) tiene las coordenadas de cromaticidad (x,y)=(0.3952,0.3849), resultando en una emisión de color blanco cálido. Por tanto, los PiDGs son una excelente propuesta para incrementar el valor de CRI y también para obtener valores bajos de CCT.



Figura 4.13: Comportamiento de las CC de las muestras de PiDG L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup> y L60<sup>\*</sup>, excitadas bajo 385 nm.

En la figura 4.14 se presentan las fotografías de los diferentes colores de emisión obtenidos con las muestras L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup>, y L60<sup>\*</sup> (15 wt %) excitadas bajo un LED ultravioleta cercano centrado a 385 nm. Las emisiones pueden ser sintonizadas desde un azul a un rojo pasando por blancos cálidos. Esto muestra el potencial de estos materiales para ser utilizados como fósforos conversores en LEDs blancos cálidos de alta potencia, logrando valores de CRI de 88 y 86 con CCT de 4999 K y 3686 K para las muestras L30<sup>\*</sup> y L45<sup>\*</sup>, respectivamente.



Figura 4.14: Prototipos LED-PiDG con las muestras L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup>, y L60<sup>\*</sup> bajo una longitud de onda de excitación de 385 nm.

#### 4.3. Conclusiones

Se logró con éxito el sinterizado de PiDGs translúcidos con vidrio de boro-telurio dopado con  $Eu^{3+}$  y el fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ . Los resultados mostraron la fuerte relación entre los valores de CRI y CCT con el tiempo de exposición del haz láser.

Con una concentración del 15 % wt del fósforo se obtuvieron los valores más altos de CRI, desde 80 hasta 88, conforme se aumentó el tiempo de exposición desde 10 s hasta 30 s, respectivamente. Sin embargo al aumentar el tiempo de exposición a 45 s el valor del CRI disminuyó, esto podría estar asociado a una disminución en las propiedades del fósforo por estar expuesto al haz del láser un tiempo mayor.

De igual manera el valor de CCT está completamente relacionado con el tiempo de exposición del láser disminuyendo desde 7630 K hasta 3683 K al aumentar el tiempo de exposición desde 10 s hasta 45 s, obteniendo temperaturas blancas cálidas en el sistema PiDG-LED, bajo una excitación a 385 nm.

Las propiedades radiométricas obtenidas en los PiDGs validan su eficiente desempeño como fósforos conversores en LEDs blanco cálido de alta potencia para aplicaciones residenciales.

## Capítulo 5

# Conclusiones generales y trabajo futuro

Se sinterizaron con éxito muestras de fósforos en vidrio (PiG, phosphor-in-glass por sus siglas en inglés) a traés del nuevo método de sinterizado mediante calentamiento por un láser de CO<sub>2</sub> utilizando una razón entre los polvos del fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup> y del vidrio de borosilicato ( $60SiO_2$ -13.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15.5Na<sub>2</sub>O-10.7CaO) de 15-95 % en peso. Los tiempos que se requirieron para sinterizar estas muestras de PiG fueron de 30, 60 y 240 s, lo que es una ventaja para las empresas en las que el tiempo de producción son esenciales para su buen funcionamiento.

Con el uso del láser de  $CO_2$  se logró sinterizar PiGs en tiempo de hasta 60 veces menos tiempo que utilizando el método convencinal, mediante un horno eléctrico. Además las propiedades radiométricas que se obtuvieron fueron similares a las obtenidas cuando el PiG se fabricó mediante el horno eléctrico.

El PiG L60 fue el que presentó las mejores propiedades radiométrica, este fue sinterizado con solo un tiempo de exposición del láser de CO<sub>2</sub>. La caracterización de las propiedades radiométricas muestran que existe una fuerte dependencia entre los valores obtenidos y el tiempo de exposición del láser.

Al aumentar el tiempo de exposición del láser de  $CO_2$  desde 30 s hasta 240 s el valor de la CCT disminuye desde 11208 K hasta 9361 K, observandose en la emision del sistma LED-PiG un "blanco frio".

Tambien se alcanzaron buenos valores de CRI y de EL, donde en particular, para dos de los PiGs los valores obtenidos de la EL son más altos que 82 lm/W, y la muestra de PiG sinterizada con un tiempo de exposición de 240 s mostró un valor de la EL cercano a 80 lm/W.

A pesar que en los difractogramas de las muestras PiG L60 y F1800 presentaron porcentajes de fases amorfas similares, la muestra F1800 presenta picos de intensidad mayor. Además una mayor tendencia a presentarse una interdifusión entre las partíiculas del vidrio y las del fósforo se observó en la muestra PiG L60 en comparación con la muestra F1800. Esto sugiera que se tiene una degradación mayor del fósforo en la muestra L60, que puede atribuirse a que el láser de  $CO_2$ alcanzó una temperatura mayor que la del horno electrico.

Los resultados obtenidos evidenciaron que las muestras de PiG, obtenidas mediante calentamiento por láser de  $CO_2$ , pueden utilizarse como fósforos conversores en LEDs blanco de alta potencia, siendo las principales ventajas un menor tiempo de fabricación y las excelentes propiedades ópticas que se pueden alcanzar.

Por otro lado, utilizando el calentamiento por láser de  $CO_2$  se fabricaron fósforo en vidrios dopados (PiDG, phosphor-in-doped glass por sus siglas en inglés), utilizando dos razones entre los polvos del fósforo comercial  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  y del vidrio de boro-telurio dopado con  $Eu^{3+}$ , 57.2TeO<sub>2</sub>-7.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12.2BaO-16.2Na<sub>2</sub>O-3.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 10-90 % y 15-85 % wt. Los tiempos que se utilizaron en estas muestras PiDG fueron 10, 15, 30, 45, y 60 s. El proceso de enfriamiento rápido que se puede lograr con el láser de  $CO_2$  favoreció la sinterización de PiDGs con una baja pérdida de propiedades iniciales del fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ . Consiguiendo la sinterización de PiDGs translúcidos utilizando vidrios que tienden a cristalizarse. Los difractogramas de los PiDGs L10<sup>\*</sup>, L15<sup>\*</sup>, L30<sup>\*</sup>, L45<sup>\*</sup>, y L60<sup>\*</sup> exhibieron altas fases amorfas muy altas.

El PiDG L30<sup>\*</sup> (sinterizada con 15 % wt del fósforo  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ ) mostró el valor más alto de CRI de 88, mientras que la muestra de PiDG L45<sup>\*</sup> fue la que presentó el valor más bajo de CCT de 2369 K y 3686 K, para ambas concentraciones del fósforo 10 wt % y 15 wt %, respectivamente.

Los espectros de electroluminiscencia revelaron que los PiDGs, bajo una excitación a 385 nm, muestran un equilibrio adecuado entre las emisiones verde y rojo, lo que condujo a poder lograr un blanco cálido. Adicionalmente, se observa una fuerte relación entre los valores de CRI y CCT con el tiempo de exposición del láser de CO<sub>2</sub>.

Los resultados de las propiedades radiométricas obtenidas de los PiDGs confirman su viabilidad para aplicarse como fósforos conversores en LEDs blanco cálido de alta potencia para aplicaciones residenciales.

Con las muestras PiG se comprobó la viabilidad de utilizar como método de síntesis de este tipo de materiales el calentamiento por láser de  $CO_2$ . A pesar que el fósforo comercial utilizado, YAG:Ce<sup>3+</sup>, presenta una banda ancha de emisión, tiene un aporte muy pobre de la región roja, por esta razón los valores de CRI alcanzados no fueron tan altos comparados con los valores de CRI obtenidos en las muestras PiDG, ya que en estas muestras un componente emisor rojo fue añadido con el dopaje de Eu<sup>3+</sup> en el vidrio. Por esta misma razón valores bajos de la CCT se lograron con las muestras de PiDG, haciendo factible el uso de este tipo de material en aplicaciones de casa habitación. Sin embargo, las muestras de PiG alcanzaron valores mucho mayores de la EL comparado con los PiDGs, lo cual

puede atribuirse a la baja EL del chip LED ultravioleta con el que fue excitado el PiDG.

Igualmente se comprobó que ambos tipos de muestras pueden ser aplicados eficientemente como fósforos conversores en LEDs blancos de alta potencia, los PiGs con emisión "blanca fria", mientras que los PiDGs con emisión "blanca calida".

Se pudo observar una diferencia en los compuestos utilizados entre la sinterización de los PiGs y PiDGs. Al dopar el vidrio con un lantánido podria generar un costo extra por los compuestos utilizados, sin embargo esto sería justificable para las aplicaciones en las que se requiere que las fuentes de iluminación tengan valores de CRI altos como en tiendas departamentles o museos en los que los colores de los objetos, pinturas o esculturas deban ser reproducidos fielmente. O de igual manera en aplicaciones como en dormitorios en los que es ideal que la CCT de la fuente de iluminación se requieran cálidas para no alterar el ciclo circadiano de quien se encuentre bajo esta fuente. Es importante mencionar que ambas emisiones, blancas frías o cálidas, son ampliamente utilzados en la vida cotidiana solamente tienen aplicaciones en áreas distinas. Particularmente la luz blanca fría la podemos ver en las oficinas o salones.

Como trabajo futuro es necesario explorar y optimizar los parámetros de este nuevo método de sinterización como el uso del láser de  $CO_2$  a bajas potencias con el fin de evitar la degradación del fósforo utilizado en la síntesis de los materiales de PiG o PiDG, además de ver si de esta manera las propiedades radiométricas mejoran.

También es importante trabajar en el diseño de la composición vítrea que no permita en absoluto una interacción entre el fósforo y el vidrio durante la síntesis del material, así como explorar nuevas aproximaciones de compensar la deficiencia del componente fluorescente rojo para lograr valores más altos de CRI y valores menores de CCT. Además, una alternativa interesante será explorar vidrios cerámicos eficientes de  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  que logren alcanzar valores altos de CRI y EL, así como valores bajos de CCT para que puedan llegar a utilizarse eficientemente como fósforos conversores en LEDs blanco de alta potencia.

De igual manera es importante obtener la resistencia mecáncia de las muestras de PiG fabricadas.

#### Apéndice A

#### Publicaciones

<u>A. Arellano-Morales</u>, J. Molina-González, H. Desirena, J.M. Bujdud-Perez, S. Calixto, High CRI in phosphor-in-doped glass under near-ultraviolet excitation for warm white light-emitting diode, J. Lumin. 229 (2021) 117684. doi:10.1016/j.jlu min.2020.117684.

A. Arellano-Morales, J. Molina-González, H. Desirena, J. Hernandez, S. Calixto, Fast sintering method of phosphor-in-glass for high-power LEDs, J. Lumin. 214 (2019) 116546. doi:10.1016/J.JLUMIN.2019.116546.

J. Molina-González, <u>A. Arellano-Morales</u>, O. Meza, G. Ramírez-García, H. Desirena, An anti-counterfeiting strategy based on thermochromic pigment activated by highly Yb<sup>3+</sup> doped photothermal particles, J. Alloys Compd. 850 (2021) 156709. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156709.

#### Apéndice B

## Trabajos en congresos

<u>Abril Arellano-Morales</u>, Jorge Molina-González, Haggeo Desirena, Efecto del tiempo y temperatura de sinterizado en la fabricación de fósforos embebidos en vidrio, LXIII Congreso Nacional de Física (2020).

Abril Arellano-Morales, Jorge Molina-González, Haggeo Desirena, Optimization of Phosphor-in-Glass sintering process, IONS OPUMA (2020).

<u>Abril P. Arellano Morales</u>, Haggeo Desirena Enrriquez, Improved CRI and Low CCT in Phosphor-in-doped Glass through fast sintering CO2 laser heating for warm white-LED, Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (2019).

**A. Arellano-Morales**, J. Molina-González, H. Desirena, Sergio Calixto, New fast sintering of pigs through laser heating, X Iberoamerican optics meeting; XIII latinamerican on optics laser and applications; Mexican optics and photonics meeting (RIAO-OPTILAS-MOPM, 2019).

Abril Arellano-Morales, Fabricación de fósforos conversores para ser aplicados en LED de alta potencia, Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (2019). <u>A. Arellano</u>, I. Martínez, H. Desirena, I. Moreno, E. De la Rosa, Persistent luminescence of  $Eu^{2+}$  doped glass ceramic for AC LED, Latin America Optics and Photonics Conference, (2016).

**A. Arellano**, Haggeo Desirena, Luis Armando Diaz, Ivan Moreno, Elder De la Rosa, Efficient Green Emission in Eu<sup>2+</sup> doped glass ceramic for LED application, XXV International Materials Research Congress (IMRC, 2016).

### Bibliografía

- [1] World Power consumption | Electricity consumption | Enerdata, https://yearbook.enerdata.net/electricity/electricity-domestic-consumptiondata.html
- [2] Sheng Liu, Xiaobing Luo, LED Packaging for Lighting Applications: Design, Manufacturing, and Testing.
- [3] Rong-Jun Xie, Yuan Qiang Li, Naoto Hirosaki, Hajime Yamamoto, Nitride Phosphors and Solid-State Lighting.
- C.C. Lin, R.S. Liu, Advances in phosphors for light-emitting diodes, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 1268–1277. doi:10.1021/jz2002452.
- [5] H.A. Höppe, Recent developments in the field of inorganic phosphors, Angew. Chemie - Int. Ed. 48 (2009) 3572–3582. doi:10.1002/anie.200804005.
- [6] M.G. Craford, LEDs for solid state lighting and other emerging applications: status, trends, and challenges, in: I.T. Ferguson, J.C. Carrano, T. Taguchi, I.E. Ashdown (Eds.), International Society for Optics and Photonics, 2005: p. 594101. doi:10.1117/12.625918.
- [7] N. Narendran, Y. Gu, J.P. Freyssinier, H. Yu, L. Deng, Solid-state lighting: failure analysis of white LEDs, J. Cryst. Growth. 268 (2004) 449–456. doi:10.1016/J.JCRYSGRO.2004.04.071.

- [8] H. Wu, L. Zhou, H. Luo, W. Xiao, M. Cao, Y. Hu, G. Jing, Y. Liu, Research on failure mechanism of the phosphors and sealants for white light emitting diode package, in: 2016 17th Int. Conf. Electron. Packag. Technol., IEEE, 2016: pp. 1297–1300. doi:10.1109/ICEPT.2016.7583361.
- [9] C.-H. Huang, Y.-C. Chiu, Y.-T. Yeh, T.-M. Chen, Novel Eu<sup>2+</sup>-Activated Yellow-Emitting Sr<sub>8</sub>MgLu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> Phosphors for White-Light Near-Ultraviolet LEDs, Mater. Express. 2 (2012) 303–310. doi:10.1166/mex.2012.1081.
- [10] V.L. Revell, T.A. Molina, C.I. Eastman, Human phase response curve to intermittent blue light using a commercially available device, J. Physiol. 590 (2012) 4859–4868. doi:10.1113/jphysiol.2012.235416.
- [11] P.F. Smet, A.B. Parmentier, D. Poelman, Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) R37. doi:10.1149/1.3568524.
- [12] Z. Xia, Q. Liu, Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs, Prog. Mater. Sci. 84 (2016) 59–117. doi:10.1016/j.pmatsci.2016.09.007.
- [13] Z. Xia, Z. Xu, M. Chen, Q. Liu, Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors, Dalt. Trans. 45 (2016) 11214–11232. doi:10.1039/c6dt01230b.
- [14] Y. Wang, G. Zhu, S. Xin, Q. Wang, Y. Li, Q. Wu, C. Wang, X. Wang, X. Ding, W. Geng, Recent development in rare earth doped phosphors for white light emitting diodes, J. Rare Earths. 33 (2015) 1–12. doi:10.1016/S1002-0721(14)60375-6.
- [15] J. Cho, J.H. Park, J.K. Kim, E.F. Schubert, White light-emitting diodes: History, progress, and future, Laser Photonics Rev. 11 (2017). doi:10.1002/lpor.201600147.

- [16] S. Liu, X. Luo, LED Packaging for Lighting Applications, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, 2011. doi:10.1002/9780470827857.
- [17] S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto, S. Yamamoto, S. Tanabe, YAG glassceramic phosphor for white LED (I): background and development, in: I.T. Ferguson, J.C. Carrano, T. Taguchi, I.E. Ashdown (Eds.), SPIE, 2005: p. 594111. doi:10.1117/12.614668.
- [18] H.P. Keppens A., Ryckaert W. R., Deconinck G., Evaluation of current and temperature effects on high power light-emitting diode efficiencies, CIE Conf. Budapest. (2009).
- [19] D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, H. Lu, Z. Ji, Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white lightemitting diodes-A review, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 859–869. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.002.
- [20] Y.K. Lee, J.S. Lee, J. Heo, W. Bin Im, W.J. Chung, Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications, Opt. Lett. 37 (2012) 3276. doi:10.1364/OL.37.003276.
- [21] P. Jiang, Y. Peng, Y. Mou, H. Cheng, M. Chen, S. Liu, Thermally stable multicolor phosphor-in-glass bonded on flip-chip UV-LEDs for chromaticity-tunable WLEDs, Appl. Opt. 56 (2017) 7921. doi:10.1364/ao.56.007921.
- [22] C.-B. Yoon, S. Kim, S.-W. Choi, C. Yoon, S.H. Ahn, W.J. Chung, Highly improved reliability of amber light emitting diode with Ca-α-SiAlON phosphor in glass formed by gas pressure sintering for automotive applications, Opt. Lett. 41 (2016) 1590. doi:10.1364/OL.41.001590.
- [23] X. Zhang, J. Yu, J. Wang, C. Zhu, J. Zhang, R. Zou, B. Lei, Y. Liu, M. Wu, Facile Preparation and Ultrastable Performance of Single-Component White-Light-Emitting Phosphor-in-Glass used for High-Power

Warm White LEDs, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 28122–28127. doi:10.1021/acsami.5b09739.

- [24] Y. Peng, R. Li, H. Cheng, Z. Chen, M. Chen, High-power white LED packaging using phosphor-in-glass and its thermal reliability, in: 2016 13th China Int. Forum Solid State Light., IEEE, 2016: pp. 17–19. doi:10.1109/SSLCHINA.2016.7804340.0
- [25] F. Iqbal, S. Kim, H. Kim, Degradation of phosphor-in-glass encapsulants with various phosphor types for high power LEDs, Opt. Mater. (Amst). 72 (2017) 323–329. doi:10.1016/J.OPTMAT.2017.06.024.
- [26] Yi Zheng, Matthew Stough, White LED with High Package Extraction Efficiency, Osram Sylvania, Incorporated, Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV (United States), 2008. doi:10.2172/963890.
- [27] H. Lin, T. Hu, Y. Cheng, M. Chen, Y. Wang, Glass Ceramic Phosphors: Towards Long-Lifetime High-Power White Light-Emitting-Diode Applications–A Review, Laser Photonics Rev. 12 (2018). doi:10.1002/lpor.201700344.
- [28] W.J. Chung, Y.H. Nam, Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter, ECS J. Solid State Sci. Technol. 9 (2020) 016010. doi:10.1149/2.0142001jss.
- [29] S.H. Ahn, Y.H. Nam, K. Han, W. Bin Im, K.Y. Cho, W.J. Chung, Phosphorin-glass thick film formation with low sintering temperature phosphosilicate glass for robust white LED, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 1280–1284. doi:10. 1111/jace.14733.
- [30] K. Han, S.H. Lee, Y.G. Choi, W. Bin Im, W.J. Chung, Improved color rendering index and thermal stability of white LEDs with phosphor-in-glass using the SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O glass system, J. Non. Cryst. Solids. 445–446 (2016) 77–80. doi:10.1016/J.JNONCRYSOL.2016.05.011.

- [31] M. Gong, X. Liang, Y. Wang, H. Xu, L. Zhang, W. Xiang, Novel synthesis and optical characterization of phosphor-converted WLED employing Ce:YAG-doped glass, J. Alloys Compd. 664 (2016) 125–132. doi:10.1016/J.JALLCOM.2015.12.239.
- [32] Y. Shimizu, K. Sakano, Y. Noguchi, and T. Moriguchi, Japanese priority patent applications to U. S. Patent 5, 998, 925 (1996).
- [33] Y. Shimizu, K. Sakano, Y. Noguchi, and T. Moriguchi, U. S. Patent 5, 998, 925 (1999).
- [34] Patrick Mottier, LEDs for Lighting Applications, 2009th ed. Wiley.
- [35] Alex Ryer "Light Measurement Handbook", Ed. International Light, 1-63 p. 1998.
- [36] Illuminating Engineering Society of North America "The IESNA Lighting Handbook", Ed. Illuminating Engineering Society, Ninth Edition, 1035 p, 2000.
- [37] Patrick Mottier, LEDs for Lighting Applications, 2009th ed. Wiley.
- [38] H.W. T. Q. Khan, P. Bodrogi, Q. T. Vinh, LED Lighting: Technology and Perception | Wiley, John Wiley Sons. (2015).
- [39] U.S. Department of Energy "Energy Efficiency of LEDs", Energy Efficiency and Renewable Energy, March 2013.
- [40] Holman, J.P. (2002), Heat Transfer, Boston, McGraw-Hill Press.
- [41] S.C. Allen, A.J. Steckl, A nearly ideal phosphor-converted white light-emitting diode, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 143309. doi:10.1063/1.2901378.
- [42] R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, J. Xu, Y. Wang, A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce<sup>3+</sup>:YAG phosphor-in-glass, Laser Photon. Rev. 8 (2014) 158–164. doi:10.1002/lpor.201300140.

- [43] Q.-Q. Zhu, X. Xu, L. Wang, Z.-F. Tian, Y.-Z. Xu, N. Hirosaki, R.-J. Xie, A robust red-emitting phosphor-in-glass (PiG) for use in white lighting sources pumped by blue laser diodes, J. Alloys Compd. 702 (2017) 193–198. doi:10.1016/J.JALLCOM.2017.01.256.
- [44] J. Xu, D.A. Hassan, R.-J. Zeng, D.-L. Peng, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce@SiO<sub>2</sub> phosphorin-glass: Its facile synthesis, reduced thermal/chemical degradation and application in high-power white LEDs, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 2017–2025. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2016.01.007.
- [45] Q.-Q. Zhu, X.-J. Wang, L. Wang, N. Hirosaki, T. Nishimura, Z.-F. Tian, Q. Li, Y.-Z. Xu, X. Xu, R.-J. Xie, β-Sialon:Eu phosphor-in-glass: a robust green color converter for high power blue laser lighting, J. Mater. Chem. C. 3 (2015) 10761–10766. doi:10.1039/C5TC02236C.
- [46] A. Herrmann, C. Rüssel, P. Pachler, Ce<sup>3+</sup> Doped yttrium aluminum and lutetium aluminum garnet embedded in a soda-lime silica glass by a sintering technique, Opt. Mater. Express. 5 (2015) 2193. doi:10.1364/OME.5.002193.
- [47] A.J. Fernandez-Carrion, K. Al Saghir, E. Veron, A.I. Becerro, F. Porcher, W. Wisniewski, G. Matzen, F. Fayon, M. Allix, Local Disorder and Tunable Luminescence in Sr<sub>1-x/2</sub>Al<sub>2-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0.2 ≤ x ≤ 0.5) Transparent Ceramics, Inorg. Chem. 56 (2017) 14446–14458. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b01881.
- [48] M. Allix, S. Alahrache, F. Fayon, M. Suchomel, F. Porcher, T. Cardinal, G. Matzen, Highly Transparent BaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Polycrystalline Ceramic Obtained by Full Crystallization from Glass, Adv. Mater. 24 (2012) 5570–5575. doi:10.1002/adma.201202282.
- [49] K. Al Saghir, S. Chenu, E. Veron, F. Fayon, M. Suchomel, C. Genevois, F. Porcher, G. Matzen, D. Massiot, M. Allix, Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics, Chem. Mater. 27 (2015) 508–514. doi:10.1021/cm5037106.

- [50] B.S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B.B. Rath, J. Murday, Textbook of Nanoscience and Nanotechnology, Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-28030-6.
- [51] C. De Mello Donegá, Nanoparticles: Workhorses of nanoscience, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. doi:10.1007/978-3-662-44823-6.
- [52] S. Bhatia, Natural polymer drug delivery systems: Nanoparticles, plants, and algae, Springer International Publishing, 2016. doi:10.1007/978-3-319-41129-3.
- [53] H.E. Schaefer, Nanoscience: The science of the small in physics, engineering, chemistry, biology and medicine, Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi:10.1007/978-3-642-10559-3.
- [54] J. Schanda, P. Csuti, F. Szabó, Laboratory Measurement of Optical Properties of LEDs, in: Springer, New York, NY, 2014: pp. 167–196. doi:10.1007/978-1-4614-5091-7\_5.
- [55] Leslie H., Introduction to Physical Polymer Science, Sperling.
- [56] L.-Y. Chen, W.-C. Cheng, C.-C. Tsai, J.-K. Chang, Y.-C. Huang, J.-C. Huang, W.-H. Cheng, Novel broadband glass phosphors for high CRI WLEDs, Opt. Express. 22 (2014) A671. doi:10.1364/OE.22.00A671.
- [57] L.-Y. Chen, W.-C. Cheng, C.-C. Tsai, Y.-C. Huang, Y.-S. Lin, W.-H. Cheng, High-performance glass phosphor for white-light-emitting diodes via reduction of Si-Ce<sup>3+</sup>:YAG inter-diffusion, Opt. Mater. Express. 4 (2014) 121. doi:10.1364/OME.4.000121.
- [58] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, Opt. Mater. (Amst). 3 (1994) 187–203. doi:10.1016/0925-3467(94)90004-3.
- [59] R.A.H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook, CRC Press, 2016. doi:10.1201/ b11295.

- [60] H. Chen, H. Lin, J. Xu, B. Wang, Z. Lin, J. Zhou, Y. Wang, Chromaticitytunable phosphor-in-glass for long-lifetime high-power warm w-LEDs, J. Mater. Chem. C. 3 (2015) 8080–8089. doi:10.1039/C5TC01057H.
- [61] H. Zhou, J. Zou, B. Yang, W. Wu, M. Shi, Z. Wang, Y. Liu, M. Li, G. Zhao, Facile preparation and luminescence performance of transparent YAG:Ce phosphor-in-tellurate-glass inorganic color converter for white-light-emitting diodes, J. Non. Cryst. Solids. 481 (2018) 537–542. doi:10.1016/J.JNONCRYSOL.2017.11.043.
- [62] R. Xiang, X. Liang, P. Li, X. Di, W. Xiang, A thermally stable warm WLED obtained by screen-printing a red phosphor layer on the LuAG:Ce<sup>3+</sup> PiG substrate, Chem. Eng. J. 306 (2016) 858–865. doi:10.1016/J.CEJ.2016.08.008.
- [63] R. Cao, L. Wu, X. Di, P. Li, G. Hu, X. Liang, W. Xiang, A WLED based on LuAG:Ce<sup>3+</sup> PiG coated red-emitting K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> phosphor by screen-printing, Opt. Mater. (Amst). 70 (2017) 92–98. doi:10.1016/J.OPTMAT.2017.05.004.
- [64] A. Arellano-Morales, J. Molina-González, H. Desirena, J. Hernandez, S. Calixto, Fast sintering method of phosphor-in-glass for high-power LEDs, J. Lumin. 214 (2019) 116546. doi:10.1016/J.JLUMIN.2019.116546.
- [65] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, Luminescence Properties of a Red Phosphor, CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, for White Light-Emitting Diodes, Electrochem. Solid-State Lett. 9 (2006) H22. doi:10.1149/1.2173192.
- [66] Y.K. Lee, Y.H. Kim, J. Heo, W. Bin Im, W.J. Chung, Control of chromaticity by phosphor in glasses with low temperature sintered silicate glasses for LED applications, Opt. Lett. 39 (2014) 4084. doi:10.1364/OL.39.004084.
- [67] J.S. Lee, P. Arunkumar, S. Kim, I.J. Lee, H. Lee, W. Bin Im, Smart design to resolve spectral overlapping of phosphor-in-glass for high-

powered remote-type white light-emitting devices, Opt. Lett. 39 (2014) 762. doi:10.1364/OL.39.000762.

- [68] I.E. Orozco Hinostroza, H. Desirena, J. Hernandez, J. Molina, I. Moreno, E. De la Rosa, Eu<sup>3+</sup>-doped glass as a color rendering index enhancer in phosphorin-glass, J. Am. Ceram. Soc. 101 (2018) 2914–2920. doi:10.1111/jace.15464.
- [69] Y. Zhou, D. Chen, W. Tian, Z. Ji, Impact of Eu<sup>3+</sup> Dopants on Optical Spectroscopy of Ce<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Embedded Transparent Glass-Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 2445–2450. doi:10.1111/jace.13668.
- [70] J. Deng, W. Li, H. Zhang, Y. Liu, B. Lei, H. Zhang, L. Liu, X. Bai, H. Luo, H. Liu, W.-R. Liu, J. Wang, Eu<sup>3+</sup>-Doped Phosphor-in-Glass: A Route toward Tunable Multicolor Materials for Near-UV High-Power Warm-White LEDs, Adv. Opt. Mater. 5 (2017) 1600910. doi:10.1002/adom.201600910.
- [71] S. Yi, W.J. Chung, J. Heo, Phosphor-in-fluorescent-glasses for high color rendering white light emitting diodes, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 2378–2381. doi:10.1111/jace.14871.
- [72] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, 2007. doi:10.1039/9781847551160.
- [73] X. Zhang, J. Yu, J. Wang, B. Lei, Y. Liu, Y. Cho, R.-J. Xie, H.-W. Zhang, Y. Li, Z. Tian, Y. Li, Q. Su, All-Inorganic Light Convertor Based on Phosphor-in-Glass Engineering for Next-Generation Modular High-Brightness White LEDs/LDs, ACS Photonics. 4 (2017) 986–995. doi:10.1021/acsphotonics.7b00049.
- [74] J.G. Li, J. Li, Q. Zhu, X. Wang, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, Photoluminescent and cathodoluminescent performances of Tb<sup>3+</sup> in Lu<sup>3+</sup>-stabilized gadolinium aluminate garnet solid-solutions of [(Gd<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>)<sub>1-y</sub>Tb<sub>y</sub>]<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, RSC Adv. 5 (2015) 59686–59695. doi:10.1039/c5ra06564j.

- [75] Z. Xia, R.-S. Liu, K.-W. Huang, V. Drozd, Ca<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>6</sub>F:Eu<sup>2+</sup>: a green-emitting oxyfluoride phosphor for white light-emitting diodes, J. Mater. Chem. 22 (2012) 15183. doi:10.1039/c2jm32733c.
- [76] S. Ouyang, W. Zhang, Z. Zhang, Y. Zhang, Near-Green-Emitting Tb3+-Doped Transparent Glass Ceramics Containing Ba2LaF7 Nanocrystals for Application in White Light-Emitting Diodes, J. Appl. Spectrosc. 83 (2016) 277–282. doi:10.1007/s10812-016-0281-6.
- [77] J. Zou, B. Yang, S. Zhu, J. Li, F. Wang, Enhancement of thermal stability and reliability of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors by Ba<sup>2+</sup> doping, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27 (2016) 13199–13208. doi:10.1007/s10854-016-5466-5.
- [78] Q. He, C. Hu, Optical properties of  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$  phosphor in glass, Opt. Mater. (Amst). 38 (2014) 286–289. doi:10.1016/j.optmat.2014.10.055.