



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN OPTICA, A.C.

**“DISCOS CERÁMICOS DE FÓSFORO  
SrBaAlOF:Ce<sup>3+</sup> Y SrBaSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> PARA  
ILUMINACIÓN DE ESTADO SÓLIDO”**



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

*Presenta: Alejandro Arredondo Santos*

*Director de tesis: Dr. Haggeo Desirena Enríquez*

*León • Guanajuato • México*

*Abril 2025*

Dedicado a mi familia

*Especialmente a mis amados padres:*  
***Balbina Santos y Alejandro Arredondo Barrientos***

# Agradecimientos

Gracias a Dios por permitirme terminar este importante proyecto en mi vida.

A todo el personal del Centro de Investigaciones en Óptica por su apoyo.

Quiero agradecer a mi director de tesis el Dr. Haggeo Desirena Enrriquez, por sus consejos y su gran dirección durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Quiero agradecer también a CONAHCYT por el apoyo otorgado por medio de la beca No. 192636.

# Abstract

In the present work, we described the methodology of synthesis and characterization of luminescent materials (Phosphors). Firstly, we explained the steps to synthesize a cerium-doped oxyfluoride ceramic phosphor to produce yellow light centered at 540 nm. Likewise, we detailed the procedure to synthesize a silicate doped with europium that produces green light centered at 535 nm. These phosphors were synthesized by the solid-state reaction method as it this method allows for obtaining the appropriate particle size for the use of these materials in SSL devices and allows large-scale manufacturing. We presented some of the significant advantages of solid-state lighting technology and the relevance of converting phosphor conversion in the development of this technology, as well as some recent applications of this lighting technology generation in different aspects of daily life.

In order to know the structural properties of the developed materials, we carried out a systematic study using the X-ray diffraction technique. We will show some of the slight variations that the crystalline structure lattice parameters present, with the aim to relate them to changes in photoluminescence signal. Excellent photoluminescence properties were found, in particular, the peak of maximum excitation, which is outside the circadian sensitivity curve. This important feature allows to excite the phosphor, using an n-UV LED and, thus, avoid interruptions in human biological rhythms. Photoluminescence excitation and the dependence of emission spectra on the concentration of active ions ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ) have also been studied. We fabricated disks with these ceramics and found that some of the main characteristic of these phosphors is the high luminous efficacy obtained compared to the results reported by other research groups, which will be discussed in later sections. Both, the color rendering index and the luminous efficacy, are some of the most important parameters in the development of lighting devices.

Finally, we evaluate the thermal quenching behavior and the fluorescence lifetime of  $\text{SBASOF}:\text{xCe}^{3+}$  and  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$ ,  $\text{F}^{-1}$  ceramic phosphor disks and the obtained results were compared with similar phosphors. We found advantages and some drawbacks in this research work that represent a big area of opportunity for future work.

# Resumen

En el presente trabajo, describimos la síntesis y la caracterización de algunos materiales luminiscentes (también llamados fósforos). Primeramente, explicamos los pasos para sintetizar un fósforo cerámico oxifluorado contaminado con cerio para producir luz amarilla centrada en 540 nm. Así mismo, detallamos el procedimiento para sintetizar un silicato contaminado con europio que emita luz verde centrada en 535 nm. Estos fósforos fueron sintetizados por el método de reacción de estado sólido, debido a que este método permite obtener el tamaño de partícula apropiado para ser utilizado en dispositivos de iluminación de estado sólido y, además, permite una fabricación a gran escala. Exponemos algunas de las grandes ventajas de la tecnología de iluminación de estado sólido y la importancia de los fósforos conversores en el desarrollo de esta tecnología, así como algunas aplicaciones recientes de esta nueva generación de dispositivos de iluminación en diferentes aspectos de la vida diaria.

Con la finalidad de conocer las propiedades estructurales de los materiales desarrollados en este proyecto, llevamos a cabo un estudio sistemático utilizando la técnica de difracción de rayos X. Mostramos algunas de las variaciones que presentan los parámetros de la estructura cristalina, con el objetivo de relacionar estos cambios con la señal de fotoluminiscencia. Estos materiales presentaron excelentes propiedades fotoluminiscentes, particularmente, el pico máximo de excitación, el cual, se encuentra fuera de la curva de sensibilidad circadiana. Esta importante característica, permite excitar el material utilizando un LED en la región del cercano ultravioleta, y con esto, evitar interrupciones en algunos ritmos biológicos humanos. También estudiamos la dependencia de las propiedades fotoluminiscentes con la concentración de los iones activos ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ). Fabricamos discos con estos cerámicos y encontramos que algunas de las principales características son la alta eficacia luminosa que presentan, en comparación con algunos resultados reportados por otros grupos de investigación, y el índice de reproducción del color. Los valores de estos parámetros se discutirán en secciones posteriores. Ambos, la alta eficacia luminosa y el índice de reproducción del color, son algunos de los parámetros más importantes en el desarrollo de nuevos dispositivos de iluminación.

Finalmente, evaluamos el desempeño térmico de los materiales y los tiempos de vida de cada uno de los discos de fósforo cerámico  $\text{SBASOF}:\text{xCe}^{3+}$ ,  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  y  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+},\text{F}^-$  y los comparamos con materiales cerámicos similares. Encontramos ventajas y algunas desventajas en estos materiales cerámicos durante este

---

trabajo de investigación, las cuales representan una gran área de oportunidad para desarrollar trabajo de investigación a futuro.

# Índice general

Agradecimientos	II
Abstract	III
Resumen	IV
Lista de figuras	VII
Lista de tablas	IX
Notación	XI
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	2
1.2. Objetivos . . . . .	5
1.3. Descripción general de los fósforos y sus aplicaciones. . . . .	6
1.4. Fósforos cerámicos: Oxifluorados . . . . .	6
1.5. Fósforos cerámicos: Silicatos . . . . .	9
1.6. Contenido . . . . .	11
<b>2. Metodología</b>	<b>14</b>
2.1. Fabricación de los fósforos $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$ . . . . .	14
2.2. Fabricación de los fósforos $\text{SrBaSiO}_4$ . . . . .	15
2.3. Caracterización estructural de los fósforos . . . . .	16
2.3.1. Caracterización morfológica . . . . .	16
2.4. Propiedades ópticas . . . . .	17
2.4.1. Corrimiento Stokes . . . . .	17
2.5. Transmitancia óptica . . . . .	19
2.6. Tiempos de vida . . . . .	20
2.7. Eficiencia cuántica . . . . .	20
2.8. Propiedades lumínicas . . . . .	20
<b>3. Caracterización estructural</b>	<b>21</b>
3.1. Estructura cristalina de $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$ . . . . .	21
3.2. Análisis morfológico de $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$ . . . . .	24
3.3. Estructura cristalina de $\text{SrBaSiO}_4$ . . . . .	25
3.4. Análisis morfológico de $\text{SrBaSiO}_4$ . . . . .	27

---

<b>4. Propiedades ópticas</b>	<b>32</b>
4.1. Espectro de excitación de $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$ . . . . .	32
4.2. Espectro de emisión de $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$ . . . . .	34
4.3. Tiempos de vida y QY de $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$ . . . . .	37
4.4. Espectro de excitación de $\text{SrBaSiO}_4$ . . . . .	40
4.5. Espectro de emisión de $\text{SrBaSiO}_4$ . . . . .	41
4.6. Tiempos de vida de $\text{SrBaSiO}_4$ . . . . .	43
<b>5. Propiedades fotométricas</b>	<b>47</b>
5.1. Eficacia luminosa del fósforo $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$ . . . . .	47
5.2. CRI, CCT y coordenada de color del fósforo $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$ . . . . .	49
5.3. Eficacia luminosa del fósforo $\text{SrBaSiO}_4$ . . . . .	51
5.4. CRI, CCT y coordenada de color del fósforo $\text{SrBaSiO}_4$ . . . . .	52
<b>6. Conclusiones</b>	<b>55</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>69</b>

# Índice de figuras

1.1. Comparativa de la tecnología SSL frente a tecnologías fluorescentes e incandescentes. . . . .	4
1.2. Aplicaciones de los fósforos. . . . .	7
2.1. Absorción y emisión de energía en un sistema de dos niveles. . . . .	18
2.2. Absorción y emisión de energía mostrando el corrimiento Stokes. . . . .	19
3.1. Patrón de difracción de rayos X de SBASOF: $x\text{Ce}^{3+}$ con $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$ y $1$ mol %. . . . .	22
3.2. Imágenes SEM de una porción de la superficie de sección transversal de la muestra SBASOF: $\text{Ce}^{3+}$ con A) $140 \mu\text{m}$ y B) $170 \mu\text{m}$ de espesor. . . . .	24
3.3. Transmitancia óptica de la muestra SBASOF: $\text{Ce}^{3+}$ con $140$ y $200 \mu\text{m}$ de espesor. Se observa una alta absorción de la luz azul en el intervalo que va de $400-470$ nm. El recuadro muestra dos pastillas de la misma muestra con $200 \mu\text{m}$ (izquierda) y $140 \mu\text{m}$ (derecha) de espesor. . . . .	25
3.4. Patrones XRD de los fósforos $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{SrBaSiO}_4:x\text{Eu}^{2+},\text{F}^-$ para $x = 0.009$ mol % . . . . .	26
3.5. Imágenes SEM de la morfología de la sección transversal de $\text{SrBaSiO}_4:0.009\text{Eu}^{2+},\text{F}^-$ . . . . .	27
3.6. Imágenes SEM y mapeo EDS de SBS de a) a g) y SBSF de h) a n). . . . .	29
3.7. Efecto del espesor en los espectros de transmitancia de los discos $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{F}^-$ . El recuadro muestra la fotografía correspondiente del disco cerámico de $160 \mu\text{m}$ . . . . .	30
4.1. Espectros de excitación PL de SBASOF: $x\text{Ce}^{3+}$ observados a $535$ nm para valores $x: 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$ y $1.0$ mol%. El recuadro muestra la ampliación del espectro en función de la concentración. . . . .	33
4.2. Espectros de emisión PL de SBASOF: $x\text{Ce}^{3+}$ a RT ( $\lambda_{exc}=400$ nm) con $x: 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$ y $1$ mol%. El recuadro muestra el desplazamiento del pico máximo de emisión hacia el rojo, como función de la concentración de $\text{Ce}^{3+}$ . . . . .	34
4.3. Espectros de emisión PL de SBASOF: $0.05\text{Ce}^{3+}$ con excitación en $390, 400, 420$ y $440$ nm a temperatura ambiente. El recuadro muestra el desplazamiento respecto a la longitud de onda de excitación. . . . .	36
4.4. Intensidad integrada en función de la temperatura para los fósforos SBASOF: $0.05\text{Ce}^{3+}$ y SBASOF: $1\text{Ce}^{3+}$ . . . . .	37

---

4.5.	Curvas de decaimiento de la fluorescencia para $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$ y $1 \text{ mol } \%$ . La longitud de onda de excitación utilizada fue de $407 \text{ nm}$ . La detección fue a) $471 \text{ nm}$ y b) $531 \text{ nm}$ . . . . .	38
4.6.	a) Espectros PLE y b) PL de las muestras SBS y SBSF considerando $x = 0.009$ . El recuadro muestra los discos de cerámico SBS y SBSF excitados con $\lambda = 450 \text{ nm}$ . . . . .	40
4.7.	Espectros de emisión de SBSF como función de la concentración de $\text{Eu}^{2+}$ y de la longitud de onda de excitación. . . . .	42
4.8.	Tiempos de decaimiento promedio del fósforo $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$ dopado y no dopado con iones de flúor. . . . .	44
4.9.	Efecto de la temperatura sobre la luminiscencia de los discos cerámicos SBSF. El recuadro muestra los espectros de emisión a diferentes temperaturas. . . . .	45
5.1.	Espectro de electroluminiscencia del fósforo SBASOF: $1\text{Ce}^{3+}$ para tres diferentes espesores: $140, 170$ y $200 \mu\text{m}$ . . . . .	48
5.2.	Coordenada de color de los discos de fósforo cerámico oxifluorado excitados con LEDs de longitudes de onda pico de $405$ y $450 \text{ nm}$ . . . . .	49
5.3.	Fotografías de los WLEDs. Espesores de los discos de A, $200 \mu\text{m}$ , B, $170 \mu\text{m}$ y C, $140 \mu\text{m}$ , ( $\lambda_{exc} = 450\text{nm}$ ) y D, $200 \mu\text{m}$ , E, $170 \mu\text{m}$ y F, $140 \mu\text{m}$ ( $\lambda_{exc} = 405\text{nm}$ ) a RT. . . . .	50
5.4.	Electroluminiscencia en función del espesor para muestras verdes y un prototipo de blanco cálido pcLED bajo excitación de $405 \text{ nm}$ . . . . .	52
5.5.	Diagrama de coordenadas de color para $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$ con diferentes espesores en un prototipo WLED. . . . .	53

# Índice de tablas

4.1. Tiempos de vida efectivos calculados y eficiencia cuántica externa/interna para $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$ y $1 \text{ mol}\%$ de contenido de $\text{Ce}^{3+}$ . . . . .	39
5.1. Propiedades lumínicas del fósforo $\text{SrBaSiO}_4:1\text{Ce}^{3+}$ medidos con $405$ y $450 \text{ nm}$ de excitación a temperatura ambiente. . . . .	51
5.2. Comparación de la eficacia luminosa de compuestos relevantes de $\text{M}(\text{SiO}_4)$ ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) excitados con un n-UV LED. . . . .	53

# Notación

<b>CASN</b>	$\text{CaAlSiN}_3$
<b>CCT</b>	Temperatura de color correlacionada
<b>CIE</b>	Comisión internacional de la iluminación
<b>CRI</b>	Índice de reproducción cromática
<b>EDS</b>	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
<b>EL</b>	Electroluminiscencia
<b>FWHM</b>	Ancho completo a la mitad del máximo
<b>GLS</b>	Servicio de Iluminación General
<b>ipRGC</b>	Células ganglionares de la retina intrínsecamente fotosensibles
<b>LE</b>	Eficacia luminosa
<b>LED</b>	Diodo emisor de luz
<b>LuAG</b>	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
<b>n-UV LED</b>	Diodo emisor de luz en el ultravioleta cercano
<b>pcLEDs</b>	Fósforos conversores en diodos emisores de luz
<b>PDF</b>	Archivo de difracción de polvos
<b>PIG</b>	Fósforo en vidrio
<b>PL</b>	Fotoluminiscencia
<b>PLE</b>	Excitación fotoluminiscente

---

<b>QY</b>	Eficiencia cuántica
<b>SAF</b>	$\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$
<b>SBAF</b>	$\text{Sr}_2\text{BaAlF}$
<b>SBASOF</b>	$\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$
<b>SBS</b>	$\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$
<b>SBSF</b>	$\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}, \text{F}^-$
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>SSL</b>	Iluminación de estado sólido
<b>SSO</b>	$\text{Sr}_3\text{SiO}_5$
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>UV LED</b>	Diodo emisor de luz ultravioleta
<b>wLED</b>	Diodo emisor de luz blanca
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>YAG</b>	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

# Capítulo 1

## Introducción

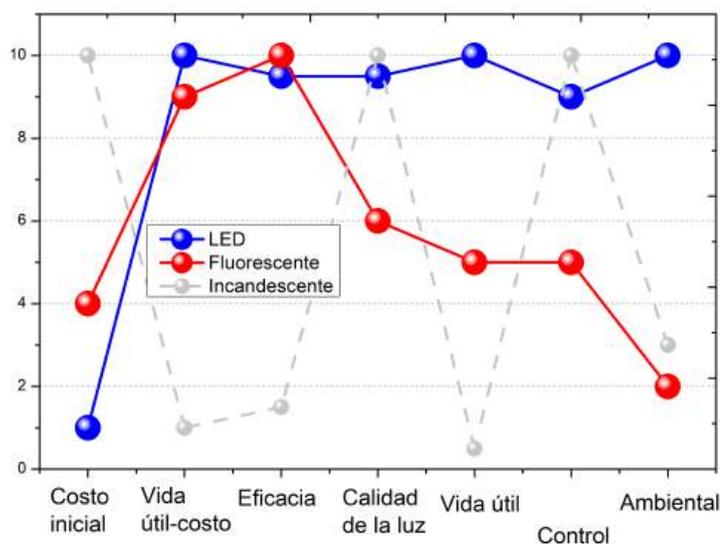
Comenzaremos este capítulo con una breve descripción de los datos que nos motivaron a desarrollar este importante proyecto de investigación y estableceremos los principales objetivos del mismo. Después, mostraremos un panorama general de los fósforos y sus diversas aplicaciones y finalmente, mencionaremos algunas de las propiedades ópticas más relevantes de los cerámicos oxifluorados y los silicatos. Describiremos el trabajo de investigación relacionado con la síntesis y caracterización de las propiedades ópticas del fósforo cerámico oxifluorado  $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$  (SBASOF) dopado con  $\text{Ce}^{3+}$ . Además, mencionaremos algunas de las principales ventajas que tiene este material, comparado con materiales cerámicos similares y mostraremos los parámetros que nos permiten proponerlo como un buen candidato para ser utilizado en la tecnología de iluminación de estado sólido. Posteriormente, mostaremos el trabajo desarrollado para llevar a cabo la síntesis y caracterización de los fósforos cerámicos  $\text{SrBaSiO}_4$  dopados con  $\text{Eu}^{2+}$ . Este fósforo con emisión en el verde es uno de los más utilizados como fósforo convertidor en los diodos emisores de luz. Sin embargo, el ortosilicato  $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ , presenta una moderada eficacia luminosa cuando se emplean LEDs como fuentes de excitación en la región del ultravioleta (UV). Sus características específicas juegan un papel muy importante en el desempeño del LED, tales como la eficacia luminosa (LE), la temperatura de correlación de color (CCT) y el índice de reproducción del color (CRI), etc.

## 1.1. Motivación

Hace algunos años comenzó una revolución en el campo de los diodos emisores de luz (LEDs) y su amplio uso como fuentes de iluminación [1]. En la actualidad, nos encontramos con los LEDs blancos (wLEDs) en muchas aplicaciones de la vida diaria tales como luces indicadoras, luces de fondo, dispositivos médicos, en iluminación residencial, en el alumbrado público, hospitales y en aplicaciones automotrices [2–8]. Algunas de las principales ventajas de los wLEDs, son su gran durabilidad, bajo consumo de energía, alto brillo, manejo seguro, amigables con el medio ambiente y, debido a su pequeño volumen, tienen una gran capacidad de diseño, entre otras. Debido a estas extraordinarias ventajas, la mayoría de las tecnologías utilizadas actualmente como la incandescente, la fluorescente y de descarga, están siendo reemplazadas por los wLEDs [9–14]. Como mencionamos anteriormente, la tecnología de iluminación de estado sólido (SSL) proporciona importantes ventajas en el ahorro del consumo de energía si se compara con las tecnologías tradicionales. Phillip W., menciona que cada objetivo alcanzado en la carrera por diseñar y construir dispositivos de iluminación más eficientes, proporciona un avance para el desarrollo de mejores luminarias de estado sólido. Esto requiere de un profundo entendimiento de muchos factores como las propiedades físicas de los posibles componentes para su arquitectura, así como la capacidad para la producción a gran escala de las síntesis químicas necesarias para producir los nuevos materiales, incluyendo los iones activos para la conversión de fotones [15, 16].

En la actualidad, el funcionamiento de los diodos emisores de luz blanca está basado en la correcta proporción de luz amarilla emitida por el fósforo  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG: $\text{Ce}^{3+}$ ) y un chip LED de nitruro de indio galio (InGaN). Esta configuración presenta una eficacia luminosa de más de 169 lm/W. Sin embargo, este dispositivo presenta algunas desventajas tales como cambios en el color blanco emitido a me-

didada que aumenta la corriente, baja uniformidad del fósforo disperso, bajo índice de reproducción cromática (CRI) debido a que su emisión espectral en el rojo es deficiente además de una baja estabilidad térmica [10, 11, 13]. Los fósforos desempeñan un papel clave en la tecnología de iluminación de estado sólido enfocada a luz blanca. Con los nuevos materiales luminiscentes se están tratando de satisfacer los nuevos desafíos que se presentan en SSL. Entre las nuevas demandas se encuentran la alta eficiencia cuántica, la cual se refiere a la capacidad de estos materiales para convertir la energía absorbida en forma de luz o radiación, en emisión de luz visible o fluorescente; el espectro de excitación bien adaptado a los LEDs disponibles comercialmente, estabilidad en el color, el desempeño térmico a temperaturas de operación, entre otros [16]. Es muy importante mencionar algunas de las grandes mejoras en el rendimiento de las nuevas luminarias en lo que respecta a la eficacia luminosa (LE) y la vida útil de los dispositivos LED. En el caso de los dispositivos incandescentes, la eficacia luminosa obtenida oscila entre los 5-15; y de 40-65 y 20-120 lm/W para dispositivos fluorescentes compactos y LEDs, respectivamente [15]. La vida útil reportada para estas tecnologías es: GLS 1000 h, Fluorescente 10,000-16,000 h y LED 20,000-100,000 h [15, 17, 18]. La figura 1.1 muestra la comparación de algunas características de las tecnologías de iluminación con el objetivo de resaltar las ventajas de los dispositivos SSL frente a las tecnologías tradicionales.



**Figura 1.1:** Comparativa de la tecnología SSL frente a tecnologías fluorescentes e incandescentes.

Esta información nos motiva a seguir investigando y trabajando con estos nuevos materiales que, gradualmente, están cubriendo las crecientes necesidades que en cuestión de iluminación se exigen. Sin embargo, esta configuración presenta algunos problemas intrínsecos originados por el exceso de luz azul emitida, lo que puede ser perjudicial para la salud humana. Por ejemplo, han sido reportados, en humanos y animales, efectos como daño retinal, muerte celular, riesgo de cataratas o degeneración macular, cambios en la producción de melatonina y alteración del ciclo circadiano. Estos efectos muestran una fuerte dependencia relacionada con la longitud de onda central. [3, 19–25]. Algunos reportes revelan que las longitudes de onda que se encuentran en el intervalo que va de 446 a 477 nm [19], que corresponden precisamente con el pico de excitación de los fósforos comerciales,  $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$ , and  $\text{YAG}/\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ , provocan un considerable decremento en la concentración de melatonina en el cuerpo comparado con las longitudes de onda verde (525 nm) y roja (630 nm). Para superar este inconveniente en la luz producida con este arreglo, el pico de luz azul es suavizado mediante la adición de un segundo fósforo con emisión en el rojo, el cual se combina con un fósforo amarillo

y el chip LED azul para obtener un color blanco cálido que es más cómodo para la iluminación en interiores. Sin embargo, incluso en la luz cálida recomendada (CCT = 2700 K), existe el enorme desafío de eliminar el efecto de la radiación azul que tiene una contribución cercana al 10% del espectro total [26, 27]. Una mejor propuesta es cambiar la excitación por un chip UV-LED para promover la emisión de los fósforos rojo, verde y azul [28], que por su configuración, conducen a dispositivos libres de emisión en el azul con coordenadas de color de temperatura bajas (CCT). Entonces, muchos esfuerzos se han centrado en el diseño de diferentes matrices luminiscentes que puedan ser excitadas en la región del ultravioleta cercano (n-UV). Estas matrices incluyen a algunos óxidos, fluoruros, cloruros y nitruros [11, 29–31].

## 1.2. Objetivos

- Establecer la metodología para sintetizar un fósforo cerámico oxifluorado dopado con cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ ) para su posible aplicación en dispositivos de iluminación de estado sólido.
- Establecer la composición óptima de los materiales precursores y las concentraciones de los dopantes para estabilizar el material y mejorar las propiedades fotoluminiscentes de los fósforos cerámicos oxifluorados.
- Analizar los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente de estos fósforos cerámicos oxifluorados con el objetivo de lograr una buena coincidencia con los espectros de emisión típicos de los LEDs UV/azul comerciales.
- Caracterizar las propiedades de iluminación de los fósforos cerámicos oxifluorados contaminados con cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ ) y europio ( $\text{Eu}^{2+}$ ) para conocer su potencial como candidatos relevantes para ser utilizados en dispositivos de iluminación de estado sólido.

### 1.3. Descripción general de los fósforos y sus aplicaciones.

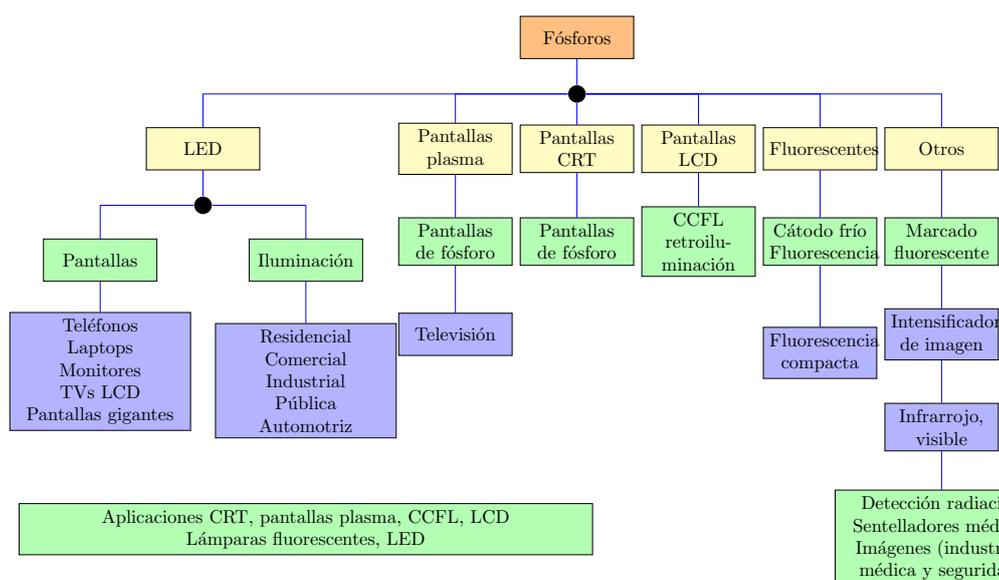
La palabra “fósforo”, fue inventada alrededor de los 1600s y hasta ahora su significado no ha cambiado. Según [32] Vincentinus Casciarolo de Bolonia, Italia, encontró una piedra que después de exponerla al fuego, la piedra emitió luz roja en la oscuridad. Después de eso, se reportaron otros descubrimientos con características similares en muchos lugares de Europa [32,33]. De una manera simple, los fósforos, también conocidos como materiales luminiscentes, pueden absorber energía por medio de diferentes mecanismos, es decir, mecánicos, eléctricos, químicos y ópticos, y emitir parte de esta luz después de varios procesos de transferencia de energía.

La figura 1.2 muestra algunas de las aplicaciones relevantes de los fósforos. Nuestro interés se centra en los dispositivos de iluminación, ya sea para aplicaciones en interiores, exteriores, médicas o industriales. Los fósforos típicos utilizados con los LEDs tienen la capacidad de absorber la luz azul o luz en el cercano ultravioleta emitida por un chip LED y convertirla parcialmente en luz amarilla, verde o roja.

Como mencionamos anteriormente, a pesar de que los fósforos se usan ampliamente en una gran variedad de productos, nos enfocaremos en la discusión del estado del arte de fósforos conversores que puedan ser utilizados en aplicaciones de iluminación de estado sólido.

### 1.4. Fósforos cerámicos: Oxifluorados

Won Bin Im y colaboradores [34] han desarrollado recientemente fósforos cerámicos oxifluorados conversores (SBAF:  $Ce^{3+}$ ). Estos fósforos pueden ser excitados en la región del cercano ultravioleta y debido a que presentan una eficiencia cuántica extraordinaria (cercana al 100 %), son muy prometedores para su uso y aplicación



**Figura 1.2:** Aplicaciones de los fósforos.

en sistemas de iluminación de estado sólido. Sin embargo, estos fósforos tienen poca estabilidad química ya que se degradan fácilmente en presencia de humedad, lo que representa un gran problema para el diseño de dispositivos comerciales. Con el fin de mejorar la estabilidad química, es decir, la resistencia a la humedad, Im, propuso un nuevo material cerámico basado en una solución sólida con los compuestos isoestructurales  $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$  (SAF) y  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  (SSO) [13]. Este material muestra una eficiencia cuántica de 85 % y una alta sintonización de color que va del azul (474 nm) al verde amarillo (537 nm).

Otro material fue reportado por Denault y su grupo de trabajo [11], en donde utilizan fluoruro de bario ( $\text{BaF}_2$ ) en la síntesis de un nuevo fósforo representado por  $\text{Sr}_{1,975}\text{Ce}_{0,025}\text{Ba}(\text{AlO}_4\text{F})_{1-x}(\text{SiO}_5)_x$ . Este material muestra una disminución de su eficiencia cuántica hasta un 70 %, a pesar de que tiene un enfriamiento térmico menor que el YAG comercial: $\text{Ce}^{3+}$ . Este prototipo de fósforo base, solo proporciona una eficacia luminosa máxima de 20 lm/W debido a la escasa contribución de color de la excitación proporcionada por el UV LED. Una técnica para aumentar la efi-

cacia luminosa es desplazar hacia el rojo la excitación UV y la emisión a longitudes de onda donde el ojo es más sensible; esto se puede lograr reemplazando los iones  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$  [35].

Además, a pesar del intenso trabajo de investigación sobre oxifluorados [36–40] y hasta donde sabemos, el disco de fósforo cerámico oxifluorado no se ha estudiado como un fósforo convertidor en iluminación de estado sólido. Los fósforos cerámicos y vítreo-cerámicos se han propuesto como buenos candidatos para reemplazar al silicio o a la resina epoxi en los LEDs de alta potencia y la tecnología de iluminación láser [41–44]. Ofrecen ventajas como iluminación más uniforme y excelentes propiedades térmicas y mecánicas. De hecho, se ha demostrado que la conductividad térmica es casi ocho veces mayor en el fósforo cerámico que en el fósforo en polvo original. Esta característica ayuda a disipar el calor y reduce la disminución de la intensidad de emisión por efecto de la temperatura [45]. Además, los discos de fósforo cerámico oxifluorado, presentan mayor resistencia a la fractura que las configuraciones de vidrios cerámicos y vidrios utilizados para el fósforo en vidrio (PIG). Esta propiedad es deseable durante el proceso de pulido y ante errores por mal manejo en la fabricación de un dispositivo [46].

Recientemente, se han reportado varios trabajos sobre la fabricación de fósforos cerámicos como  $\text{LuAG/YAG:Ce}^{3+}$  y  $\text{CASN:Eu}^{2+}$ , los cuales utilizan la luz azul como fuente de excitación [46, 47]. En este trabajo reportamos por primera vez discos de fósforo cerámico oxifluorado dopados con  $\text{Ce}^{3+}$ . Estos materiales presentan un alto QY, buena estabilidad ante la humedad y doble sintonizabilidad de color. El desempeño de la luminiscencia del disco cerámico fue evaluado utilizando dos longitudes de onda diferentes 405 y 450 nm, presentando un espectro de excitación con banda ensanchada y muy adecuada para su posible aplicación en iluminación de estado sólido. Sin embargo, aún con todas las ventajas que los cerámicos oxifluorados

tienen por encima de otros fósforos, estos tienen también ciertos inconvenientes que es importante mencionar. Por ejemplo, su desempeño térmico no ha sido suficiente para favorecer sus propiedades luminiscentes. La fabricación de los discos cerámicos a partir de los oxifluorados es muy complicada, y cuando al fin se logran fabricar, estos tienen poca durabilidad química y se degradan al contacto con el ambiente, lo que limita seriamente su aplicación en corto plazo. Estos inconvenientes nos exigen buscar nuevos fósforos en los que se puedan superar estos problemas, entre ellos, que podamos fabricar los discos cerámicos cuya estabilidad química permita que estos materiales puedan ser utilizados en un ambiente real. Desde esta perspectiva y en nuestra amplia búsqueda, proponemos el estudio y fabricación de nuevos fósforos, los silicatos. Hoy en día, los ortosilicatos dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  como  $\text{SrSiO}_4$ ,  $\text{BaSiO}_4$ ,  $\text{CaSiO}_4$  y composiciones similares, son los fósforos más utilizados en combinación con los LEDs UV [48–51]. Por ejemplo, Sun et. al. reportó el fósforo  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$  que al ser excitado con una radiación de 395 nm, presentó una eficacia luminosa de 15.7 lm/W y un CCT=6045 K [52].

## 1.5. Fósforos cerámicos: Silicatos

Un parámetro muy importante en los fósforos conversores, que permite establecer si un material puede ser viable para su uso en aplicaciones de iluminación es la eficacia luminosa. Definida de manera sencilla es la relación existente entre el flujo luminoso emitido (lm) y la potencia eléctrica requerida (W). En otras palabras, la eficacia luminosa es una medida de la eficiencia de la energía en dispositivos de iluminación. Diferentes autores han reportado el desempeño de este parámetro en sus fósforos. Por ejemplo, Zhang et al. reportó un fósforo con emisión en el verde  $\text{SrBaSiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ , el cual presenta una eficacia luminosa de 18.45 lm/W [53]. Mao et al. mostró un LED blanco usando una configuración basada en un chip n-UV (395 nm) cubierto con dos fósforos, uno con emisión en el amarillo  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$

y otro con emisión en el rojo  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ , con lo cual obtuvo una eficacia luminosa de 37.5 lm/W [54]. Entre los ortosilicatos, el  $\text{SrBaSiO}_4$  presenta algunas ventajas tales como el desplazamiento de la banda de excitación hacia la región del ultravioleta cercano, un alto rendimiento cuántico y una alta estabilidad térmica [55,56]. El último parámetro es particularmente importante en los LEDs de alta potencia debido a la disminución de la eficiencia cuántica y la estabilidad del color a las temperaturas de operación del dispositivo ( $\sim 90$  °C). Además, las altas temperaturas inducen la degradación de la resina orgánica, lo que conlleva a una menor eficacia luminosa. Por lo tanto, la exploración de nuevas alternativas para minimizar dicha degradación es la clave para diseñar dispositivos de iluminación eficientes de alta potencia. Notablemente, un enfoque más viable que permite mejorar la luminiscencia, las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica sobre la tecnología de los fósforos en vidrio (PIG) es fabricar discos cerámicos a partir del fósforo en polvo. Por ejemplo, la emisión de fotoluminiscencia disminuye solo un 5 % en el disco cerámico  $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ , mientras que se observa una disminución del 15 % para el fósforo en polvo con composición análoga medido a temperatura ambiente. Además, la conductividad térmica es 7.5 veces mayor en los discos cerámicos que en el fósforo en polvo correspondiente, promoviendo una mayor disipación de calor y subsecuentemente, un bajo enfriamiento térmico [57]. Una ventaja adicional de los discos cerámicos es que se puede suprimir la dispersión de la luz. La dispersión de la luz se origina por la diferencia de índice de refracción entre dos fases y promueve cambios en el camino de la fuente de excitación y emisión de los fósforos, disminuyendo así la extracción de luz de los pLEDs. Por lo tanto, los fotones de excitación pueden penetrar profundamente en estos discos cerámicos que presentan menor dispersión de la luz, aumentando así la probabilidad de interacción con más iones activos, lo que puede intensificar la eficacia luminosa.

Para fabricar los discos cerámicos, los aditivos de sinterización son fundamentales

para el mecanismo de densificación. Sin embargo, su introducción también genera fases vítreas o cristalizadas que modifican las propiedades luminiscentes debido a la coexistencia de impurezas o fases secundarias [58, 59]. En consecuencia, para conservar o mejorar las propiedades luminiscentes, mecánicas o térmicas, los aditivos de sinterización deben seleccionarse meticulosamente. Por lo tanto, en este estudio reportamos por primera vez la fabricación de un disco cerámico translúcido de  $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{F}^-$ . Se añadió el compuesto  $\text{BaF}_2$  como aditivo de sinterización para fabricar fósforo  $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  sin la precipitación de fases cristalinas secundarias. Se midió la luminiscencia como función de la temperatura con el fin de evaluar la estabilidad térmica. Para comprobar la viabilidad del fósforo conversor, se evaluó el rendimiento del disco cerámico mediante el uso de un LED n-UV, lo que dio como resultado una impresionante eficacia luminosa de 103 lm/W, este valor es uno de los valores más altos reportados hasta el momento. Finalmente, demostramos la configuración de un LED blanco cálido utilizando el ortosilicato  $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{F}^-$  con una capa de fósforo rojo, lo que permitió obtener un CRI de hasta 85 y un CCT de 2857 K. Estos resultados indican que el disco de cerámico translúcido  $\text{SrBaSiO}_4$  es un fósforo muy prometedor para su uso en aplicaciones LED de alta potencia.

## 1.6. Contenido

En la presente tesis queremos destacar los resultados más importantes obtenidos en este trabajo de investigación. Primeramente, en el Capítulo 1 mencionamos algunas ventajas relevantes de la tecnología de iluminación de estado sólido en comparación con algunas de las tecnologías de iluminación anteriores (por ejemplo las lámparas fluorescentes) y algunos problemas que queremos resolver o, al menos, contribuir a encontrar una solución. La calidad de la luz, un buen CRI y la vida útil de los dispositivos de iluminación son algunas de las características que la tecnología SSL ofrece sobre los dispositivos fluorescentes anteriores. Se están haciendo muchos

esfuerzos para desarrollar dispositivos de SSL más saludables y respetuosos con el medio ambiente.

El capítulo 2 presenta las técnicas de espectroscopía que empleamos para analizar las características estructurales y las propiedades ópticas de los discos de fósforo cerámico. Los fenómenos de absorción, excitación y emisión se utilizaron de manera simple con el objetivo de comprender el comportamiento de las propiedades fotoluminiscentes de estos materiales. Analizamos el efecto de la concentración de las tierras raras ( $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ ) utilizadas como dopantes, en las propiedades estructurales y ópticas; y cómo estas variaciones pueden afectar el rendimiento de las propiedades de iluminación.

La caracterización estructural de las muestras preparadas se discute en el Capítulo 3. Los parámetros de la celda, la fase cristalina y el grupo espacial de los fósforos cerámicos se determinaron utilizando la técnica de difracción de rayos-X. Es posible observar ligeras variaciones en los patrones de difracción de los fósforos  $\text{SBASOF}:\text{xCe}^{3+}$  y  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  en función del contenido de las tierras raras. También mostramos los espectros de transmitancia óptica obtenidos de algunas muestras representativas.

El Capítulo 4 trata de las propiedades fotoluminiscentes de los discos de fósforo cerámico de  $\text{SBASOF}:\text{xCe}^{3+}$  y  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$ . En el caso de  $\text{SBASOF}:\text{xCe}^{3+}$ , se observó la capacidad de sintonización del color en función del contenido de la tierra rara y la longitud de onda de excitación. También se observa un ensanchamiento en los espectros de excitación cuando aumentamos el contenido de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ . Este capítulo también muestra las curvas de decaimiento de la fluorescencia típicas de estos fósforos cerámicos.

El capítulo 5 está dedicado a discutir las propiedades lumínicas de los discos cerámicos. Se analiza la eficacia luminosa, el índice de reproducción cromática, la temperatura de color correlacionada y las coordenadas de color. Cambios relativamente pequeños en el contenido de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$  y en el espesor del disco, corresponden a cambios muy significativos en las características de iluminación mencionadas anteriormente. Las variaciones de coordenadas de color se representan en el diagrama CIE. Las imágenes de la prueba de concepto que funcionan con una corriente de polarización de 20 mA se muestran al final de este capítulo.

Finalmente, con base en los resultados obtenidos y de los parámetros calculados, podemos sacar algunas conclusiones del desempeño óptico de las muestras. Entre otras cosas, podemos afirmar que el alto rendimiento cuántico y la alta eficacia luminosa mostrada por algunas muestras son características muy importantes que nos permiten afirmar que estos materiales tienen un gran potencial para ser utilizados en aplicaciones de iluminación de estado sólido.

# Capítulo 2

## Metodología

En este capítulo describimos la metodología utilizada para sintetizar y caracterizar los fósforos cerámicos oxifluorados contaminados con diferentes tierras raras (RE), que en este caso fueron  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ . Para que los materiales luminiscentes puedan ser utilizados como conversores de luz y a su vez se puedan utilizar en aplicaciones de iluminación, estos deben tener una buena eficacia luminosa y un alto CRI [60] entre otras características importantes. Éstas dependen fuertemente de sus propiedades estructurales y ópticas. El equipo de medición, así como la instrumentación y las técnicas de caracterización utilizadas para conocer las propiedades mencionadas de los materiales fabricados, se describen detalladamente en las siguientes secciones.

### 2.1. Fabricación de los fósforos $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$

Los fósforos cerámicos oxifluorados  $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$  (SBASOF) contaminados con  $\text{Ce}^{3+}$  fueron preparados utilizando el método de reacción de estado sólido. Los precursores químicos utilizados fueron:  $\text{SrCO}_3$  (99 %, Ba 1 %, Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA),  $\text{BaF}_2$  (99.99 %, Alfa Aesar),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9 %, Sigma Aldrich),  $\text{SiO}_2$  (99.9 %, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) y  $\text{CeO}_2$  (99 %, Sigma Aldrich). Dichos

reactivos fueron utilizados sin ninguna purificación previa. Se mezclaron las cantidades estequiométricas adecuadas de los precursores químicos utilizando metanol y se molieron durante 30 minutos en un molino tipo planetario (SFM-1). La mezcla húmeda fue secada durante 24 horas a 100 °C para eliminar cualquier humedad de la misma. Para sintetizar la mezcla en polvo, ésta se colocó en algunos crisoles de alúmina dentro de una mufla eléctrica (MTI ksl-1700x) a 1300 °C durante 3 horas en una atmósfera de aire. La muestra obtenida fue molida nuevamente durante 20 minutos con el fin de homogeneizar la muestra y reducir el tamaño de partícula a unas cuantas micras. Para la fabricación de las pastillas, se utilizan 1.3 gramos de muestra en polvo y se comprimieron dentro de un molde con un diámetro interno de 12.5 mm con una presión uniaxial vertical de 6 MPa. Posteriormente, la pastilla obtenida se colocó en un crisol de alúmina dentro de una mufla eléctrica tubular MTI (GSL-1500X-50-UL) y se sometió a un sinterizado en un rango de temperatura de 1300 and 1500 °C durante 4 horas a presión y atmósfera controladas de 0.03 MPa y una mezcla de gases compuesta por 95 % nitrógeno y 5 % hidrógeno, respectivamente.

## 2.2. Fabricación de los fósforos SrBaSiO<sub>4</sub>

Los fósforos (ortosilicatos) SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup> y SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup> fueron preparados por el método de reacción de estado sólido. Como precursores de partida se utilizaron SrCO<sub>3</sub> (99 %, Ba 1 %), BaCO<sub>3</sub> (99,8 %), BaF<sub>2</sub> (99,99 %), SiO<sub>2</sub> (99,5 %), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,9 %) y EuF<sub>3</sub> (99,98 %) de la empresa Alfa Aesar. Se mezclaron las cantidades estequiométricas adecuadas de los materiales precursores utilizando metanol y posteriormente se molieron durante 30 minutos en un molino de bolas de tipo planetario (MSK-SFM-1, marca MTI corporation). Se evaluaron concentraciones de EuF<sub>3</sub> de 0.0015, 0.009 y 0.015 % en moles. La mezcla resultante pasó a un proceso de secado durante 24 h a 100 °C. Completamente seco, el polvo se colocó en crisoles

de alúmina en atmósfera de aire y se sinterizó a 1150 °C durante 3 h en una mufla eléctrica modelo KSL-1700x de la marca MTI corporation. La muestra obtenida se sometió a un proceso de molienda en el molino de bolas del tipo planetario durante 30 minutos con la finalidad de obtener un polvo fino. En seguida, se tomó una muestra de 600 mg de esta muestra en polvo y se comprimió para la fabricación de pastillas con un diámetro de 12.5 mm utilizando una presión uniaxial de 6 MPa. Para obtener los espectros de transmitancia óptica en el rango de 350 a 700 nm, las muestras se pulieron y el espesor de los discos cerámicos se ajustó a 160, 210 y 260  $\mu\text{m}$ . Estas pastillas se sinterizaron a 1350 °C durante 4 h en un horno tubular compacto MTI (GSL-1500x) utilizando una atmósfera reductora de nitrógeno-hidrógeno ( $\text{N}_2/\text{H}_2 = 95\%/5\%$ ) y 0.02 MPa de presión. Las muestras dopadas y no dopadas con flúor se denominan SBSF y SBS, respectivamente. Finalmente, las pastillas se pulieron cuidadosamente para obtener el espesor deseado.

## 2.3. Caracterización estructural de los fósforos

Las muestras fueron caracterizadas mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD, Bruker D2 Phaser, Karlsruhe, Alemania), utilizando una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). En el caso del fósforo SBASOF: $\text{Ce}^{3+}$ , los difractogramas se obtuvieron en un intervalo de 20° a 50° con pasos de 0.02° en el eje  $2\theta$ . Para los silicatos, la velocidad de barrido se fijó en 10°/min sobre el rango angular de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ . Estas mediciones se realizaron para muestras en polvo. Esto requiere que el fósforo se distribuya cuidadosamente en el centro del portamuestras hasta tener una superficie homogénea y compacta antes de introducirse en el difractómetro.

### 2.3.1. Caracterización morfológica

La micromorfología de los fósforos fue analizada por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio modelo JEOL JSM 7800F.

Las mediciones se realizan al alto vacío y el microscopio permite realizar análisis no destructivos a las muestras. Se obtuvo información relevante de la microestructura superficial y de la sección transversal fracturada de algunos discos de fósforo.

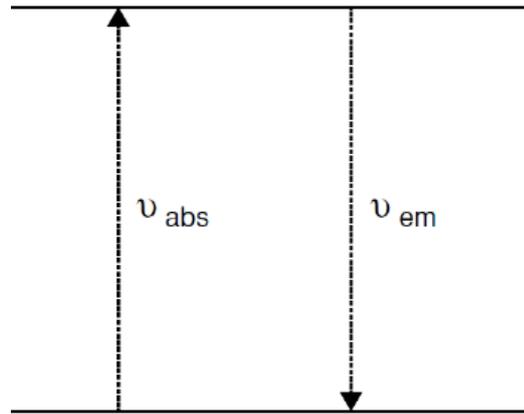
## 2.4. Propiedades ópticas

Cuando la absorción de la luz conduce a la emisión, hablamos de fotoluminiscencia, es decir, luminiscencia producida por absorción y emisión de luz. Este fenómeno se presenta en lámparas fluorescentes y en lámparas LED que utilizan fósforos conversores. Este tipo de dispositivos de iluminación, utiliza los fósforos para cambiar, al menos parcialmente, la longitud de onda de la radiación emitida por el LED. La absorción óptica puede tener lugar en las impurezas (centros ópticos), ya sean los iones activadores o los iones sensibilizadores. Los iones sensibilizadores se usan cuando la absorción óptica de los iones activadores es demasiado débil (por ejemplo, porque la transición óptica está prohibida) para que pueda ser utilizada en dispositivos prácticos. [61] Realizaremos un estudio de las propiedades fotoluminiscentes de estos fósforos analizando los espectros de excitación y emisión. Este estudio se llevó a cabo con la ayuda de un fluorómetro (Acton Research Corporation) equipado con una lámpara de xenon de 450 W de potencia como fuente de excitación, en un amplio rango de longitudes de onda que va de 300 a 700 nm. La señal de salida se detecta con ayuda de un tubo fotomultiplicador Hamamatsu (R955). En el caso de los espectros de emisión, se utilizaron varias fuentes de bombeo que se describirán más adelante.

### 2.4.1. Corrimiento Stokes

Los materiales luminiscentes pueden emitir luz después de absorber la energía de un fotón incidente. De manera general, se establece que una fracción de la energía absorbida es emitida a frecuencias más bajas que la del haz incidente. En otras

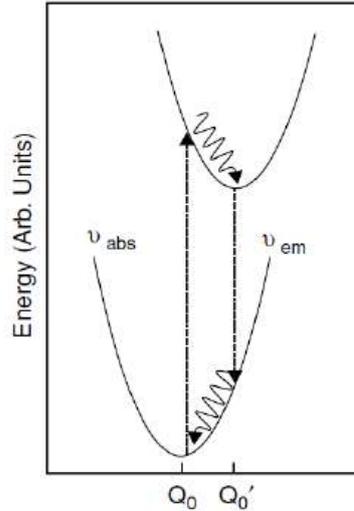
palabras, el espectro de emisión es recorrido hacia energías más bajas con relación al espectro de absorción. Este fenómeno es llamado corrimiento Stokes. La Figura 2.1 muestra un sistema de energía de dos niveles, el cual corresponde a un ion activo embebido en un arreglo cristalino.



**Figura 2.1:** Absorción y emisión de energía en un sistema de dos niveles.

En este sistema, el ion y el arreglo cristalino que lo rodea se encuentran en posiciones fijas, a esto se le conoce como arreglo rígido. Sin embargo, una gran variedad de modelos sugieren que los iones en los sólidos están vibrando alrededor de sus posiciones de equilibrio y los iones observan a los iones vecinos a diferentes distancias y, por consiguiente, hay variaciones en la fuerza de los enlaces químicos. Entonces los estados en la Figura 2.1, deben ser ahora considerados como estados continuos de los estados relacionados a las posibles distancias entre los enlaces químicos entre el ion activo y los iones vecinos. [61,62] Si se asume la distancia  $Q$  en una sola dimensión, y que los iones vecinos se mueven de manera armónica, los dos niveles de energía de la Figura 2.1 se vuelven parábolas, como en la Figura 2.2; entonces se deben considerar los siguientes cuatro pasos. Primero, un electrón en el estado base es promovido a un estado excitado sin ningún cambio en  $Q_0$ , que representa la posición de equilibrio en el estado base. Después, el electrón se relaja dentro del estado electrónico hasta su posición mínima  $Q'_0$ , que representa su posición de equilibrio en el estado excitado (esta relajación es un proceso no radiativo). La fluorescencia se produce desde este

mínimo del estado excitado  $Q'_0$  al estado base sin ningún cambio en la coordenada, es decir,  $Q = Q'_0$ . Finalmente, el electrón se relaja dentro de estado electrónico hasta el mínimo del estado base  $Q_0$ . Como resultado, la emisión ocurre a una frecuencia  $h\nu_{em}$ , la cual es menor que  $h\nu_{abs}$ . La diferencia en la energía  $\Delta = h\nu_{abs} - h\nu_{em}$  es una medida del corrimiento Stokes.



**Figura 2.2:** Absorción y emisión de energía mostrando el corrimiento Stokes.

Las consecuencias que este modelo implica, sugieren que racionaliza la pérdida de energía debido al corrimiento de Stokes. Luego racionaliza el enfriamiento térmico y la transferencia de energía, y finalmente muestra que la relajación del estado excitado debe minimizarse para obtener una luminiscencia eficiente [61].

## 2.5. Transmitancia óptica

La transmitancia  $T(\lambda)$  se define como la relación de la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra  $I(\lambda)$  entre la intensidad de la señal de referencia  $I_0(\lambda)$ . En un espectro de transmisión,  $T$  se traza como una función de la longitud de onda. Se midió la transmitancia óptica de los fósforos  $\text{SrBaSiO}_4:0.16\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  a diferentes espesores y en un intervalo de longitudes de onda que van desde 350 a 800 nm utilizando el espectrómetro UV-Vis Cary 5000 a temperatura ambiente.

## 2.6. Tiempos de vida

Las curvas de decaimiento fluorescente fueron obtenidas utilizando un diodo láser pulsado a picosegundos Horiba scientific (DD-405L) como fuente de bombeo. La señal de salida fue analizada con ayuda de un osciloscopio a 500 MHz y 2.5 GS/s (HDO 5054, Teledyne LeCroy). Debido a que la intensidad de la emisión de los fósforos es dependiente de la temperatura, fue necesario realizar mediciones de la señal emitida por los fósforos como función de la temperatura. Las mediciones fueron realizadas desde temperatura ambiente (RT) 25 °C hasta 175 °C con incrementos de 25 °C.

## 2.7. Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica se midió con ayuda de un espectrofluorómetro de la marca Edinburgh Instruments, el cual está equipado con un módulo de esfera integradora modelo SC-30 con un diámetro interno de 150 mm. Estas mediciones se realizaron en pastillas de fósforo cerámico según el protocolo de medición, realizando mediciones directas e indirectas de las muestras.

## 2.8. Propiedades lumínicas

Para medir las propiedades radiométricas, se montaron discos cerámicos activados con iones  $Ce^{3+}$  y  $Eu^{2+}$  sobre LEDs comerciales. Se utilizó una esfera integradora de 1 m de diámetro (Labsphere Co.) para medir la coordenada de color de la temperatura (CCT), el índice de reproducción cromática (CRI), las coordenadas de color CIE y la eficacia luminosa con una corriente de polarización de 20 mA. El conocimiento de estos parámetros resulta determinante ya que pueden definir si un material es apto o no para ser utilizado en dispositivos de iluminación de estado sólido.

# Capítulo 3

## Caracterización estructural

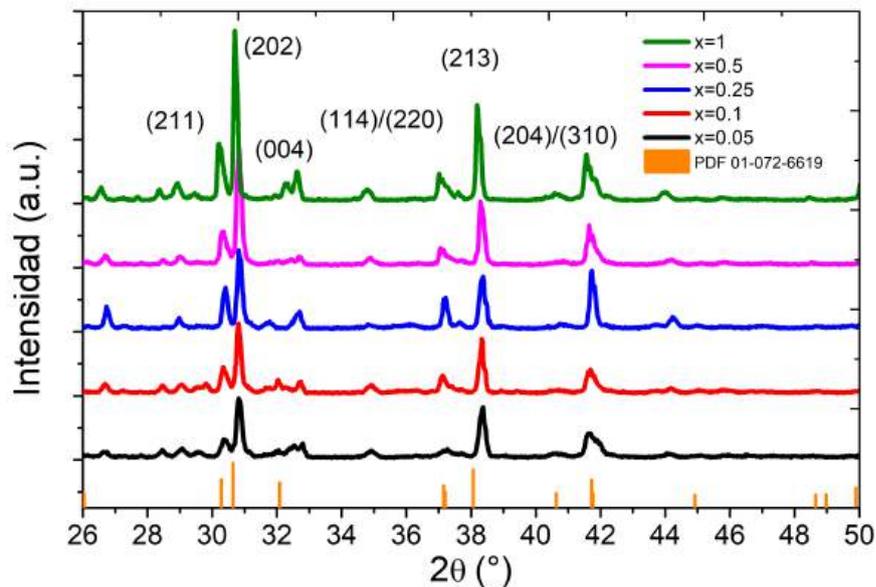
La técnica de difracción de rayos X (XRD) nos permitió conocer los rasgos cristalográficos de los fósforos cerámicos en cuestión. Entonces, para describir las características y las posibles variaciones entre las estructuras cristalinas de los fósforos sintetizados, fue necesario obtener el difractograma de rayos X de los fósforos SBASOF: $x\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{SrBaSiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$ . Las mediciones se llevaron a cabo para las concentraciones previamente seleccionadas de los iones. Con esta información, logramos caracterizar los rasgos estructurales de nuestros materiales, los cuales describiremos a continuación.

### 3.1. Estructura cristalina de $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$

Típicamente, los fósforos oxifluorados en polvo son sintetizados por medio de la técnica de reacción de estado sólido, la cual fue descrita brevemente en el capítulo anterior. Una de las grandes ventajas de esta técnica de sintetización es que permite obtener un tamaño de partícula del fósforo en polvo del orden de micrómetros. Con base en nuestros resultados sabemos que es posible compactar y densificar considerablemente los fósforos en polvo con ayuda de diferentes tratamientos térmicos. Esto se logra utilizando altas temperaturas con las que se pueden producir tabletas

de alta densidad debido a la coalescencia de las micropartículas. Entonces, realizamos diferentes pruebas modificando el tiempo y la temperatura para sintetizar los fósforos oxifluorados con el objetivo de obtener una adecuada transmitancia óptica y una alta densificación en el material sin perder intensidad en la luminiscencia.

La Figura 3.1 muestra el patrón de difracción (XRD) del fósforo SBASOF: $x\text{Ce}^{3+}$  para las concentraciones del ion cerio previamente seleccionadas ( $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$  and  $1$  mol %). Estos patrones coinciden con la fase de referencia  $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$  que pertenece a una gran familia de oxifluorados tetragonales que describiremos más adelante en esta sección. Estos patrones de difracción corresponden a un sistema cristalino tetragonal y al grupo espacial  $I4/mcm$  de acuerdo con el archivo de difracción de polvos PDF 01-072-6619. El difractograma experimental obtenido es isoestructural con los oxifluorados recientemente desarrollados  $\text{Sr}_2\text{BaAlO}_4\text{F}$  (SBAF) [11] y una nueva familia de oxifluorados representada por  $\text{Sr}_{3-x}\text{M}_x\text{AlO}_4$  donde M puede estar representada por bario o calcio [36].



**Figura 3.1:** Patrón de difracción de rayos X de SBASOF: $x\text{Ce}^{3+}$  con  $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$  y  $1$  mol %.

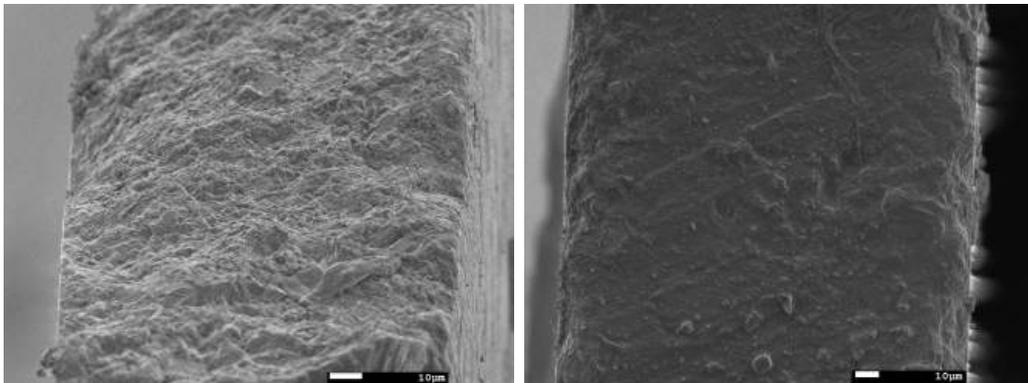
Se puede observar en los patrones de difracción que la cristalinidad de las muestras aumenta conforme se incrementa la concentración de  $\text{Ce}^{3+}$ , debido a un mejor ordenamiento cristalino de la fase. Los picos de difracción menos intensos observados a 28, 29, 30 and 35° corresponden a una fase adicional de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  de acuerdo con el archivo PDF 01-076-7488. Además, vemos un pico de difracción no identificado cerca de 44° el cual puede corresponder a alguna impureza. Este pico también se puede observar en algunos fósforos oxifluorados reportados previamente, el cual no está relacionado con ninguno de los elementos individuales del compuesto  $\text{SBASOF}:\text{xCe}^{3+}$  [63–65]. Con los datos del patrón de difracción de rayos X pudimos estimar que las dimensiones de la celda unitaria de la muestra correspondiente a la concentración de 1 mol % de  $\text{Ce}^{3+}$  son  $a = b = 6.8804 \text{ \AA}$  y  $c = 11.0210 \text{ \AA}$ , las cuales son similares con algunos parámetros de celda unitaria reportados anteriormente [11, 34, 36].

Es bien conocido que la estructura  $\text{Sr}_{3-x}\text{M}_x\text{AlO}_4$  implica dos sitios de Wyckoff para el  $\text{Sr}^{2+}$  conocidos como coordinación-10 Sr(1) y coordinación-8 Sr(2) [36, 37]. Cada fluoruro está coordinado con cuatro iones Sr(2) en el plano ab, y coordinado con dos iones Sr(2) en el eje c para formar un octaedro extendido de estroncio alrededor del fluoruro [36]. Cuando el  $\text{Sr}^{2+}$  es sustituido por los iones de tierras raras o por las tierras alcalinas ( $\text{Ce}^{3+}$  y Ba, en este trabajo), se pueden observar diferencias significativas en el entorno de coordinación entre los dos sitios de Wyckoff del estroncio. Se espera que estas diferencias favorezcan las propiedades de sintonización de la emisión [13, 36, 63]. En un estudio realizado por Denault et al. [11], se propone que los sitios 8h y 4a en este tipo de estructuras, que pertenecen al grupo espacial  $I4/mcm$ , están completamente ocupados por Sr y Ba, respectivamente. El aluminio (Al) ocupa el sitio 4b, el flúor (F) ocupa el sitio 4c y el oxígeno (O) ocupa el sitio 16l. En este tipo de estructuras el estroncio corresponde a un poliedro con número de coordinación 8 y el bario 10. Por otro lado, Setlur y colaboradores [35], sugieren

que la mayoría de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  sustituyen al ion que se localiza en el sitio de Wyckoff 8h y que surgen múltiples centros fluorescentes  $\text{Ce}^{3+}$  relacionados con estos cambios entre aniones y cationes. Es importante mencionar que el patrón de difracción de nuestros fósforos nos permite concluir que nuestro material pertenece justamente a dicho grupo espacial (I4/mcm), el cual presenta una simetría mayor que la correspondiente a la fase  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  (grupo espacial P4/ncc). Otros grupos de investigación han utilizado XRD de alta resolución para materiales similares y, al igual que nosotros, no han encontrado evidencia de picos adicionales que correspondan al grupo espacial P4/ncc. Gracias a estos reportes, son bien conocidas las ventajas estructurales de este arreglo cristalino y el gran efecto que tiene en las propiedades fotoluminiscentes de los fósforos oxifluorados contaminados con  $\text{Ce}^{3+}$ .

### 3.2. Análisis morfológico de $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$

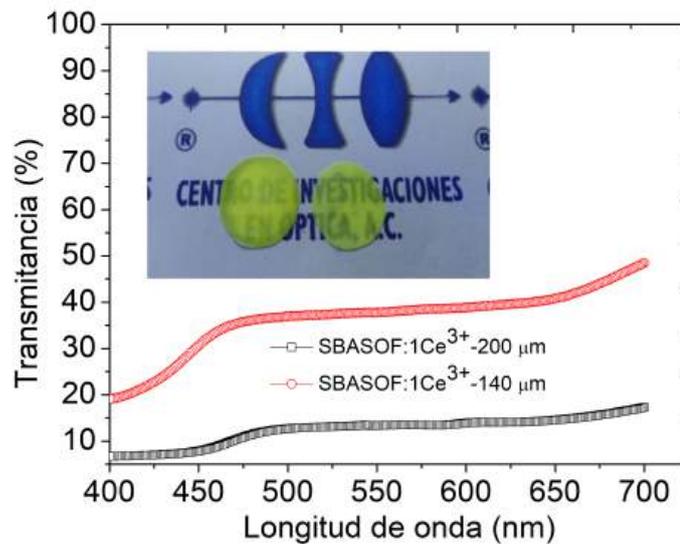
Las imágenes de SEM en la Figura 3.2 a) y b) muestran la morfología de una zona de la sección transversal de la muestra SBASOF:1 $\text{Ce}^{3+}$  con a) 140  $\mu\text{m}$  y b) 170  $\mu\text{m}$  de espesor. La superficie de sección transversal muestra una morfología irregular y algunas partículas con tamaños aproximados de 5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Como se puede observar casi no hay microporos, los cuales pueden modificar las propiedades fotoluminiscentes de estos fósforos.



**Figura 3.2:** Imágenes SEM de una porción de la superficie de sección transversal de la muestra SBASOF: $\text{Ce}^{3+}$  con A) 140  $\mu\text{m}$  y B) 170  $\mu\text{m}$  de espesor.

Sin embargo, creemos que se debe realizar un estudio posterior para demostrar esta suposición así como su posible relación con la limitada transmitancia óptica observada en nuestros materiales.

La Figura 3.3 muestra que después del tratamiento térmico realizado a 1400 °C durante 3 horas y 1500 °C por 1 hora, los fósforos SBASOF:1Ce<sup>3+</sup> presentan una transmitancia óptica menor a ~40 % y ~15 %. Esta medición se realizó para el rango de longitudes de onda que va de 475 a 650 nm y espesores de 140 y 200 μm, respectivamente. Creemos que este hecho está asociado con la alta densificación, en parte, debido a la disminución de microburbujas y poros en este tipo de pastillas de fósforo cerámicos [59].

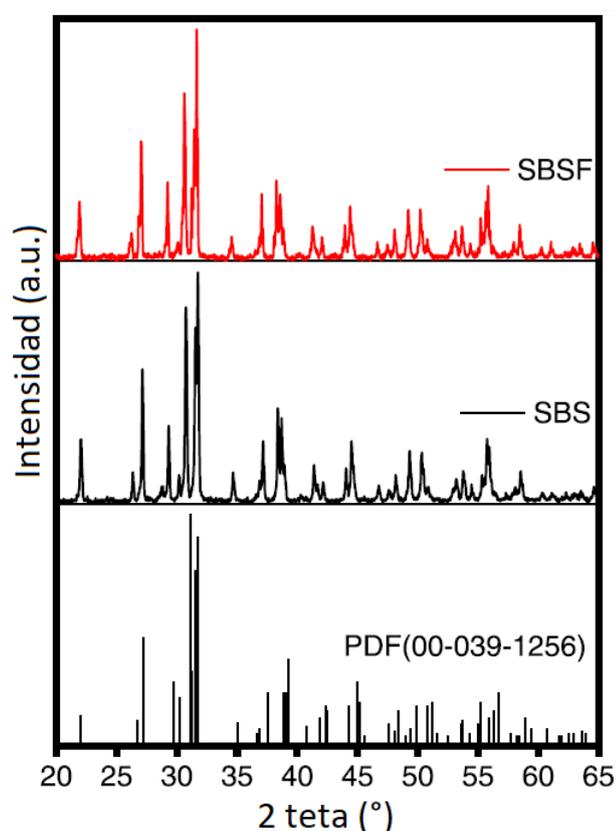


**Figura 3.3:** Transmitancia óptica de la muestra SBASOF:Ce<sup>3+</sup> con 140 y 200 μm de espesor. Se observa una alta absorción de la luz azul en el intervalo que va de 400-470 nm. El recuadro muestra dos pastillas de la misma muestra con 200 μm (izquierda) y 140 μm (derecha) de espesor.

### 3.3. Estructura cristalina de SrBaSiO<sub>4</sub>

La figura 3.4, muestra el patrón típico de la difracción de rayos X de los fósforos SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup> y SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>. Los picos de difracción pueden ser inde-

xados con la fase ortorrómbica Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> que corresponde al grupo espacial *pnma* (62)(PDF 00–039–1256). Durante el análisis de los patrones de difracción, se detectaron ligeros cambios en las propiedades estructurales de Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> como consecuencia de los compuestos BaF<sub>2</sub> o EuF<sub>3</sub> añadidos. Es posible notar que los patrones de difracción de las muestras SrBaSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> y SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup>,F<sup>-</sup> muestran un ligero desplazamiento hacia ángulos más pequeños en comparación con Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, siendo más pronunciado este corrimiento en SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup>,F<sup>-</sup>.



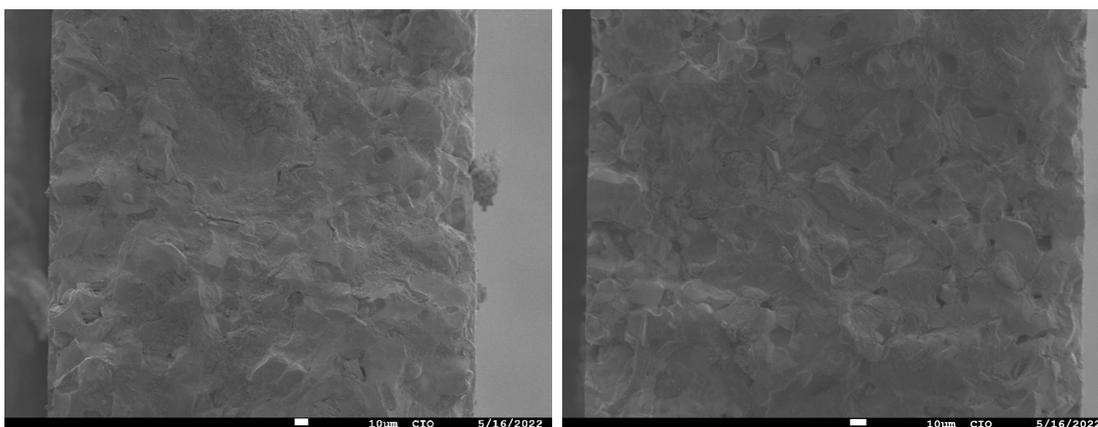
**Figura 3.4:** Patrones XRD de los fósforos SrBaSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> y SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup>,F<sup>-</sup> para  $x = 0.009$  mol %

Este fenómeno se debe a la diferencia que hay entre los radios iónicos de ion Sr<sup>2+</sup> y el ion Ba<sup>2+</sup> debido a que este último sustituye parcialmente al Sr<sup>2+</sup>. Por lo tanto, el reemplazo del Sr<sup>2+</sup> cuyo radio iónico es  $r = 1.13 \text{ \AA}$  por Ba<sup>2+</sup> con radio iónico  $r = 1.35 \text{ \AA}$  genera un aumento en el volumen de la red cristalina. Esto promueve un desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos más pequeños, es decir,

hacia la izquierda. Además, se observa un desplazamiento mayor para la muestra SBSF, que está asociado al reemplazo del ion O<sup>2-</sup> ( $r = 1.45 \text{ \AA}$ ) por dos iones F<sup>-</sup> ( $r = 1,36 \text{ \AA}$ ). El intercambio entre los iones mantiene en equilibrio la carga eléctrica en la estructura cristalina. Este fenómeno se ha observado también en otros fósforos, por ejemplo, en CaO:Ce<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>, F<sup>-</sup> [66]. Con base en los difractogramas obtenidos, se asume un comportamiento similar debido a la ausencia de picos adicionales relacionados con los iones F<sup>-</sup> en los patrones de difracción y se atribuye a su integración exitosa en la red cristalina de los fósforos.

### 3.4. Análisis morfológico de SrBaSiO<sub>4</sub>

La figura 3.5 muestra las imágenes de la morfología de sección transversal de la fractura de dos discos del fósforo SrBaSiO<sub>4</sub>:0.009Eu<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>. Es posible observar algunos poros, la aglomeración de forma irregular y una amplia distribución de tamaño de partícula. La razón de tal aglomeración se debe a la coalescencia de las partículas como consecuencia de la alta temperatura a la que se fabricaron los discos cerámicos. Podemos deducir que la mayoría de las partículas del fósforo sintetizado y los poros generados en este proceso, están en el rango micrométrico.



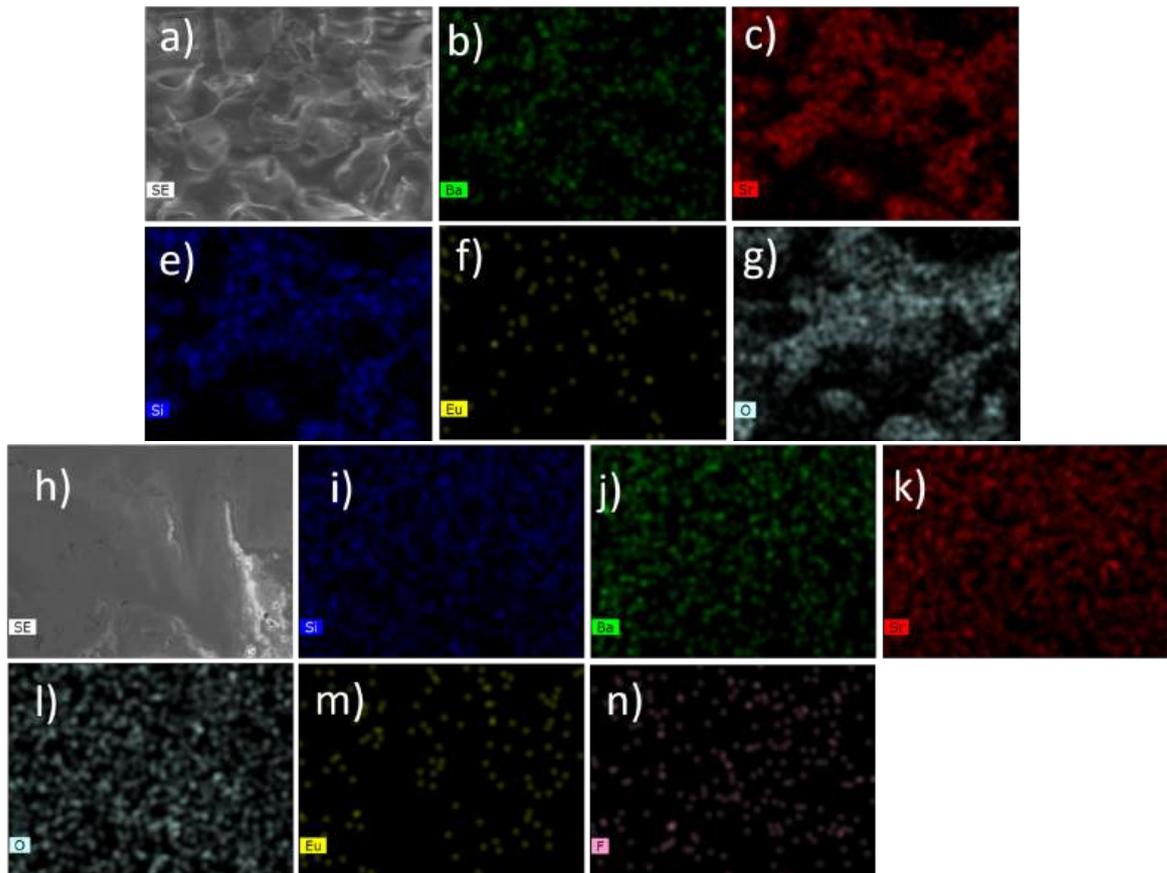
**Figura 3.5:** Imágenes SEM de la morfología de la sección transversal de SrBaSiO<sub>4</sub>:0.009Eu<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>.

Este parámetro es muy importante en los fósforos conversores y sus posibles apli-

caciones en el área de iluminación de estado sólido, ya que esto contribuye a una menor dispersión de la luz.

El mapeo EDS de los elementos Sr, Ba, Si, Eu, O y F se muestra en la figura 3.6. Se puede observar que están distribuidos homogéneamente en las partículas del fósforo. Con esta técnica se determinó la razón molar promedio de Sr:Ba:Si:O 1:1:1:4, que corresponde con la estequiometría esperada según la fórmula SrBaSiO<sub>4</sub>. Consideramos que las propiedades estructurales descritas hasta ahora, han sido obtenidas con ayuda de los aditivos de sinterización utilizados durante el proceso. Estos aditivos juegan un rol clave en la fabricación de discos cerámicos translúcidos. Su adecuada selección, está frecuentemente relacionada con los factores espectroscópicos, radiométricos, térmicos, mecánicos y químicos que se desean alcanzar. Para dilucidar la importancia de los aditivos de sinterización, se fabricaron dos lotes de muestras con y sin los compuestos BaF<sub>2</sub> y EuF<sub>3</sub> (utilizados como aditivos). Se fabricaron algunos discos del ortosilicato SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup> mediante el método de reacción en estado sólido a 1350 y 1450 °C sin utilizar aditivos de sinterización. El disco cerámico calcinado a 1350 °C presenta un aspecto opaco, es poco compacto y se rompe con mucha facilidad. Debido a esto, su aplicación práctica se ve comprometida y, entonces, esta ruta de fabricación se descarta. A la temperatura de 1450 °C, la muestra se vuelve más compacta pero no se observa algún incremento visible de la transparencia. Por otro lado, si se utiliza una mayor temperatura, la muestra se pega al crisol y esto complica demasiado su extracción. En un intento por mejorar la transparencia, se ha evaluado la estrategia de los fósforos en vidrio (PIGs). Esta estrategia combina fósforos policristalinos y algún compuesto de vidrio, no obstante, la fotoluminiscencia (PL) de estos materiales se atenúa como efecto de la temperatura de sinterización y la composición del vidrio. De hecho, este enfoque es muy útil para fósforos altamente estables como los basados en matrices de YAG y LuAG. Sin embargo, no es factible para silicatos activados con Eu<sup>2+</sup> o aluminatos que presen-

tan baja estabilidad y cuyas propiedades de luminiscencia se ven modificadas por la composición del vidrio [67]. Por lo tanto, para mejorar la densificación del disco cerámico SrBaSiO<sub>4</sub>, los compuestos BaF<sub>2</sub> y EuF<sub>3</sub> se seleccionaron como aditivos de sinterización. Hoy en día, los compuestos BaF<sub>2</sub>, de BaCl<sub>2</sub>, NaF y KF, se usan comúnmente como fundente para disminuir la temperatura de sinterización. Entre estos, el BaF<sub>2</sub> indujo una mejora en la intensidad de la luminiscencia del YAG [68].

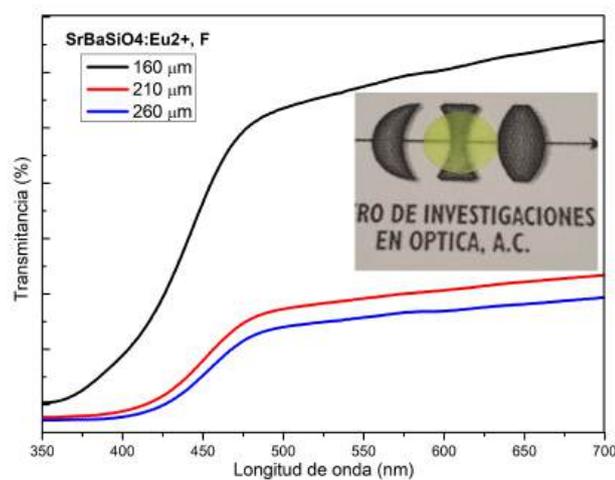


**Figura 3.6:** Imágenes SEM y mapeo EDS de SBS de a) a g) y SBSF de h) a n).

Para la fabricación de los discos, los precursores se sometieron, previamente, a un tratamiento térmico a 1100 °C en una atmósfera de aire. En esta etapa del proceso, los iones de flúor se volatilizan y el BaF<sub>2</sub> se oxida para formar el óxido BaO. Posteriormente, el material obtenido se muele y pulveriza para fabricar pastillas que se sinterizan a 1350 °C durante 4 h para promover la coalescencia de las partículas. Dado que BaF<sub>2</sub> tiene un punto de fusión más bajo, este interactúa con los materiales

precursores para formar una composición eutéctica, entonces, una reacción sólido-líquido procede en consecuencia a la formación de un disco cerámico translúcido de SrBaSiO<sub>4</sub> dopado con iones F<sup>-</sup>. Para verificar la compacidad de los discos, se midió la densidad de las muestras, la cual aumentó de 4.12 a 4.39 g/cm<sup>3</sup> sin y con la introducción de los compuestos BaF<sub>2</sub> y EuF<sub>3</sub>. Este resultado muestra la enorme importancia de los aditivos de sinterización como el BaF<sub>2</sub>, que se introduce en la red cristalina y evita la formación de fases adicionales o coexistentes que pudieran ser consideradas como impurezas.

La transmitancia óptica de los discos cerámicos es un factor importante que determina la duración de la interacción entre la fuente de excitación y el material activo. Sin embargo, una alta transparencia no es un requisito inequívoco indicativo de extracción de luz favorable en un dispositivo pcLED; de hecho limita la eficacia luminosa debido a la reflexión total interna asociada a la baja probabilidad de interacción con las burbujas en el disco [69]. Por lo tanto, una cantidad equilibrada de dispersión originada por los poros entre las partículas mejora la extracción de luz y en consecuencia incrementa así la eficacia luminosa (LE).



**Figura 3.7:** Efecto del espesor en los espectros de transmitancia de los discos SrBaSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,F<sup>-</sup>. El recuadro muestra la fotografía correspondiente del disco cerámico de 160 μm.

La figura 3.7 muestra los espectros de la transmitancia óptica de los discos cerámicos de SrBaSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,F<sup>-</sup>. La medición se realizó en un intervalo de 350 a 700 nm para discos con espesores de 160, 210 y 260 μm. El disco con espesor de 160 μm muestra una transmitancia máxima de 1.71 %. Para los espesores de 210 y 260 μm, el valor de la transmitancia disminuye a 0.86 % y 0.69 %, respectivamente. El recuadro en la figura 3.7 muestra la imagen de un disco de cerámico altamente transparente, que permite observar con facilidad el logotipo subyacente. En comparación con la muestra SBS sin dopar, sinterizada solo con compuestos de óxido, el fósforo SBSF dopado con F<sup>-</sup> muestra una mayor transparencia. La razón de este comportamiento la asociamos a un aumento de la densificación del disco, debido a la eliminación de vacíos y poros que son los principales centros de dispersión. Esto implica que los iones de flúor no afectan la transparencia de las muestras. Es decir, los aditivos BaF<sub>2</sub> y EuF<sub>3</sub> con punto de fusión más bajo que los óxidos en el fósforo, interactúan en la composición como fase líquida llenando los espacios entre las partículas.

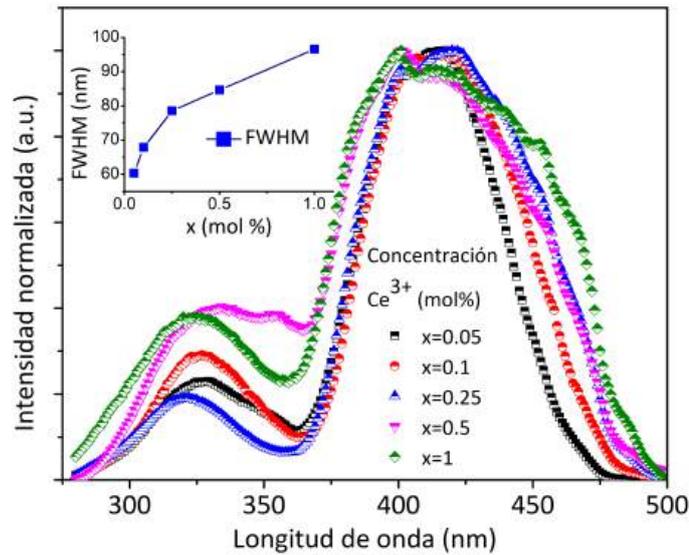
# Capítulo 4

## Propiedades ópticas

En este capítulo describiremos las propiedades ópticas de los discos cerámicos de fósforo de las muestras  $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$ . Las mediciones correspondientes fueron realizadas a temperatura ambiente. Analizamos los espectros de excitación y emisión luminiscente a diferentes concentraciones del ion cerio y los efectos de estas variaciones en el desempeño de los parámetros de iluminación de los dispositivos propuestos.

### 4.1. Espectro de excitación de $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$

La fluorescencia de los compuestos activados con  $\text{Ce}^{3+}$  es ampliamente conocida y consiste en una banda amplia de emisión. Los espectros de emisión muestran una banda ancha y asimétrica con un FWHM que oscila entre 103 y 114 nm dependiendo de la concentración del ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Este ion tiene una configuración  $4f^1$ , y el estado fundamental es un doblete etiquetado por  $^2f_{5/2}$  y  $^2f_{7/2}$ . Los estados excitados más bajos son los componentes del campo cristalino de la configuración  $5d$  [70]. La figura 4.1 muestra los espectros de excitación de la fotoluminiscencia (PLE) de  $\text{SBASOF}:\text{xCe}^{3+}$  para  $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$  y  $1$  mol % de contenido de  $\text{Ce}^{3+}$ .



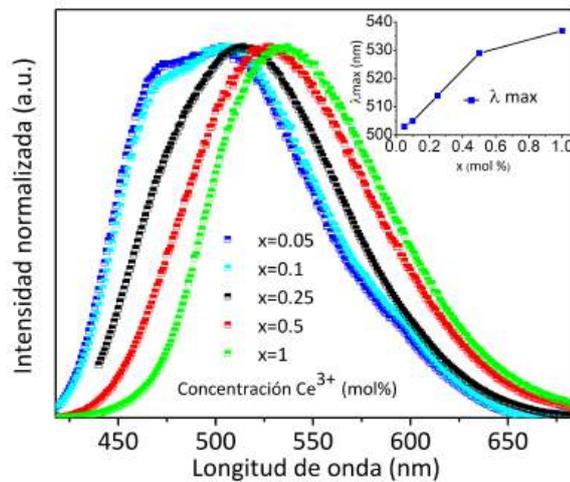
**Figura 4.1:** Espectros de excitación PL de SBASOF: $x\text{Ce}^{3+}$  observados a 535 nm para valores  $x$ : 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1.0 mol%. El recuadro muestra la ampliación del espectro en función de la concentración.

Se observa un ensanchamiento en los espectros de excitación con el aumento en la concentración de dicho ion. Este fenómeno se grafica en el recuadro de la figura 4.1. Los espectros muestran un ensanchamiento más de 35 nm FWHM en la curva de excitación para  $x = 1$  mol % en comparación con la muestra de concentración mínima  $x = 0.05$  mol % de  $\text{Ce}^{3+}$ . Este ensanchamiento se atribuye a los múltiples centros de  $\text{Ce}^{3+}$  presentes en esta matriz. Los cambios en la posición de energía del  $\text{Ce}^{3+}$  del nivel  $5d^1$  frente al estado fundamental de  $4f^1$  están relacionados con la composición del fósforo [35]. Estos resultados indican que el intervalo de excitación de los fósforos oxifluorados, puede combinarse con los LEDs comerciales InGaN (385 y 460 nm). Estos exhiben una banda amplia de emisión que puede aprovecharse en dispositivos para iluminación de estado sólido. Desde este punto de vista, el corrimiento de la excitación hacia el rojo, se vuelve un factor muy significativo ya que la potencia óptica en un chip LED de 430 nm es mayor que la de un chip con pico de emisión en 390 nm. Además, bajo una excitación de 390 nm, el corrimiento de Stokes es mayor, lo que promueve la pérdida de energía al convertir la luz ultravioleta en luz visible. En consecuencia, se obtiene una mayor eficacia luminosa para longitudes

de onda mayores. Es interesante observar que la muestra de 1 mol% incluso puede ser excitada con un chip LED azul. En 450 nm la banda de excitación disminuye un 23% de la intensidad pico; mientras que de 401 a 422 nm es casi constante. Este comportamiento abre la posibilidad de diseñar dispositivos de luz blanca con cromaticidad sintonizable.

## 4.2. Espectro de emisión de $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$

En la figura 4.2 se presentan los espectros de emisión de PL de SBASOF como función de la concentración de  $\text{Ce}^{3+}$  utilizando una longitud de onda de excitación de 400 nm. La emisión de este fósforo dopado con  $\text{Ce}^{3+}$  se origina a partir de una transición del estado excitado  $5d^1$  a los estados fundamentales  $2f_{5/2}$   $2f_{7/2}$ . La concentración del ion y la longitud de onda de excitación también modifican el color de la emisión. Por ejemplo, cambia de azulado (471 nm) a amarillento (537 nm) con el incremento de la concentración de  $\text{Ce}^{3+}$ .



**Figura 4.2:** Espectros de emisión PL de  $\text{SBASOF}:\text{xCe}^{3+}$  a RT ( $\lambda_{exc}=400$  nm) con x: 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 mol%. El recuadro muestra el desplazamiento del pico máximo de emisión hacia el rojo, como función de la concentración de  $\text{Ce}^{3+}$ .

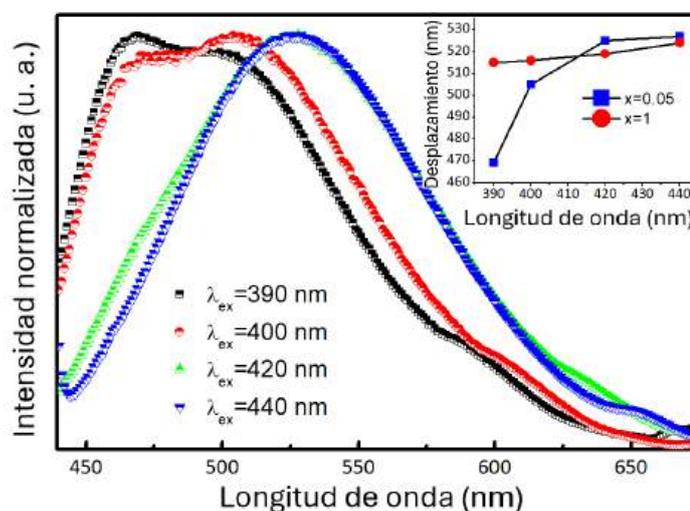
Esta característica de nuestras muestras es muy relevante debido a que el pico de color emitido en otros materiales dopados con  $\text{Ce}^{3+}$  apenas cambia y ese cam-

bio va acompañado de un deterioro en la luminiscencia. De hecho, el enfoque más común es reemplazar parcialmente un elemento de la matriz. Por ejemplo, el YAG activado con  $\text{Ce}^{3+}$  desplaza 30 nm el pico de emisión hacia la región roja al agregar iones  $\text{Gd}^{3+}$ . Sin embargo, presenta una notable disminución en la intensidad de la luminiscencia, al aumentar la concentración del ion ( $\text{Gd}^{3+}$ ) [71]. En nuestros discos de fósforo cerámico no se observó ningún cambio significativo en la intensidad de la luminiscencia.

Las muestras con 0.05 y 0.1 mol % presentan dos picos de emisión, el primero está ubicado en 471 nm y el pico de emisión principal está centrado en 503 nm. Además, el incremento en la concentración de  $\text{Ce}^{3+}$  de 0.25 a 1 mol % produce una fuerte disminución en el pico de emisión ubicado en 471 nm y cambia el pico principal a una emisión amarillenta (537 nm). Es importante tener en cuenta que aunque el pico de emisión cambia a una longitud de onda mayor, el pico máximo de excitación permanece casi constante. Im et al [34] sugiere que las variaciones de los picos de emisión se deben a cambios en los sitios de sustitución del ion  $\text{Ce}^{3+}$ , o debido a la transferencia de energía entre dos centros de  $\text{Ce}^{3+}$ . Sin embargo, no es posible determinar qué sitios de sustitución en la red huésped están ocupados por el ion  $\text{Ce}^{3+}$  a una baja concentración de iones  $\text{Ce}^{3+}$ . Además, se puede inferir que los iones  $\text{Ce}^{3+}$  ocupan ambos sitios Sr1 y Sr2 en la red, según muestran los dos picos de emisión. Además, el corrimiento hacia el rojo de la emisión observada se atribuye en parte a la creciente distorsión de los sitios  $\text{Ce}^{3+}$ , lo que provoca una mayor división del campo cristalino. La transferencia de energía entre los iones  $\text{Ce}^{3+}$  también contribuye a un corrimiento espectral hacia el rojo [34, 72].

La figura 4.3 muestra los espectros de emisión de PL para diferentes longitudes de onda de excitación de 390 a 440 nm para  $x=0.05$  mol %. Como se puede observar en la figura 4.3, a una longitud de onda de excitación de 390 nm, la banda de

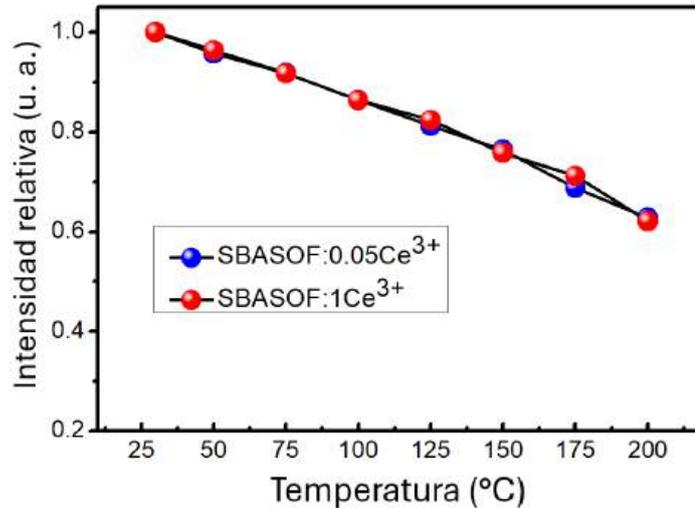
emisión en 471 nm es mayor que la de 503 nm. Sin embargo, cuando la excitación se ajusta a 400 nm, la relación entre las bandas de emisión en 471 y 503 nm cambia. La banda en 471 nm se desvanece gradualmente cuando la excitación cambia de 420 a 440 nm. El corrimiento al rojo en los espectros de emisión se puede atribuir a cambios en el campo cristalino alrededor de  $\text{Ce}^{3+}$  porque el radio iónico de  $\text{Ce}^{3+}$  es más pequeño que el radio iónico de  $\text{Sr}^{2+}$ . La presencia de múltiples centros de  $\text{Ce}^{3+}$  conduce a un ensanchamiento no homogéneo de la banda de emisión con un corrimiento al rojo en el espectro de emisión bajo una excitación de menor energía. El recuadro de la figura 4.3 muestra un pequeño desplazamiento hacia el rojo en el caso de la concentración máxima de 1 mol% en comparación con la muestra con concentración de 0.05 mol%. Esta es una característica muy importante en el área de iluminación de estado sólido porque es posible sintonizar el color de la emisión de luz.



**Figura 4.3:** Espectros de emisión PL de SBASOF:0.05Ce<sup>3+</sup> con excitación en 390, 400, 420 y 440 nm a temperatura ambiente. El recuadro muestra el desplazamiento respecto a la longitud de onda de excitación.

Las intensidades de emisión para SBASOF:0.05Ce<sup>3+</sup> y SBASOF:1Ce<sup>3+</sup> en función de la temperatura se muestran en la Figura 4.4. Los fósforos representativos SBASOF:0.05Ce<sup>3+</sup> y SBASOF:1Ce<sup>3+</sup> muestran que la intensidad de emisión rela-

tiva a 100 °C es 86.3% y a 200 °C disminuye a 62.7% y 62.0%, respectivamente. Las intensidades relativas obtenidas coinciden bien con las intensidades de fósforos oxifluorados similares reportados por otros autores [35,39].

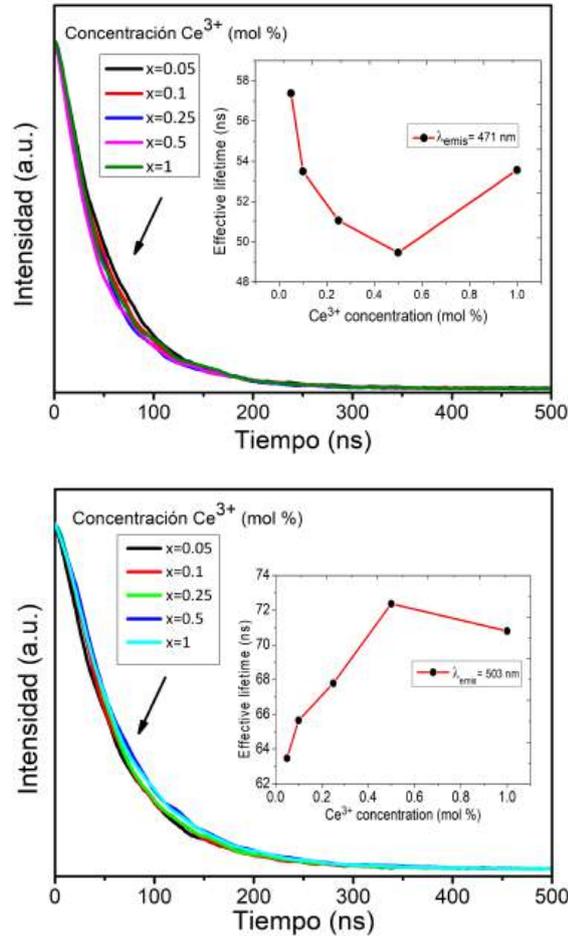


**Figura 4.4:** Intensidad integrada en función de la temperatura para los fósforos SBASOF:0.05Ce<sup>3+</sup> y SBASOF:1Ce<sup>3+</sup>.

### 4.3. Tiempos de vida y QY de Sr<sub>2,53</sub>Ba<sub>0,47</sub>AlO<sub>4</sub>F

La figura 4.5 muestra las curvas de decaimiento de la luminiscencia del estado excitado 5d al estado fundamental 4f del Ce<sup>3+</sup> para valores de x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 mol% de Ce<sup>3+</sup>. Estas señales se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando las longitudes de onda de detección de 471 y 503 nm. Los recuadros muestran los valores de los tiempos de vida efectivos calculados como función de las variaciones en la concentración del ion Ce<sup>3+</sup>. La tabla 5.2 muestra los tiempos de vida calculados utilizando una longitud de onda de bombeo de 407 nm. La señal de salida se detectó a longitudes de onda de 471 y 531 nm. Los tiempos de vida efectivos de los discos cerámicos SBASOF, muestran ligeros cambios con la variación en la concentración de Ce<sup>3+</sup>. Se puede observar que cuando aumenta la concentración de Ce<sup>3+</sup>, también aumentan los tiempos de vida de las curvas de decaimiento monitoreadas a 531

nm. Sin embargo, en la detección de 471 nm, los tiempos de vida disminuyen como consecuencia de la extinción de la banda de emisión en esa región.



**Figura 4.5:** Curvas de decaimiento de la fluorescencia para  $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$  y  $1$  mol %. La longitud de onda de excitación utilizada fue de  $407 \text{ nm}$ . La detección fue a)  $471 \text{ nm}$  y b)  $531 \text{ nm}$ .

Por ejemplo, Remya et al [73], reportó sobre un ligero incremento en los tiempos de vida fluorescentes de los fósforos cuando la concentración de los iones dopantes aumenta. Así mismo, Feng [74] sugiere que en el rango de los nanosegundos es posible ajustar las curvas de decaimiento mediante una función exponencial única. Los valores del decaimiento fluorescente  $\tau$  obtenidos en este trabajo son cercanos a los reportados en YAG dopado con  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sim 60 \text{ ns}$ ). Además, el ajuste a una función exponencial simple de las curvas de decaimiento es una característica que indica

que el  $\text{Ce}^{3+}$  ocupa preferentemente un solo entorno local en la red cristalina. De lo contrario, el comportamiento de la curva de decaimiento no podría ajustarse a una sola exponencial. En nuestras muestras, el ion  $\text{Ce}^{3+}$  ocupa la posición de Wyckoff Sr2 debido a dos razones principales. La primera razón es que el sitio Sr2 tiene un número de coordinación más pequeño ( $\text{CN} = 8$ ) y una longitud de enlace más corta que el sitio Sr1. La segunda razón, como se mencionó anteriormente, se debe a que el  $\text{Ce}^{3+}$  tiende a ordenarse en el sitio 8h. Sin embargo, la naturaleza física exacta de este comportamiento está más allá del alcance de este documento.

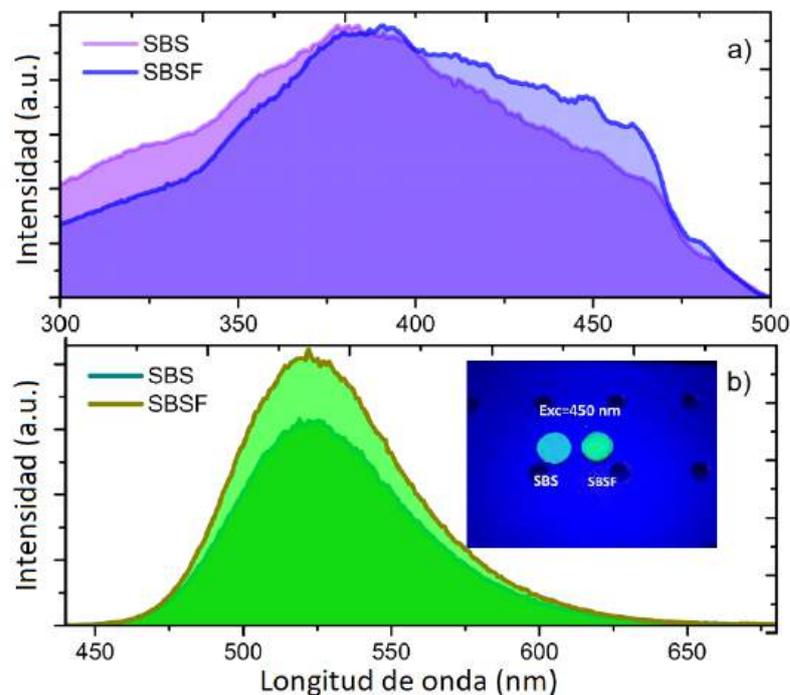
La tabla 5.2 también muestra el rendimiento cuántico (QY) para cada concentración. El QY es el número de fotones emitidos dividido por el número de fotones absorbidos [75]. Los materiales con alto rendimiento cuántico, cerca de 100 %, muestran las emisiones más brillantes [76]. Calculamos el QY para cada muestra en un intervalo de medición que va de 375 a 750 nm a temperatura ambiente. Los valores de QY reportados en este manuscrito son mayores que los de fósforos similares de  $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5$  (LSA) reportados en un trabajo anterior [1]. Nuestro fósforo presenta una eficiencia cuántica de hasta 76 %, lo que representa casi el doble a la obtenida en los fósforos LSA, que es de 42 %. Como sugiere Im [1], desde el punto de vista estructural, la geometría poliédrica es la única diferencia entre los materiales compuestos  $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$  y LSA, que incluye iones F en la estructura cristalina.

**Tabla 4.1:** Tiempos de vida efectivos calculados y eficiencia cuántica externa/interna para  $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$  y 1 mol % de contenido de  $\text{Ce}^{3+}$ .

Concentración $\text{Ce}^{3+}$ (mol %)	Tiempo de vida efectivo (ns)		Eficiencia cuántica (%)	
	471 nm	531 nm	Externa	Interna
0.05	57.37	63.47	35.96	76.6
0.1	53.49	65.66	31.04	57.6
0.25	51.05	67.79	51.19	67.8
0.5	49.46	72.36	38.70	74.8
1	53.56	70.80	62.10	71.5

#### 4.4. Espectro de excitación de SrBaSiO<sub>4</sub>

La figura 4.6 a) muestra el espectro de excitación fotoluminiscente (PLE) de los discos cerámicos de SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup>,F<sup>-</sup> (SBSF) y SrBaSiO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup> (SBS) (x = 0.009) tomando como referencia la banda de máxima emisión. Los fósforos exhiben una banda amplia de excitación que va desde de los 300 hasta los 500 nm, dicha banda está asociada a la transición 4-4 f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup> del ion Eu<sup>2+</sup>. Cuando x = 0,015, el espectro de excitación se amplía más de 28 nm en comparación con la muestra con la concentración más baja de Eu<sup>2+</sup>. Este ensanchamiento se atribuye a múltiples centros de Eu<sup>2+</sup> presentes en la matriz. Para las muestras de SBS, el pico máximo de excitación se encuentra en 378 nm, mientras que el espectro de excitación de SBSF muestra un ensanchamiento con dos hombros, uno a 379 nm y el otro en 393 nm. A partir de ahí, la intensidad del espectro de excitación disminuye moderadamente al 89 % a 405 nm y al 28 % a 450 nm.



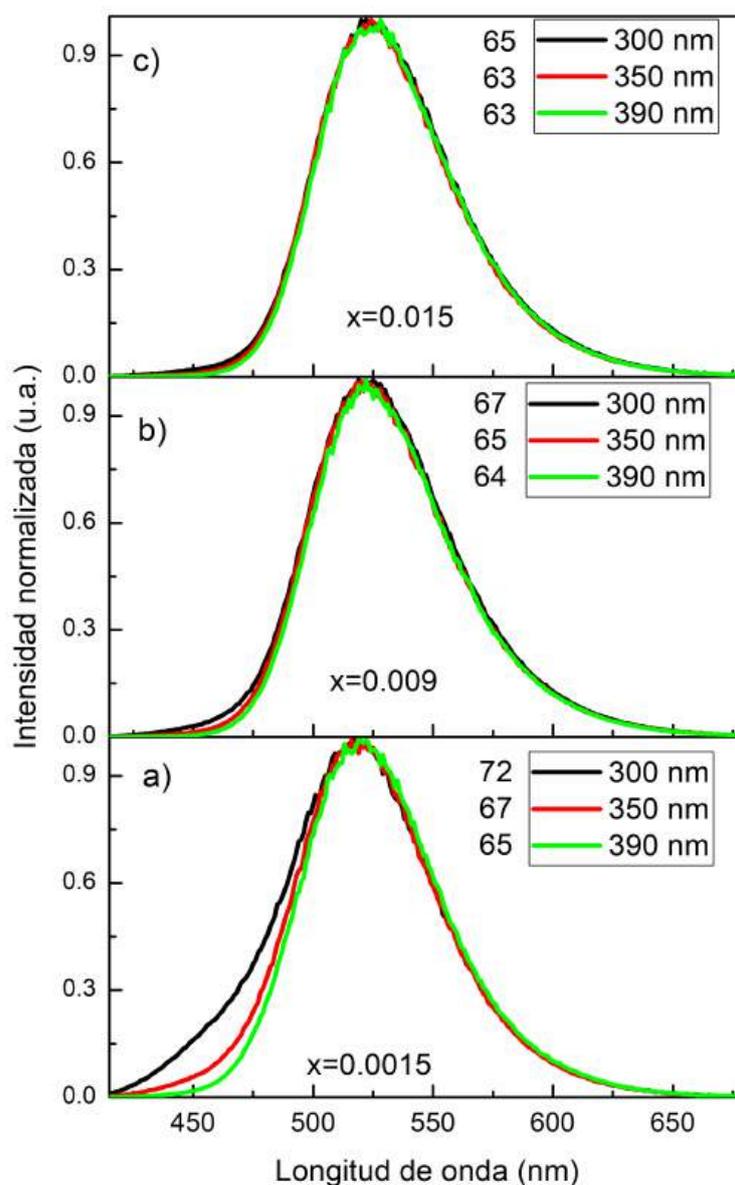
**Figura 4.6:** a) Espectros PLE y b) PL de las muestras SBS y SBSF considerando x = 0.009. El recuadro muestra los discos de cerámico SBS y SBSF excitados con  $\lambda = 450$  nm.

El recuadro en la figura 4.6 muestra una emisión mejorada de SBSF, que está correlacionada con el aumento de la eficiencia de excitación cuando es irradiada por debajo de los 450 nm. Entonces, desde la perspectiva de la iluminación de estado sólido, el corrimiento hacia el rojo de la banda de excitación promueve muchas propiedades favorables tales como menor dispersión y mayor eficiencia de excitación del LED. Sorprendentemente, el pico máximo en los espectros de excitación está fuera del rango de la curva de sensibilidad circadiana, la cual indica que la luz azul puede causar efectos perjudiciales en la salud humana [77]. Notablemente, la exposición a la luz visible en la región específica que va de 446 a 477 nm, puede promover la supresión de los niveles de melatonina en plasma hasta dos veces en comparación con la luz n-UV a 420 nm [78]. Por lo tanto, la selección apropiada de la fuente de excitación y los pcLEDs basados en n-UV son de particular importancia para su uso en aplicaciones de iluminación doméstica.

## 4.5. Espectro de emisión de $\text{SrBaSiO}_4$

La figura 4.6 b) muestra los espectros de emisión PL de  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+},\text{F}^-$  y  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  ( $x = 0.009$ ) utilizando longitudes de onda de excitación de 393 nm y 378 nm, respectivamente. La banda de emisión se deriva de las transiciones entre el estado fundamental  $4f^7$  y los componentes del campo cristalino de la configuración del estado excitado  $4f^6 5d^1$ . Los espectros de emisión de estos fósforos muestran un ancho promedio de 64 nm, con un pico de emisión máximo centrado en 524 nm para SBSF y 522 nm para SBS. Nótese que no se observan picos de emisión alrededor de 614 nm correspondientes al ion  $\text{Eu}^{3+}$  en el espectro PL. Esto indica que solo los iones  $\text{Eu}^{2+}$  están presentes en la matriz cristalina. La figura 4.6 b) también presenta una comparación de la intensidad de la emisión de los fósforos de SBS y SBSF. La emisión de SBSF es un 30 % más intensa que la del fósforo SBS, lo que destaca la importancia del rol que tienen los iones de flúor en la matriz huésped.

La figura 4.7 muestra los espectros de emisión de los fósforos SBSF como función de la concentración de  $\text{Eu}^{2+}$ . Utilizando longitudes de onda de excitación a 300 y 350 nm cuando  $x = 0.0015$ , se observa una banda de emisión asimétrica con una apariencia azulada y anchos de banda promedio de 72 y 67 nm, respectivamente. La figura 4.7a muestra que, bajo una excitación de 390 nm es posible observar una sola banda de emisión, con un ancho de banda de 65 nm.



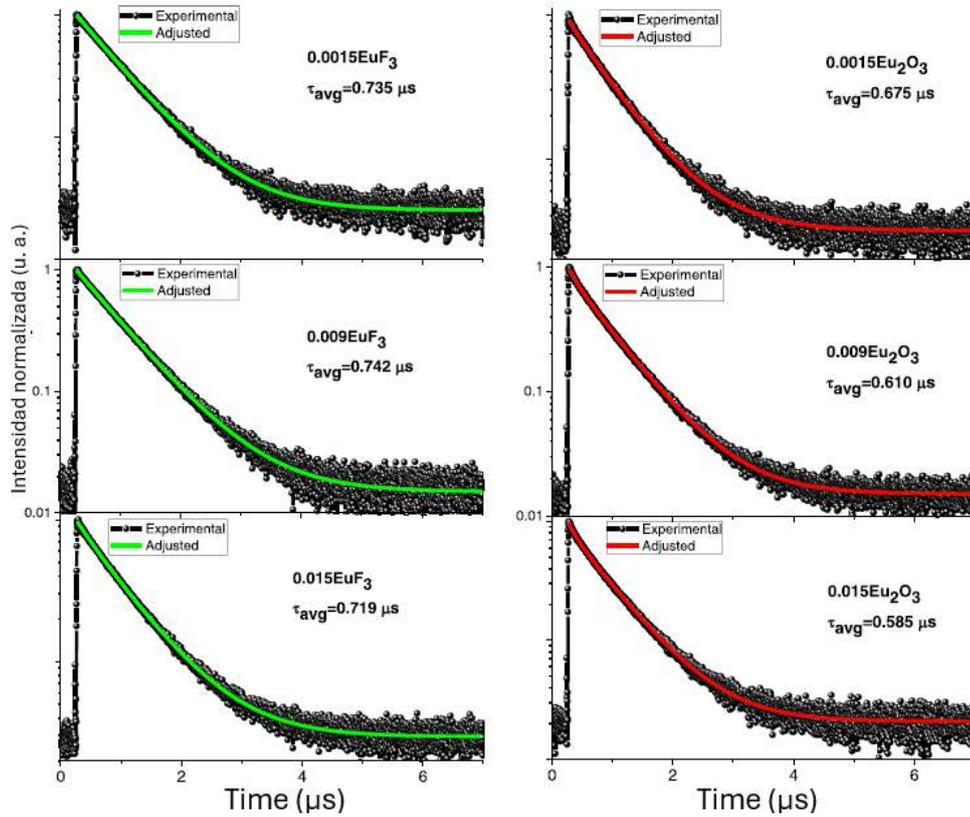
**Figura 4.7:** Espectros de emisión de SBSF como función de la concentración de  $\text{Eu}^{2+}$  y de la longitud de onda de excitación.

En las muestras con  $x = 0.009$  y  $0.015$  (figura 4.7b y 4.7c), la longitud de onda de excitación no modifica sustancialmente el ancho de banda de emisión, disminuyendo de 67 a 64 nm y de 65 a 63 nm, respectivamente.

## 4.6. Tiempos de vida de $\text{SrBaSiO}_4$

La figura 4.8 muestra la influencia de las concentraciones del  $\text{F}^-$  y el  $\text{Eu}^{2+}$  en la señal de los tiempos de decaimiento de los ortosilicatos de SBS y SBSF. Las curvas de decaimiento se ajustaron a una doble exponencial expresada por la ecuación  $I_t = I_0 + A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)}$ . Donde  $I_t$  e  $I_0$  son las intensidades de la luminiscencia en los tiempos  $t$  y  $0$ , respectivamente.  $A_1$  y  $A_2$  son constantes y, 1 y 2 se atribuyen al tiempo de vida rápido y lento de las componentes exponenciales. Por lo tanto, el tiempo de decaimiento promedio de las muestras dopadas con  $\text{Eu}^{2+}$  puede ser calculado por medio de la ecuación  $\tau_{avg} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$ . El mayor tiempo de vida se asocia con la razón entre el contenido de Sr y Ba en la composición del fósforo. El menor tiempo de vida se le atribuye a la extinción de la concentración ocasionada por la concentración de  $\text{Eu}^{2+}$  con valores de  $\sim 0.7$  y  $0.2 \mu\text{s}$ , respectivamente. El tiempo de decaimiento promedio de la muestra SBS disminuye de  $0.675$  a  $0.585 \mu\text{s}$  cuando la concentración de  $\text{Eu}^{2+}$  aumenta de  $0.0015$  a  $0.015$ . Sin embargo, para la serie SBSF se observó un incremento de  $0.735$  a  $0.742 \mu\text{s}$  para  $x = 0.0015$  y  $0.009$ , respectivamente. El tiempo de decaimiento promedio del fósforo con la concentración más alta ( $x = 0.015$ ) presenta una disminución de hasta  $0.719 \mu\text{s}$ . Se debe tener en cuenta que se observan valores más grandes del tiempo de decaimiento promedio para SBSF en comparación con la serie SBS, lo que indica un mayor contenido de  $\text{Eu}^{2+}$  sin un efecto significativo de extinción por concentración. Este hecho puede explicarse por la sustitución de iones de flúor por oxígenos que aumentan el volumen de la celda y actúan como un dispersor de iones de tierras raras, reduciendo así la formación de grupos y, a su vez, la extinción de la fluores-

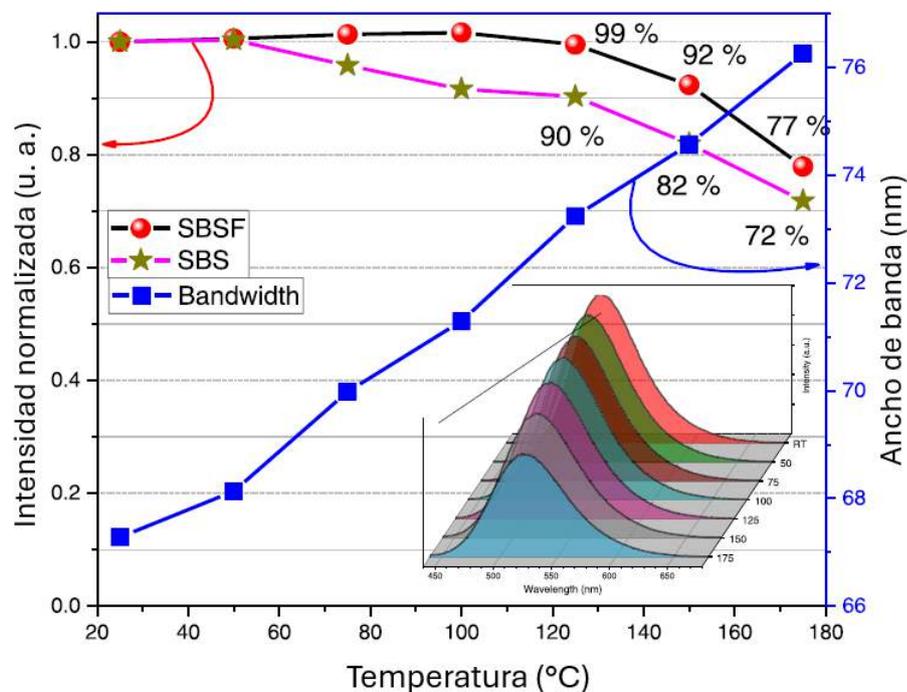
cencia. Los resultados preliminares muestran que el mecanismo de extinción de la concentración en muestras dopadas con flúor no se ve afectado por los iones  $F^-$ , sin embargo, desplaza la concentración crítica de extinción [66]. Los valores obtenidos del tiempo promedio de decaimiento se enumeran en la figura 4.8 y concuerdan con reportes previos para varias composiciones intermedias [55].



**Figura 4.8:** Tiempos de decaimiento promedio del fósforo  $SrBaSiO_4:xEu^{2+}$  dopado y no dopado con iones de flúor.

El enfriamiento térmico es un parámetro de gran impacto para los LEDs de alta potencia debido al detrimento de la eficiencia cuántica y la estabilidad del color a temperaturas altas (temperaturas de operación). En consecuencia, los fósforos con esta estructura (ortosilicatos) se han investigado ampliamente para mejorar esa característica. [48, 51, 55]. Medimos la intensidad de la emisión PL de los fósforos  $SrBaSiO_4:xEu^{2+}$  (SBS) y  $SrBaSiO_4:xEu^{2+},F^-$  (SBSF) como función de la temperatura, desde 25 hasta 175 °C. La Fig. 4.9 muestra que la intensidad de la luminiscencia

de SBSF disminuye a medida que aumenta la temperatura debido al fenómeno de extinción térmica. Impresionantemente, a 100 °C la emisión PL no disminuye. En 150 °C, disminuyó al 92 % comparado con la intensidad a temperatura ambiente (25 °C). El comportamiento térmico del disco cerámico  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+},\text{F}^-$ , mostró un 10 % de mayor estabilidad comparado con el disco SBS y un 12 % respecto a la reportada para fósforos en polvo a 150 °C [49, 51]. La figura 4.9 también muestra el aumento del ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del espectro de emisión del fósforo a medida que aumenta la temperatura. La anchura a media altura o FWHM, tiene un valor de 67 nm a 25 °C y aumenta a 77 nm cuando se alcanzan los 175 °C. La disminución de la emisión PL y el aumento de FWHM se explican por el enfriamiento térmico del modelo de coordenadas configuracionales [79]. La densidad de los fonones aumenta a altas temperaturas, lo que promueve interacciones más fuertes entre electrones y fonones que conducen a un amplio FWHM en el espectro de emisión [80].



**Figura 4.9:** Efecto de la temperatura sobre la luminiscencia de los discos cerámicos SBSF. El recuadro muestra los espectros de emisión a diferentes temperaturas.

El bajo efecto de la extinción térmica en el disco cerámico  $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{F}^-$ , representa un enorme potencial para ser utilizado como fósforo conversor de LEDs de alta potencia.

# Capítulo 5

## Propiedades fotométricas

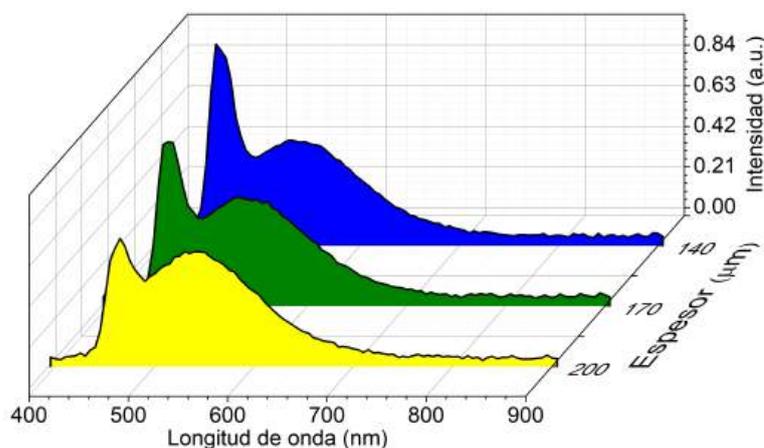
Dos de los parámetros de mayor utilidad para determinar el brillo y el color emitido por un pcWLED son la eficacia luminosa (LE) y índice de reproducción cromática (CRI). La eficacia luminosa indica qué tan bien una fuente de luz puede producir luz visible. El CRI mide cuantitativamente la capacidad que tiene una fuente de luz para reproducir fielmente el color de varios objetos en comparación con una fuente de luz ideal [79]. Estos dos parámetros, permiten establecer la viabilidad de un fósforo para ser utilizado en aplicaciones de iluminación de estado sólido. A continuación describiremos el desempeño de dichos parámetros en los discos de fósforo cerámico fabricados en este proyecto.

### 5.1. Eficacia luminosa del fósforo $\text{Sr}_{2,53}\text{Ba}_{0,47}\text{AlO}_4\text{F}$

A lo largo del tiempo se han propuesto varios arreglos o configuraciones para producir luz blanca utilizando chips LEDs y fósforos conversores. Una de las principales configuraciones de pcWLEDs está basada en un chip LED con emisión en el cercano ultravioleta y recubierto con una mezcla de fósforos con emisión en el rojo, verde y azul (RGB). La otra configuración consiste en un chip LED con pico de emisión en el azul recubierto con una película de fósforo amarillo. Con base en

estas configuraciones propuestas, realizamos la medición de las propiedades lumínicas de los discos de fósforo cerámico con el fin de evaluar su desempeño y su potencial aplicación en sistemas de iluminación de luz blanca. Los materiales se pulieron hasta alcanzar espesores de 200, 170 y 140  $\mu\text{m}$ . Trabajamos con diferentes configuraciones para obtener un LED blanco. Por ejemplo, colocamos los discos de fósforo cerámico sobre chips LEDs con longitudes de onda pico de 405 y 450 nm.

La figura 5.1 muestra el espectro de electroluminiscencia del fósforo SBASOF con concentración de 1 mol % del ion  $\text{Ce}^{3+}$ , utilizando como fuente de excitación un LED azul (450 nm) a 20 mA. Es posible observar que la emisión de color de esta configuración puede variar sistemáticamente como función del espesor del disco de fósforo cerámico utilizado. Estas variaciones en la coordenada de color se grafican en el diagrama CIE de la figura 5.2.



**Figura 5.1:** Espectro de electroluminiscencia del fósforo SBASOF:1Ce<sup>3+</sup> para tres diferentes espesores: 140, 170 y 200  $\mu\text{m}$ .

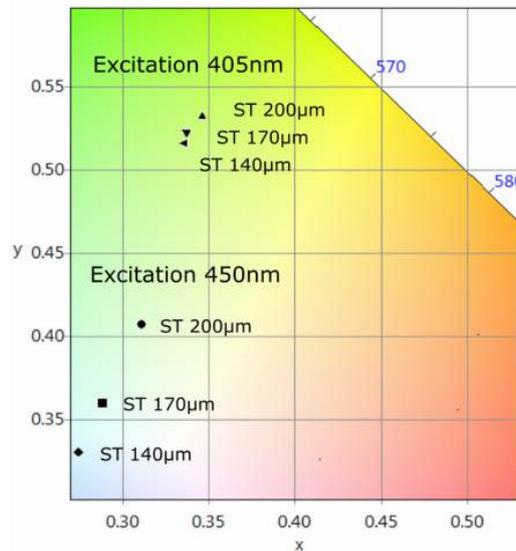
Medimos la eficacia luminosa de estas configuraciones, obteniendo 64 lm/W como valor máximo. Dicho valor corresponde al disco con 200  $\mu\text{m}$  de espesor en combinación con un LED azul; y disminuye a 58 lm/W para el disco con espesor de 140  $\mu\text{m}$ . Estas mediciones, nos permiten observar que para un UV LED, la eficacia luminosa

muestra un valor máximo de 44 lm/W y permanece casi constante para los tres diferentes espesores utilizados en la prueba. Los valores de la LE obtenidos en algunas de nuestras muestras fueron superiores a algunos valores reportados en trabajos previos [11, 34, 81].

## 5.2. CRI, CCT y coordenada de color del fósforo



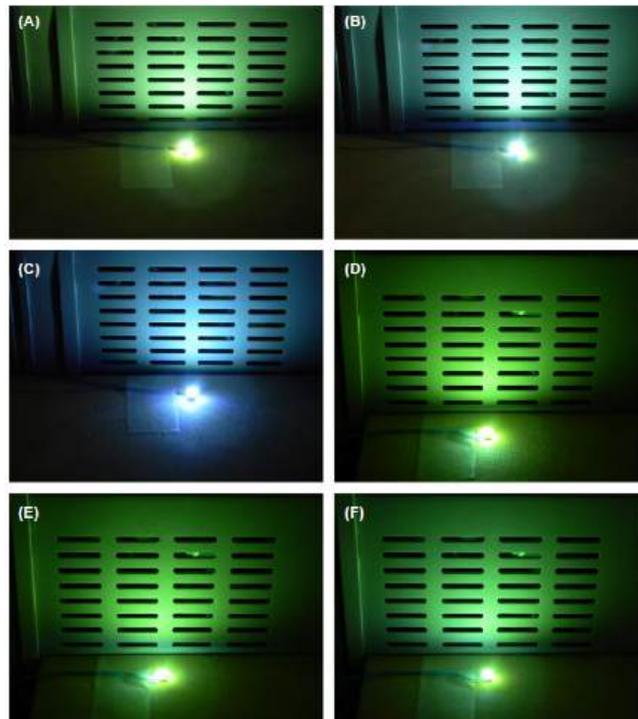
Como se puede observar en la Figura 5.2, una disminución en el espesor del disco de fósforo, produce un desplazamiento del valor del CCT a valores más grandes, pasando de 6192 a 8831 K. Se aprecia una tendencia similar en el valor del CRI, que aumenta de 66 a 74. Este valor del CRI obtenido en el fósforo oxifluorado es ligeramente superior al valor de 70 reportado recientemente para el YAG:Ce<sup>3+</sup> [82].



**Figura 5.2:** Coordenada de color de los discos de fósforo cerámico oxifluorado excitados con LEDs de longitudes de onda pico de 405 y 450 nm.

Notamos que con la excitación del chip LED de 405 nm, no se observó ningún cambio significativo en el CCT. Este hecho se debe a la poca contribución de color de la luz UV. El dispositivo con el chip LED en el rango del ultravioleta, presenta

un CRI bajo de 50 y disminuye a 46 a medida que aumenta el espesor de la muestra. Por el contrario, el dispositivo que utiliza el chip LED azul muestra un CRI alto. Las coordenadas de color (CC) de los dispositivos de luz blanca para la muestra con 1 mol % de  $Ce^{3+}$  y el chip LED azul se observan en el diagrama de cromaticidad CIE de la figura 5.2. Cambiando el espesor de 200 a 140  $\mu m$ , la CC cambia de amarillento (0.311, 0.407) a azul-blanco (0.274, 0.331). La figura 5.3 muestra las fotografías de los dispositivos utilizados en las pruebas descritas anteriormente. Se utilizaron chips LEDs comerciales con longitudes de onda pico de 405 y 450 nm con una polarización directa de 20 mA. En las imágenes se pueden notar los cambios en el color emitido por los dispositivos utilizados. Estos cambios se deben a los diferentes espesores de los discos de fósforo y a la fuente de luz correspondiente. En el caso del UV LED, su contribución a la LE es casi nula.



**Figura 5.3:** Fotografías de los WLEDs. Espesores de los discos de A, 200  $\mu m$ , B, 170  $\mu m$  y C, 140  $\mu m$ , ( $\lambda_{exc} = 450nm$ ) y D, 200  $\mu m$ , E, 170  $\mu m$  y F, 140  $\mu m$  ( $\lambda_{exc} = 405nm$ ) a RT.

En la tabla 5.1 se muestran los valores del índice de reproducción cromática y

la eficacia luminosa (entre otros parámetros) para la muestra con  $x=1$  mol% de contenido de  $Ce^{3+}$ . Estos valores se obtuvieron utilizando como fuente de excitación un chip LED con emisión en el azul (450 nm) y uno con emisión en el ultravioleta (405 nm). Nótese las pequeñas variaciones de los parámetros en el caso del UV LED.

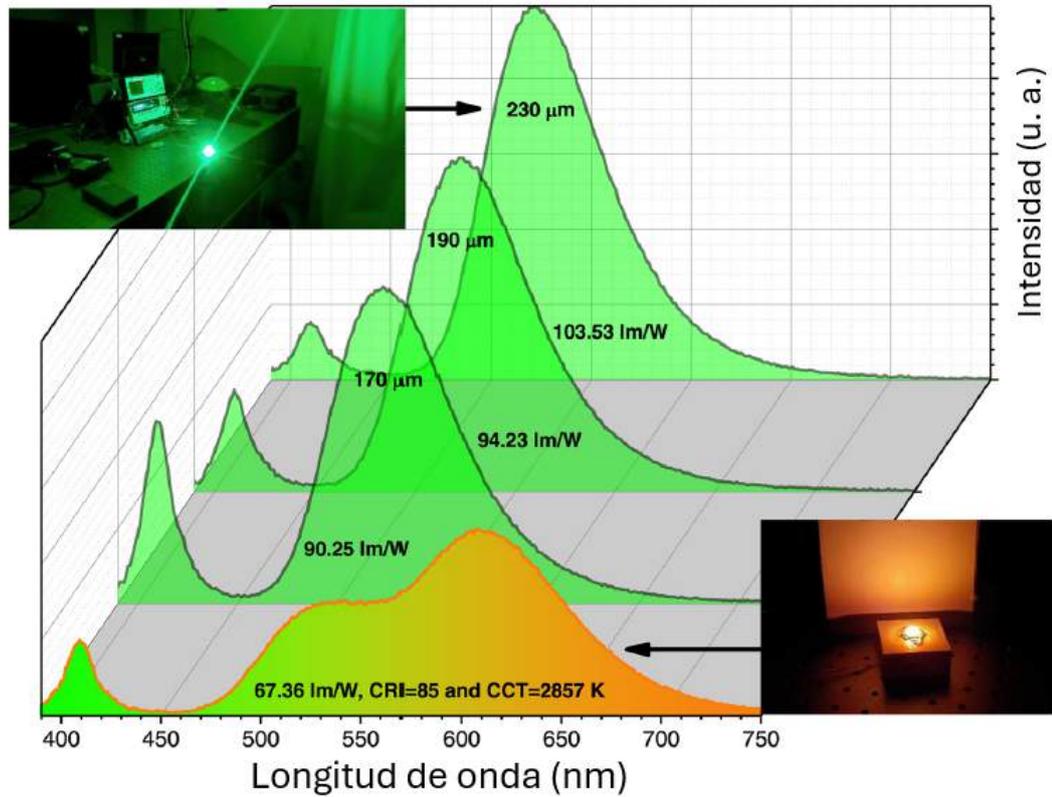
**Tabla 5.1:** Propiedades lumínicas del fósforo  $SrBaSiO_4:1Ce^{3+}$  medidos con 405 y 450 nm de excitación a temperatura ambiente.

Concentración $Ce^{3+}$ (mol %)	Espesor ( $\mu m$ )	CCT (K)	CRI	Eficacia luminosa	Coordenada de color	
					x	y
450 nm						
1	200	6192	66	64	0.311	0.407
1	170	7410	71	62	0.288	0.360
1	140	8831	74	58	0.274	0.331
405 nm						
1	200	5266	46	43	0.346	0.532
1	170	5423	48	44	0.337	0.523
1	140	5453	50	43	0.336	0.516

### 5.3. Eficacia luminosa del fósforo $SrBaSiO_4$

Medimos las propiedades lumínicas de los discos cerámicos para analizar su desempeño como fósforos conversores en LEDs. La figura 5.4 muestra los espectros de electroluminiscencia (EL) del disco cerámico  $SrBaSiO_4:0.009Eu^{2+}$  y el LED de 405 n-UV con una corriente de polarización directa de 20 mA. Podemos observar que la coordenada de color CCT, CRI y LE de los pcLEDs, depende fuertemente del espesor de los discos.

La eficacia luminosa del pcLED como función de la longitud de onda de excitación se resume en la Tabla 5.2.



**Figura 5.4:** Electroluminiscencia en función del espesor para muestras verdes y un prototipo de blanco cálido pLED bajo excitación de 405 nm.

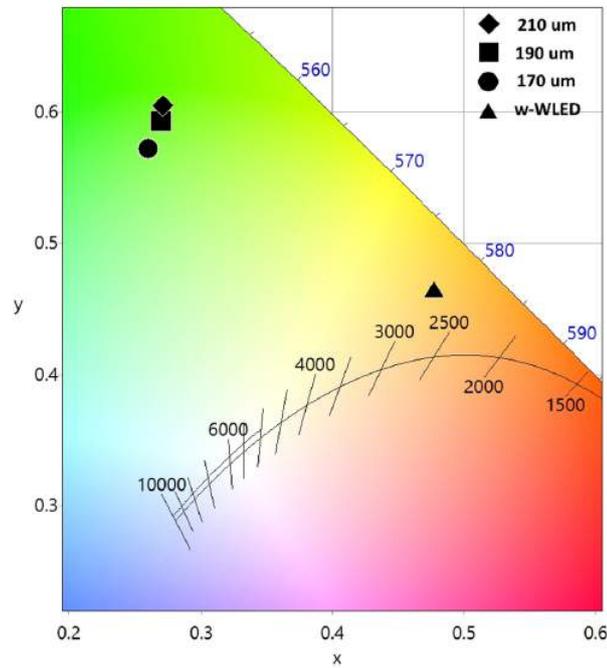
## 5.4. CRI, CCT y coordenada de color del fósforo $\text{SrBaSiO}_4$

La Fig. 5.5 muestra que la CC del disco cerámico  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$ , excitado con un LED de 405 nm, se encuentra en la región verde y se desplaza hacia el borde superior del diagrama de cromaticidad CIE 1931 cuando el espesor aumenta. El valor de la CCT aumenta de 5900 K a 6558 K con la disminución del espesor y utilizando una longitud de onda de excitación centrada en 405 nm. Los espectros de EL (Fig. 5.4), muestran claramente un aumento en la señal de excitación y en la emisión del fósforo a medida que disminuye el espesor del disco. Esto indica que hay una mayor transmitancia debido a las bajas pérdidas por dispersión.

**Tabla 5.2:** Comparación de la eficacia luminosa de compuestos relevantes de  $M(\text{SiO}_4)$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) excitados con un n-UV LED.

Fósforo	$\lambda_{exc}$ (nm)	LE(lm/W)	CRI	Ref.
$\text{SrBaSiO}_4:0.009\text{Eu}^{2+}, \text{F}^-$	405	103	60	Este trabajo
$\text{Ba}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{SiO}_4$	365	7.2	91	[83]
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	365	37.5	91	[54]
$\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}(\text{II})$	395	13	–	[84]
$\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	395	18.45	–	[53]
$\beta\text{-SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$	400	15.7	66	[52]
$\text{SrBaSiO}_4:0.009\text{Eu}^{2+}, \text{F}^- + \text{CASN}:\text{Eu}^{2+}$	405	67.36	85	Este trabajo

Este hecho se refleja directamente en el aumento de la eficacia luminosa, que va desde de 90 lm/W hasta 103.53 lm/W a medida que aumenta el espesor de 170  $\mu\text{m}$  a 230  $\mu\text{m}$ . La Tabla 5.2 muestra una comparación de la LE, bajo excitación n-UV, de los discos cerámicos caracterizados en este trabajo y algunos ortosilicatos previamente reportados [52–54, 83, 84].



**Figura 5.5:** Diagrama de coordenadas de color para  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  con diferentes espesores en un prototipo WLED.

Sorprendentemente, se han reportado eficacias luminosas más bajas en la mayoría de las muestras de  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  bajo excitación n-UV. Nuestro disco cerámico  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  con espesor de 230  $\mu\text{m}$  presenta la LE más alta reportada hasta el

momento, lo que indica el enorme potencial para dispositivos de iluminación eficientes y saludables. La alta eficacia luminosa se atribuye a la duración de la interacción entre el fósforo y la excitación con cierta longitud de onda. El camino óptico es considerablemente mayor en los discos de cerámico que en el fósforo en polvo, lo que mejora la eficiencia de absorción debido a la menor dispersión.

Finalmente, realizamos una prueba de concepto de un LED blanco con ayuda de un LED n-UV de 405 nm, un disco cerámico del fósforo  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  y un fósforo rojo comercial ( $\text{CaSn:Eu}^{2+}$ ). Los resultados obtenidos muestran una CCT de 2857 K, un CRI = 85 y una impresionante eficacia luminosa de 67.35 lm/W. La imagen de esta configuración de un dispositivo de iluminación de luz blanca cálida, se muestra en el recuadro inferior de la figura 5.4. Estos resultados validan ampliamente la potencial aplicación de los discos cerámicos del fósforo  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  reportados en este trabajo, para dispositivos de iluminación más saludables.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Hemos descrito la síntesis del fósforo cerámico oxifluorado SBASOF dopado con  $\text{Ce}^{3+}$ , así como la caracterización de sus parámetros ópticos. Describimos también el proceso de fabricación de los discos de fósforo cerámico y evaluamos el desempeño de sus propiedades lumínicas para determinar la viabilidad de su posible uso y aplicación en dispositivos de iluminación. Además, hemos reportado los valores de los parámetros más importantes de dichos discos en comparación con fósforos similares reportados previamente. Un análisis detallado de los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente nos permitió observar una importante característica de los fósforos oxifluorados. El ensanchamiento en el espectro de excitación y la sintonizabilidad del pico máximo de la banda de emisión como función de las variaciones en la concentración del ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Esta característica permite sintonizar el pico máximo de emisión cambiando el contenido de  $\text{Ce}^{3+}$  o variando la longitud de onda de excitación. Otros de los rasgos destacables de los materiales sintetizados son las eficiencias cuánticas obtenidas cercanas al 70%. Estas características nos impulsaron a realizar pruebas de concepto para la fabricación de fuentes de luz blanca. Entonces, montamos los discos sobre LEDs comerciales y medimos sus propiedades lumínicas. Sorprendentemente, los valores muestran que los discos de fósforo cerámico oxifluorado son materiales muy prometedores para ser utilizados como fósforos conversores.

Es importante mencionar que hasta ahora no se ha logrado una durabilidad química de los fósforos oxifluorados en general, lo que a corto plazo limita en gran medida su posible aplicación. Sin embargo, estos materiales han mostrado un excelente desempeño en comparación con otros materiales similares. Con base en nuestros resultados hemos demostrado que el fósforo en solución sólida SBASOF dopado con iones de  $\text{Ce}^{3+}$  es realmente un serio candidato potencial para dispositivos de iluminación de estado sólido.

Describimos también, la síntesis de un nuevo disco cerámico de  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  dopado con iones de flúor por medio de la técnica de reacción de estado sólido. Este fósforo presenta mayor translucidez y una gran mejora en lo que respecta al desempeño térmico. Por ejemplo, una estabilidad de hasta un 12 % superior a la del fósforo en polvo. La introducción de los aditivos no mostró la generación de fases cristalinas adicionales. El análisis de XRD y EDS confirmaron la introducción del flúor como dopante en la red cristalina. Se mostraron algunas ventajas especiales en la luminiscencia de  $\text{SrBaSiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  como efecto de los iones de flúor, por ejemplo, espectros de excitación más amplios y mayor intensidad en la emisión. Este comportamiento contribuye a una excitación más eficiente en 405 y 450 nm, lo que convierte a este fósforo en un material muy versátil para aplicaciones de iluminación de estado sólido. El WLED cálido fabricado en este proyecto, alcanzó una CCT de 2857 K, un CRI= 85 y una LE de 67,35 lm/W. Esto confirma el gran potencial de estos discos de fósforo cerámico para implementarse en dispositivos de iluminación más allá del granate típico utilizado en las luminarias de LEDs blancas. El aumento en la eficacia luminosa se atribuyó a la dispersión reducida del disco y a la presencia del ion flúor en el material. Esos parámetros contribuyen directamente en la intensidad de emisión PL, aumentando así la eficacia luminosa del sistema reportado.



# Bibliografía

- [1] W. B. Im, N. N. Fellows, S. P. DenBaars, R. Seshadri, and Y.-I. Kim, “Lasr2alo5, a versatile host compound for ce3+-based yellow phosphors: Structural tuning of optical properties and use in solid-state white lighting,” *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 13, pp. 2957–2966, 2009.
- [2] H. M., “How leds are eliminating mistakes when deisgned into human-centric lighting for the operating room.,” *LEDs MAGAZINE*, 2017.
- [3] F. Behar-Cohen, C. Martinsons, F. Viénot, G. Zissis, A. Barlier-Salsi, J. Cesarini, O. Enouf, M. Garcia, S. Picaud, and D. Attia, “Light-emitting diodes (led) for domestic lighting: Any risks for the eye?,” *Progress in Retinal and Eye Research*, vol. 30, no. 4, pp. 239 – 257, 2011.
- [4] Y. Narukawa, M. Sano, M. Ichikawa, S. Minato, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai, “Improvement of luminous efficiency in white light emitting diodes by reducing a forward-bias voltage,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, p. L963, oct 2007.
- [5] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, “White light emitting diodes with super-high luminous efficacy,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 354002, aug 2010.

- 
- [6] T. Komine and M. Nakagawa, "Fundamental analysis for visible-light communication system using led lights," *IEEE Transactions on Consumer Electronics*, vol. 50, pp. 100–107, Feb 2004.
- [7] L. Chen, M.-C. Wong, G. Bai, W. Jie, and J. Hao, "White and green light emissions of flexible polymer composites under electric field and multiple strains," *Nano Energy*, vol. 14, pp. 372–381, 2015. Special issue on the 2nd International Conference on Nanogenerators and Piezotronics (NGPT 2014).
- [8] X.-H. Lee, I. Moreno, and C.-C. Sun, "High-performance led street lighting using microlens arrays," *Opt. Express*, vol. 21, pp. 10612–10621, May 2013.
- [9] C. G. H. Z. e. a. Bai, X., "Efficient and tuneable photoluminescent boehmite hybrid nanoplates lacking metal activator centres for single-phase white leds.," *Nat Commun* 5.
- [10] Y. ZHANG, L. LI, X. ZHANG, and Q. XI, "Temperature effects on photoluminescence of yag:ce<sup>3+</sup> phosphor and performance in white light-emitting diodes," *Journal of Rare Earths*, vol. 26, no. 3, pp. 446 – 449, 2008.
- [11] K. A. Denault, N. C. George, S. R. Paden, S. Brinkley, A. A. Mikhailovsky, J. Neufeind, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, "A green-yellow emitting oxyfluoride solid solution phosphor sr<sub>2</sub>ba(alo<sub>4</sub>f)<sub>1-x</sub>(sio<sub>5</sub>)<sub>x</sub>:ce<sup>3+</sup> for thermally stable high color rendition solid state white lighting," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 18204–18213, 2012.
- [12] G. Lakshminarayana, R. Yang, J. R. Qiu, M. G. Brik, G. A. Kumar, and I. V. Kityk, "White light emission from sm<sub>3</sub>tb<sub>3</sub> codoped oxyfluoride aluminosilicate glasses under UV light excitation," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 015414, dec 2008.

- 
- [13] W. B. Im, N. George, J. Kurzman, S. Brinkley, A. Mikhailovsky, J. Hu, B. F. Chmelka, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, “Efficient and color-tunable oxyfluoride solid solution phosphors for solid-state white lighting,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 20, pp. 2300–2305, 2011.
- [14] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, H. Yang, X. Zhang, S. Cui, L. Wang, and G. Wang, “Luminescence behavior of  $\text{ce}^{3+}$  and  $\text{dy}^{3+}$  codoped oxyfluoride glasses and glass ceramics containing  $\text{laf}_3$  nanocrystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 4, p. 043506, 2009.
- [15] A. D. Almeida, “Solid state lighting review – potential and challenges in europe,” 2004.
- [16] P. W., “Basic research needs for solid-state lighting,” 2004.
- [17] Talbot, “Development of more efficient white solid state lighting,” 2004.
- [18] Justel, “Luminescent materials for leds with ultimate efficiency and color quality,” 2004.
- [19] G. C. Brainard, J. P. Hanifin, J. M. Greeson, B. Byrne, G. Glickman, E. Gerner, and M. D. Rollag, “Action spectrum for melatonin regulation in humans: Evidence for a novel circadian photoreceptor,” *Journal of Neuroscience*, vol. 21, no. 16, pp. 6405–6412, 2001.
- [20] C. Chalkias, M. Petrakis, B. Psiloglou, and M. Lianou, “Modelling of light pollution in suburban areas using remotely sensed imagery and gis,” *Journal of Environmental Management*, vol. 79, no. 1, pp. 57 – 63, 2006.
- [21] T. Gallaway, R. N. Olsen, and D. M. Mitchell, “The economics of global light pollution,” *Ecological Economics*, vol. 69, no. 3, pp. 658 – 665, 2010.
- [22] T. Loughheed, “Hidden blue hazard? led lighting and retinal damage in rats,” *Environmental Health Perspectives*, vol. 122, no. 3, pp. A81–A81, 2014.

- 
- [23] Y.-M. Shang, G.-S. Wang, D. Sliney, C.-H. Yang, and L.-L. Lee, “White light-emitting diodes (leds) at domestic lighting levels and retinal injury in a rat model,” *Environmental Health Perspectives*, vol. 122, no. 3, pp. 269–276, 2014.
- [24] V. L. Revell, T. A. Molina, and C. I. Eastman, “Human phase response curve to intermittent blue light using a commercially available device,” *The Journal of Physiology*, vol. 590, no. 19, pp. 4859–4868.
- [25] F. Falchi, P. Cinzano, C. D. Elvidge, D. M. Keith, and A. Haim, “Limiting the impact of light pollution on human health, environment and stellar visibility,” *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 10, pp. 2714 – 2722, 2011.
- [26] W. S. P. Pust, P.J. Schmidt, “A revolution in lighting,” *Nat. Mater*, p. 454–458, 2015.
- [27] G. Renard and J. Leid, “Les dangers de la lumière bleue : la vérité !,” *Journal Français d’Ophtalmologie*, vol. 39, no. 5, pp. 483–488, 2016.
- [28] C.-H. Huang and T.-M. Chen, “Novel yellow-emitting  $\text{Sr}_8\text{MgIn}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{In} = \text{Y, La}$ ) phosphors for applications in white leds with excellent color rendering index,” *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 12, pp. 5725–5730, 2011. PMID: 21591766.
- [29] L. Sun, B. Devakumar, J. Liang, S. Wang, Q. Sun, and X. Huang, “Highly efficient  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  energy transfer induced bright narrowband green emissions from garnet-type  $\text{Ca}_2\text{Yzr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  phosphors for white leds with high color rendering index,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, pp. 10471–10480, 2019.
- [30] J. Zheng, Q. Cheng, S. Wu, Z. Guo, Y. Zhuang, Y. Lu, Y. Li, and C. Chen, “An efficient blue-emitting  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  phosphor for application in near-

- 
- uv white light-emitting diodes,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 11219–11227, 2015.
- [31] S. Xu, Y. Zhang, X. Wu, J. Wang, B. Li, and J. Yu, “High-performance red@green core-shell emitting nitride phosphor with monodisperse eu<sup>2+</sup> luminescence centers for solid state lighting,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 875, p. 160076, 2021.
- [32] S. S. . Y. Yen, W. M., “Phosphor handbook,” 2007.
- [33] W. Gleason, “An introduction to phosphorus: History, production, and application,” *JOM*, vol. 59, pp. 17–19, Jun 2007.
- [34] W. B. Im, S. Brinkley, J. Hu, A. Mikhailovsky, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, “Sr<sub>2</sub>.975-xbaxce0.025alo4f: a highly efficient green-emitting oxyfluoride phosphor for solid state white lighting,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 9, pp. 2842–2849, 2010.
- [35] A. A. Setlur, E. V. Radkov, C. S. Henderson, J.-H. Her, A. M. Srivastava, N. Karkada, M. S. Kishore, N. P. Kumar, D. Aesram, A. Deshpande, B. Kolodin, L. S. Grigorov, and U. Happek, “Energy-efficient, high-color-rendering led lamps using oxyfluoride and fluoride phosphors,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 13, pp. 4076–4082, 2010.
- [36] T. Vogt, P. Woodward, B. Hunter, A. Prodjosantoso, and B. Kennedy, “Sr<sub>3</sub>mo<sub>4</sub>f (m=al, ga)—a new family of ordered oxyfluorides,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 144, no. 1, pp. 228 – 231, 1999.
- [37] A. Prodjosantoso, B. Kennedy, T. Vogt, and P. Woodward, “Cation and anion ordering in the layered oxyfluorides sr<sub>3</sub>-xaxalo<sub>4</sub>f (a=ba, ca),” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 172, no. 1, pp. 89 – 94, 2003.

- 
- [38] Y. ze Wang, R. Li, J. Ma, L. Sun, and D.-J. Wang, “Adjustable photoluminescence of a new family oxyfluoride phosphor for white light-emitting diodes through addition of  $\text{SiO}_2$ ,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 8, Part A, pp. 11471 – 11476, 2014.
- [39] X. MA, W. ZHUANG, H. GUO, R. LIU, Y. LIU, H. HE, P. PENG, and L. CHEN, “Synthesis and luminescence properties of  $\text{Sr}_3\text{Z}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_5\text{F}_x\text{ZrCe}_3^+$  phosphors,” *Journal of Rare Earths*, vol. 31, no. 7, pp. 665 – 668, 2013.
- [40] X. MA, W. ZHUANG, H. GUO, R. LIU, Y. LIU, Y. HU, and X. WEN, “Effect of Si<sup>n</sup> substituting for Al-O bonds on luminescence  $\text{Sr}_3\text{Al}_4\text{F}_x\text{Ce}_3^+$  phosphor,” *Journal of Rare Earths*, vol. 32, no. 5, pp. 399 – 403, 2014.
- [41] J. E. J. B. e. a. Song, Y., “High power laser-driven ceramic phosphor plate for outstanding efficient white light conversion in application of automotive lighting,” *Sci Rep* 6, p. 31206, 2016.
- [42] K. Li, H. Wang, X. Liu, W. Wang, and Z. Fu, “Mn<sup>2+</sup> activated mgal on transparent ceramic: A new green-emitting transparent ceramic phosphor for high-power white led,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 13, pp. 4229–4233, 2017.
- [43] Y. H. Kim, N. S. M. Viswanath, S. Unithrattil, H. J. Kim, and W. B. Im, “Review—phosphor plates for high-power led applications: Challenges and opportunities toward perfect lighting,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 7, p. R3134, oct 2017.
- [44] H. Lin, T. Hu, Y. Cheng, M. Chen, and Y. Wang, “Glass ceramic phosphors: towards long-lifetime high-power white light-emitting-diode applications—a review,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 12, no. 6, p. 1700344, 2018.

- 
- [45] E.-K. Ji, Y.-H. Song, S. H. Bak, M. K. Jung, B. W. Jeong, D. B. Lee, and D.-H. Yoon, "The design of a ceramic phosphor plate with functional materials for application in high power leds," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 48, pp. 12390–12393, 2015.
- [46] S. Li, D. Tang, Z. Tian, X. Liu, T. Takeda, N. Hirotsuki, F. Xu, Z. Huang, and R.-J. Xie, "New insights into the microstructure of translucent caalsin 3: Eu 2+ phosphor ceramics for solid-state laser lighting," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 5, pp. 1042–1051, 2017.
- [47] I. Pricha, W. Rossner, and R. Moos, "Layered ceramic phosphors based on caalsin3: Eu and yag: Ce for white light-emitting diodes," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, no. 1, pp. 211–217, 2016.
- [48] X. Ji, J. Zhang, Y. Li, S. Liao, X. Zhang, Z. Yang, Z. Wang, Z. Qiu, W. Zhou, L. Yu, and S. Lian, "Improving quantum efficiency and thermal stability in blue-emitting ba<sub>2</sub>-xsr<sub>x</sub>sio<sub>4</sub>:ce<sup>3+</sup> phosphor via solid solution," *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 15, pp. 5137–5147, 2018.
- [49] S. Z. J. L. F. W. J. Zou, B. Yang, "Enhancement of thermal stability and reliability of baxsr<sub>2</sub>-xsio<sub>4</sub>:eu<sup>2+</sup> phosphors by ba<sup>2+</sup> doping," *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, vol. 27, pp. 13199–13208, 2018.
- [50] D. Wen, H. Kuwahara, H. Kato, M. Kobayashi, Y. Sato, T. Masaki, and M. Kakihana, "Anomalous orange light-emitting (sr,ba)<sub>2</sub>sio<sub>4</sub>:eu<sup>2+</sup> phosphors for warm white leds," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 18, pp. 11615–11620, 2016. PMID: 27090069.
- [51] L. He, Z. Song, X. Jia, Z. Xia, and Q. Liu, "Control of luminescence in eu<sup>2+</sup>-doped orthosilicate-orthophosphate phosphors by chainlike polyhedra and electronic structures," *Inorganic Chemistry*, vol. 57, no. 2, pp. 609–616, 2018. PMID: 29286659.

- 
- [52] X. SUN, J. ZHANG, X. ZHANG, Y. LUO, and X. WANG, “A green-yellow emitting  $\beta$ -sr<sub>2</sub>sio<sub>4</sub>:eu<sup>2+</sup> phosphor for near ultraviolet chip white-light-emitting diode,” *Journal of Rare Earths*, vol. 26, no. 3, pp. 421–424, 2008.
- [53] X. Zhang, X. Tang, J. Zhang, and M. Gong, “An efficient and stable green phosphor sr<sub>2</sub>basio<sub>4</sub>:eu<sup>2+</sup> for light-emitting diodes,” *Journal of Luminescence*, vol. 130, no. 12, pp. 2288–2292, 2010.
- [54] Z. Mao, J. Chen, J. Li, and D. Wang, “Dual-responsive sr<sub>2</sub>sio<sub>4</sub>:eu<sup>2+</sup>-ba<sub>3</sub>mgsi<sub>2</sub>o<sub>8</sub>:eu<sup>2+</sup>, mn<sup>2+</sup> composite phosphor to human eyes and plant chlorophylls applications for general lighting and plant lighting,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 1003–1007, 2016.
- [55] K. A. Denault, J. Brgoch, M. W. Gaultois, A. Mikhailovsky, R. Petry, H. Winkler, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, “Consequences of optimal bond valence on structural rigidity and improved luminescence properties in sr<sub>x</sub>-ba<sub>2-x</sub>sio<sub>4</sub>:eu<sup>2+</sup> orthosilicate phosphors,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 7, pp. 2275–2282, 2014.
- [56] L. Lin, L. Ning, R. Zhou, C. Jiang, M. Peng, Y. Huang, J. Chen, Y. Huang, Y. Tao, and H. Liang, “Site occupation of eu<sup>2+</sup> in ba<sub>2-x</sub>sr<sub>x</sub>sio<sub>4</sub> (x = 0–1.9) and origin of improved luminescence thermal stability in the intermediate composition,” *Inorganic Chemistry*, vol. 57, no. 12, pp. 7090–7096, 2018. PMID: 29863341.
- [57] E.-K. Ji, Y.-H. Song, S. H. Bak, M. K. Jung, B. W. Jeong, D. B. Lee, and D.-H. Yoon, “The design of a ceramic phosphor plate with functional materials for application in high power leds,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 12390–12393, 2015.
- [58] S. Li, D. Tang, Z. Tian, X. Liu, T. Takeda, N. Hirosaki, F. Xu, Z. Huang, and R.-J. Xie, “New insights into the microstructure of translucent caalsin<sub>3</sub>:eu<sup>2+</sup>

- 
- phosphor ceramics for solid-state laser lighting,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 1042–1051, 2017.
- [59] S. Li, Q. Zhu, L. Wang, D. Tang, Y. Cho, X. Liu, N. Hirosaki, T. Nishimura, T. Sekiguchi, Z. Huang, and R.-J. Xie, “Caalsin3:eu2+ translucent ceramic: a promising robust and efficient red color converter for solid state laser displays and lighting,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, pp. 8197–8205, 2016.
- [60] Yoshihiro, “Color rendering and luminous efficacy of white led spectra,” 2004.
- [61] C. Ronda, “Luminescence loss mechanisms,” *Journal of Luminescence*, vol. 129, no. 12, pp. 1824 – 1826, 2009. Special Issue based on The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL’08).
- [62] B. L. Solé, J.G. and D. Jaque, *Front Matter*, pp. i–xx. John Wiley and Sons, Ltd, 2005.
- [63] V. R. Bandi, B. K. Grandhe, H.-J. Woo, K. Jang, D.-S. Shin, S.-S. Yi, and J.-H. Jeong, “Luminescence and energy transfer of eu3+ or/and dy3+ co-doped in sr3alo4f phosphors with nuv excitation for wleds,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 538, pp. 85–90, 2012.
- [64] M. Shang, G. Li, X. Kang, D. Yang, D. Geng, and J. Lin, “Tunable luminescence and energy transfer properties of sr3alo4f: Re3+ (re= tm/tb, eu, ce) phosphors,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2738–2746, 2011.
- [65] W. Chen, H. Liang, X. Ding, Y. Liu, and Q. Su, “Photoluminescence and cathodoluminescence properties of tb 3+ activated sr 3 alo 4 f emitting-color tunable phosphor,” *Applied Physics B*, vol. 102, pp. 699–704, 2011.
- [66] J. Deng, H. Zhang, X. Zhang, M. S. Molokeev, J. Qiu, Y. Liu, B. Lei, L. Ma, and X. Wang, “Enhanced luminescence performance of cao:ce3+, li+, f- phosphor

- 
- and its phosphor-in-glass based high-power warm led properties,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, pp. 4077–4086, 2018.
- [67] Q. He and C. Hu, “Optical properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor in glass,” *Optical Materials*, vol. 38, pp. 286–289, 2014.
- [68] H. Won, H. Nersisyan, C. Won, and K. Lee, “Effect of metal halide fluxes on the microstructure and luminescence of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphors,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 129, no. 3, pp. 955–960, 2011.
- [69] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, and Y. Fujimoto, “Properties of transparent  $\text{Ce}:\text{YAG}$  ceramic phosphors for white led,” *Optical Materials*, vol. 33, no. 5, pp. 688–691, 2011. 5th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on TRANSPARENT CERAMICS FOR PHOTONIC APPLICATIONS (LCS’09) Bilbao, Spain, December 9-11, 2009.
- [70] G. Blasse and A. Bril, “Investigation of some  $\text{Ce}^{3+}$ -activated phosphors,” *The journal of chemical physics*, vol. 47, no. 12, pp. 5139–5145, 1967.
- [71] Q. Shao, H. Li, Y. Dong, J. Jiang, C. Liang, and J. He, “Temperature-dependent photoluminescence studies on  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{0.07}$  ( $\text{In}=\text{Gd, La}$ ) phosphors for white leds application,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 498, no. 2, pp. 199–202, 2010.
- [72] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, and J. Lin, “Recent progress in luminescence tuning of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  -activated phosphors for pc-wleds,” 2015.
- [73] S. Gopi, V. Vidyadharan, A. George, C. Joseph, N. Unnikrishnan, P. Biju, *et al.*, “Synthesis and luminescence characteristics of  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Li}^{+}$  phosphor,” *Journal of Luminescence*, vol. 187, pp. 113–120, 2017.
- [74] A. Feng, Z.-J. Zhang, L.-L. Zhu, R.-H. Mao, and J.-T. Zhao, “The electronic structure and luminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_5.5(\text{BO}_4)_0.5]$

- 
- bo2 under uv/vuv and x-ray excitation,” *Optical Materials*, vol. 45, pp. 13–21, 2015.
- [75] M. Pokhrel, A. kumar Gangadharan, and D. K. Sardar, “High upconversion quantum yield at low pump threshold in er<sup>3+</sup>/yb<sup>3+</sup> doped la<sub>2</sub>o<sub>2</sub>s phosphor,” *Materials Letters*, vol. 99, pp. 86–89, 2013.
- [76] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 2006.
- [77] A. De Almeida, B. Santos, B. Paolo, and M. Quicheron, “Solid state lighting review – potential and challenges in europe,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 34, pp. 30–48, 2014.
- [78] G. C. Brainard, D. Sliney, J. P. Hanifin, G. Glickman, B. Byrne, J. M. Greeson, S. Jasser, E. Gerner, and M. D. Rollag, “Sensitivity of the human circadian system to short-wavelength (420-nm) light,” *Journal of Biological Rhythms*, vol. 23, no. 5, pp. 379–386, 2008. PMID: 18838601.
- [79] S. Shionoya, W. M. Yen, and H. Yamamoto, *Phosphor handbook*. CRC press, 2018.
- [80] J. S. Kim, Y. H. Park, S. M. Kim, J. C. Choi, and H. L. Park, “Temperature-dependent emission spectra of m<sub>2</sub>si<sub>4</sub>:eu<sup>2+</sup> (m=ca, sr, ba) phosphors for green and greenish white leds,” *Solid State Communications*, vol. 133, no. 7, pp. 445–448, 2005.
- [81] P. Dai, J. Cao, X. Zhang, and Y. Liu, “Bright and high-color-rendering white light-emitting diode using color-tunable oxychloride and oxyfluoride phosphors,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 33, pp. 18713–18720, 2016.

- 
- [82] H. Jang, Y.-H. Won, and D. Jeon, “Improvement of electroluminescent property of blue led coated with highly luminescent yellow-emitting phosphors,” *Applied Physics B*, vol. 95, pp. 715–720, 2009.
- [83] K. H. Lee, S. H. Park, H. S. Yoon, Y.-I. Kim, H. G. Jang, and W. B. Im, “Bredigite-structure orthosilicate phosphor as a green component for white led: the structural and optical properties,” *Opt. Express*, vol. 20, pp. 6248–6257, Mar 2012.
- [84] A. G. Bispo-Jr, S. A. Lima, L. D. Carlos, R. A. Ferreira, and A. M. Pires, “Phosphor-based green-emitting coatings for circadian lighting,” *Journal of Luminescence*, vol. 224, p. 117298, 2020.