

CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

**Emisión por conversión hacia abajo para la
generación de luz blanca en vidrios cerámicos
contaminados con Tb^{3+}/Eu^{3+} , Tb^{3+}/Sm^{3+} y Eu^{2+}**



Maestría en Ciencias (Óptica)

Asesor:

Haggeo Desirena Enrriquez

Estudiante:

Lic. Fís. Priscilla Esperanza Castillo Velázquez

Diciembre de 2016

León, Guanajuato, México

*Dedicado a
mi madre,
a mi esposo y a mi hijo*

Agradecimientos

Antes que nada, me gustaría agradecer a mi hijo, Miguel, mi mayor motivación para este proyecto. Mauricio, gracias por estar a mi lado, por tu impulso, guía y apoyo en mis decisiones. A mi madre, Enedina Velázquez, por creer en mí y darme alas para volar lejos; ¡mamá eres la mejor!. A mis hermanos Heraclio y Estuardo, por sus constantes e invaluables críticas constructivas. A mis segundos padres Noemí Rubio y José Luis Cabrera. Al Dr. Haggeo Desirena por transmitirme esa pasión por la nanofotónica, por su paciencia y apoyo en este proyecto, al igual que al Dr. Iván Moreno y la Dra. Tzarara López por sus puntuales observaciones.

Quiero dar un agradecimiento especial a Tere y Etna por su amistad, orientación y apoyo durante la maestría. A mi grupo de investigación, en especial a Jorge; gracias por hacer amenas las horas en el laboratorio, por los consejos y las incontables mediciones !. Sin obtener menos mérito citaré a algunos profesores que me dejaron muchos conocimientos y enseñanzas: Dra. Verónica, Dr. Mario Rodríguez, Dr. Ramón Carriles, gracias por sus enseñanzas. Dra. Reyna Duarte y Dr. Zacharías, gracias por transmitirme esa pasión por la fotografía !.

A todo el personal del CIO, en especial a Ángeles, Zoe, Marlen y Maricruz por su disponibilidad y ayuda en todo momento.

A CONACYT por su apoyo económico y al proyecto de vinculación 11430584.

Resumen

En el presente trabajo se realizó la fabricación y caracterización de vidrios oxifluorados dopados con Tb^{3+}/Eu^{3+} y Tb^{3+}/Sm^{3+} , además de vidrios cerámicos oxifluorados dopados con Eu^{2+} . La selección de estos componentes como activadores ha tomado considerable interés en los últimos años por las posibles aplicaciones en iluminación de estado sólido, debido a su sintonización de luminiscencia con la ayuda de la transferencia de energía del Terbio al Europio.

Con los vidrios dopados con Tb^{3+}/Eu^{3+} se obtuvo una sintonización del color desde el verde hasta el rojo, manteniendo una concentración de 25 % en peso de Terbio y variando la cantidad de Europio con concentraciones de $x = 0.5, 1$ y 3 % para la primera serie de muestras y $x = 0.35, 0.7, 1.4$ y 2.8 para una segunda serie, logrando así la emisión de luz blanca cálida e intensa, mientras que con los vidrios cerámicos dopados con 3 % de Eu^{2+} se presenta una emisión verde.

Se reportan los espectros de excitación y emisión, prueba de concepto, así como la transferencia de energía (ET), tiempos de decaimiento, coordenadas cromáticas y eficiencia de transferencia de energía para el caso de los vidrios. Para los vidrios cerámicos, además, se hace un estudio estructural, comprobando así que es un vidrio cerámico, es decir, confirmando la existencia de cristales inmersos en el vidrio.

Índice general

Dedicatoria	I
Agradecimientos	III
Resumen	V
Índice	V
Introducción	XI
1. Vidrios y vidrios cerámicos	1
1.1. Propiedades de un vidrio	1
1.2. Procesamiento de un vidrio	5
1.2.1. Formadores	5
1.2.2. Intermediador	6
1.2.3. Modificador	7
1.3. Vidrios luminiscentes	9
1.4. Vidrios cerámicos	10
1.4.1. Difracción de Rayos X	10

1.5. Transparencia de vidrios cerámicos	13
1.6. Vidrios cerámicos luminiscentes	14
1.7. Proceso de cristalización dentro de una fase vítrea	15
1.7.1. Nucleación	15
1.7.2. Cristalización	16
1.8. Propiedades Espectroscópicas	16
1.8.1. Luminiscencia	16
1.9. Niveles energéticos	17
1.10. Mecanismos de absorción	18
1.11. Generación de luminiscencia	19
1.12. Luminiscencia de tierras raras	20
1.12.1. Iones de tierras raras trivalentes y el diagrama de Dieke	22
1.13. Transferencia de energía	22
1.13.1. Proceso de transferencia de energía	24
1.13.2. Transferencia de energía no radiativa	25
1.14. Tiempo de decaimiento	27
1.14.1. Eficiencia de transferencia de energía	29
1.15. Inhibición de la luminiscencia	29
1.16. Reacciones de óxido-reducción	31
1.17. CIE	31
2. Fabricación de vidrios y vidrios cerámicos	33
2.1. Optimización del Tb^{3+}	34
2.2. Síntesis de vidrios con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+}	35
2.3. Síntesis de vidrios con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+}	36

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	IX
2.4. Síntesis de vidrios Tb^{3+}/Sm^{3+}	37
2.5. Síntesis de vidrio cerámico Eu^{2+}	38
2.5.1. Difracción de rayos X	38
2.6. Caracterización espectroscópica	38
2.7. Medición de tiempos de vida	40
3. Resultados	43
3.1. Optimización del Tb^{3+}	43
3.2. Análisis espectroscópico con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+}	45
3.3. Análisis espectroscópico con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+}	49
3.4. Vidrios Tb^{3+}/Sm^{3+}	54
3.5. Vidrios cerámicos Eu^{2+}	55
3.5.1. Difracción de rayos X	58
3.6. Transferencia de energía	59
3.7. Tiempos de decaimiento	62
3.8. Diagramas CIE	64
3.9. Prueba de concepto para los vidrios	67
4. Conclusiones	73
Bibliografía	75

Introducción

En muchas partes del mundo se está buscando producir luz artificial de manera eficiente con el objetivo de reducir el consumo de energía actual en el campo de la iluminación.

La luz artificial ya está disponible en muchos países en desarrollo, a su vez, el consumo de energía es cada vez mayor, por lo cual es importante planear la reducción del consumo de energía a través de tecnologías con eficiencia energética y utilizando más fuentes de energía renovable [1].

La industria de la iluminación ha sido reconocida como uno de los campos más importantes para focalizar soluciones de eficiencia energética porque la iluminación representa más del 20 % de consumo del total a nivel mundial. Para muchos países, esto ha llegado a ser un punto crucial para discontinuar el uso de ciertas lámparas incandescentes de alto consumo y reemplazarlas por iluminación eficiente, tal es el caso del Diodo Emisor de Luz, también conocido como LED (por sus iniciales en inglés *Light Emitting Diode*).

Desde el descubrimiento del LED azul brillante en 1995, los fósforos han tomado un papel importante para el desarrollo de nuevas tecnologías en el campo de la iluminación, esto debido a su larga vida (durabilidad), mejor calidad en la luz emitida, tamaño y que son amigables con el medio ambiente [2].

Existen varias estrategias para la obtención de luz blanca basadas en tecnología LED, entre

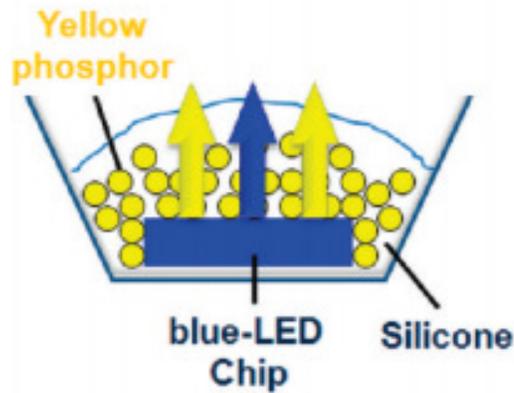


Figura 1: Estructura utilizada para la generación de luz blanca basada en materiales fluorescentes que recubren un chip azul [5].

ellas se encuentra la combinación de múltiples chips emitiendo los colores primarios; rojo, verde y azul (RGB por sus iniciales en inglés *Red, Green, Blue*), un chip UV y la combinación de fósforos rojo, verde y azul o un chip azul con un fósforo amarillo. Como un ejemplo específico el LED YAG:Ce^{3+} que consiste en un chip con longitud de onda centrada en el azul recubierto con un fósforo que al ser excitado con esta longitud de onda emite en amarillo-verde. La combinación de ambas radiaciones (la azul que se transmite y la amarilla emitida por el fósforo al ser excitado) produce luz blanca [3–7]. La estructura esquemática de lo anterior se muestra en la Figura 1.

A los LEDs también se les conoce como *iluminación de estado sólido* (**SSL** por sus iniciales en inglés *Solid State Lighting*). Como su nombre lo dice, este tipo de iluminación está basada en materiales sólidos, dejando de lado los filamentos, tubos o bulbos que puedan romperse. Las ventajas de la iluminación con LEDs es que se puede obtener mayor intensidad de emisión con menor cantidad de energía. Son direccionales, es decir, se puede dirigir la luz a cualquier punto deseado (no hay desperdicio de energía). Son amigables con el medio ambiente debido a que no contienen Mercurio (Hg) u otras sustancias tóxicas. Por último, la brillantez y color pueden ser

controlados.

Este tipo de iluminación también tiene sus desventajas, una de ellas es que el CRI de los LEDs es bajo debido a que no contienen la gama completa completa del espectro de luz visible, en específico, es deficiente en el color rojo, lo cual limita la expansión de sus aplicaciones, por lo que es necesario crear una nueva estrategia que genere luz blanca con alto CRI (medida cuantitativa de la habilidad de una fuente de luz para reproducir los colores de un objeto comparados con los observados con una fuente de luz que se comporta como cuerpo negro) [8,9].

Otro problema importante radica en que los polvos incrustados en un polímero o matriz de silicón tienen una diferencia de índices de refracción grande entre el fósforo mismo y el polímero, por consiguiente producen gran cantidad de luz esparcida y un deterioro del polímero debido a las altas temperaturas y el UV del LED. Este deterioro también se conoce como amarillamiento y provoca un decaimiento en la intensidad de emisión, afectando el tiempo de vida del LED y cambiando la coordenada de color en la emisión [10,11].

Estos problemas pueden ser abordados utilizando matriz vítrea dopada con una combinación de iones de tierras raras emitiendo en verde y rojo (para este caso serán Tb^{3+} y Eu^{3+} respectivamente) con longitud de onda de excitación UV. Esta matriz tiene un punto de fusión mayor al del silicón y se puede mejorar aumentando más el punto de fusión del material dopado, tal es el caso de los vidrios cerámicos con puntos de fusión arriba de 1300° y de los que se ha reportado que no cambian coordenada de color después de 2000 horas de uso. [12–14].

En este proyecto se trabajó con vidrios oxifluorados dopados con Eu^{3+} y Tb^{3+} obteniendo luz blanca cálida, donde el método de fabricación fue fusión directa (denominada en inglés *melt quenching*), técnica muy conocida y sencilla para producción masiva de fósforos, donde los componentes en polvo son fundidos a altas temperaturas (en un rango de 1000 y 1300°C) [15]. Además, se fabricó un vidrio cerámico oxifluorado dopado con Eu^{3+} que al ser fundido en

una atmósfera reductora de CO cambia a Eu^{2+} , obteniendo así una emisión verde intensa. A continuación se describe brevemente la estructura de la tesis.

En el capítulo I se presentan los conceptos básicos de los vidrios y vidrios cerámicos, los componentes necesarios para formarlos, así como las características que debe cumplir cada uno de éstos. Además, se define lo que son los vidrios cerámicos y cómo se diferencian de los vidrios. Se describe el proceso de cristalización dentro de la estructura vítrea y se menciona la importancia de estos materiales en el campo de la iluminación.

Enseguida se menciona el tema de la luminiscencia y cómo se genera, así como la importancia de las tierras raras como dopantes y el proceso de transferencia de energía cuando existe más de un dopante en los materiales. Se definen algunos conceptos como los son el tiempo de decaimiento, diagrama CIE (coordenadas cromáticas), y la técnica de difracción de rayos X, sólo por mencionar los más importantes.

El proceso de fabricación de muestras como lo son los vidrios transparentes y vidrios cerámicos opacos se presenta en el capítulo II. En los vidrios transparentes se manejan dos niveles de dopaje; alto y medio. Para los vidrios con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+} se tiene la composición $25TbF_3 - (YF_3 - B_2O_3 - SrCO_3) - x$ con $x = 0, 0.5, 1$ y 3% de EuF_3 que se utilizó como elemento activo junto con el Terbio.

Para la serie de muestras con dopaje medio se utiliza la composición $17,5TbF_3 - (YF_3 - B_2O_3 - LiF - TeO_2) - x$ donde $x = 0, 0.35, 0.7, 1.4$ y 2.8% de EuF_3 como elemento activo. Mientras que los vidrios con dopaje alto de Tb^{3+}/Sm^{3+} se utilizó la composición $25TbF_3 - (YF_3 - B_2O_3 - SrCO_3) - x$ donde $x = 0, 0.1, 4$ y 9% de SmF_3 . Se menciona la síntesis para vidrios cerámicos oxifluorados dopados con Eu^{2+} donde la composición es $Y_2O_3 - B_2O_3 - SrCO_3$ con Europio como elemento activo y concentraciones $x = 3\%$ de EuF_3 . Además, se menciona la metodología usada para la toma de mediciones de espectros de excitación y emisión de las

muestras y otras caracterizaciones de los vidrios.

En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos de la caracterización espectroscópica y estructural de los vidrios y vidrios cerámicos. El primer objetivo fue la optimización del Terbio para obtener la muestra con mayor intensidad de emisión, siendo ésta de 25 % en peso. Posteriormente se trabajó con niveles de concentración alto y medio de tierras raras para las muestras dopadas con Tb^{3+}/Eu^{3+} .

Se muestra la caracterización para los vidrios dopados con Tb^{3+}/Sm^{3+} los cuales presentan baja intensidad de emisión. Además, se anexa el trabajo con vidrios cerámicos dopados con Eu^{2+} con una alta intensidad de emisión excitando en $\lambda = 380$ nm. Se muestra la prueba de concepto para cada uno de los casos donde se excita con un LED de 372 nm. Se presentan los diagramas de energía para las emisiones de los iones Tb^{3+}/Eu^{3+} y Tb^{3+}/Sm^{3+} , los tiempos de decaimiento y la eficiencia, así como la coordenada de color para cada una de las muestras y el difractograma para el caso de los vidrios cerámicos dopados con Eu^{2+} , comprobando así la existencia de una fase cristalina inmersa en el vidrio [16–18].

En el capítulo IV se presentan las conclusiones y el trabajo a desarrollar en el futuro con algunas de las posibles aplicaciones.

Motivación

En la actualidad se está buscando desarrollar materiales luminiscentes que resuelvan los problemas de la iluminación LED actual, tal es el caso del bajo CRI, consumo de energía, amarillamiento del silicón que recubre el chip y aumentar la intensidad de emisión por lo cual se pretende explorar la viabilidad de nuevos materiales para aplicaciones en iluminación que puedan abordar los problemas de la tecnología LED actual eliminando la dependencia con el calor de los fósforos utilizando vidrios o vidrios cerámicos.

Objetivo

En este trabajo se proponen vidrios para la generación de luz blanca cálida utilizando como dopantes Tb^{3+}/Eu^{3+} y Tb^{3+}/Sm^{3+} , de manera que se pueda sintonizar el color dependiendo de la concentración de estos iones. Además, se propone un vidrio cerámico dopado con Eu^{2+} para la generación de luz visible.

Los objetivos particulares del trabajo se enlistan a continuación:

1. Optimizar la concentración de tierras raras en los vidrios para la generación luz blanca cálida, bajando así el costo de producción.
2. Optimización del Terbio en las matrices vítreas para una emisión intensa.
3. Sintonizar la emisión con los vidrios fabricados dopados con Tb^{3+}/Eu^{3+} y Tb^{3+}/Sm^{3+} .
4. Obtener luz verde intensa de Eu^{2+} .

Capítulo 1

Vidrios y vidrios cerámicos

1.1. Propiedades de un vidrio

La palabra “vidrio” se deriva del latín *glaesum*, usado para referirse a materiales lustrosos y transparentes. Otra palabra usada con frecuencia es *vitreous*, del latín *vitrum*. Una de las propiedades más importantes de estos materiales desde su descubrimiento fue su durabilidad.

Un vidrio es un sólido amorfo. El término “amorfo” se refiere a los materiales que no poseen un arreglo regular y periódico de átomos. La presencia o ausencia de periodicidad y simetría en la red es lo que distingue un cristal de un vidrio, tal como se puede observar en la Figura 1.1 [19, 20].

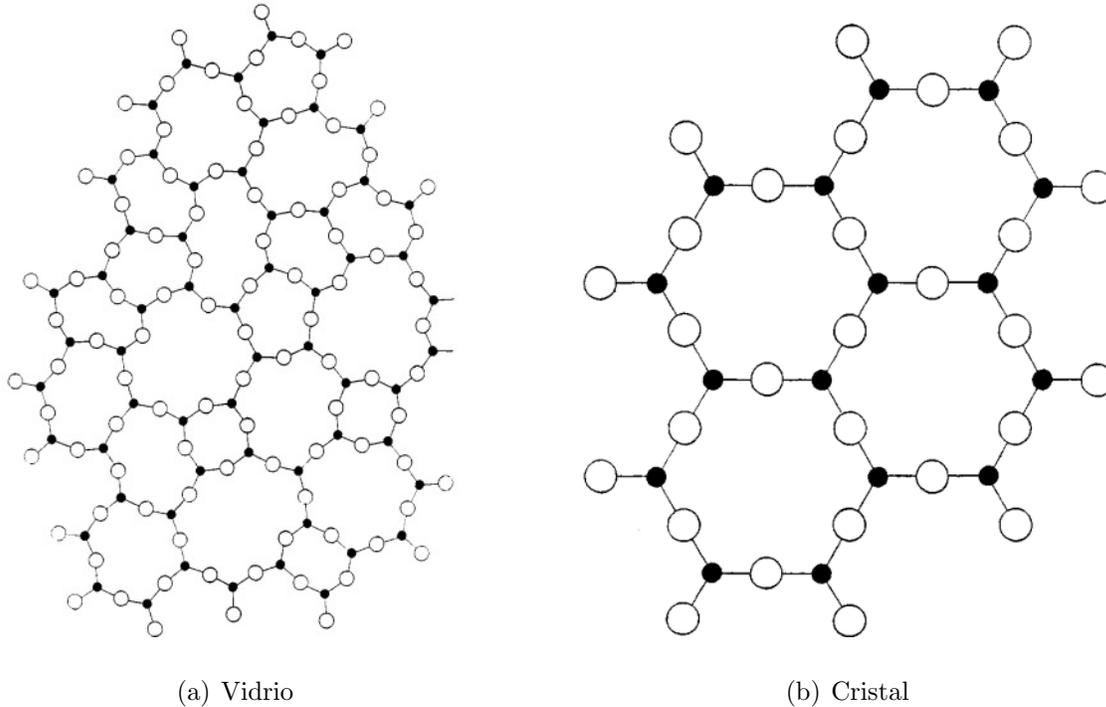


Figura 1.1: Comparación del arreglo atómico para el caso de a) un vidrio y b) un cristal. Para este caso los círculos blancos son Oxígenos y los negros Silicios [20].

La comprensión de la estructura de los vidrios ha sido influenciada fuertemente por la teoría de formación de vidrios óxidos propuesta por Zachariasen en cuatro puntos importantes [20,21]:

- Un anión (átomo de oxígeno) debe estar ligado a más de dos cationes.
- El número de coordinación de los átomos formadores de vidrio (catión) es pequeño, esto es, menor o igual a 4.
- El polihedro de oxígeno comparte esquinas, no aristas ni caras.
- Para redes en 3D, al menos 3 esquinas deben estar compartidas.

El vidrio es un material inorgánico hecho por fusión, capaz de ser enfriado sin ser cristalizado. En este sentido, la definición no es del todo apropiada debido a que existen vidrios que son

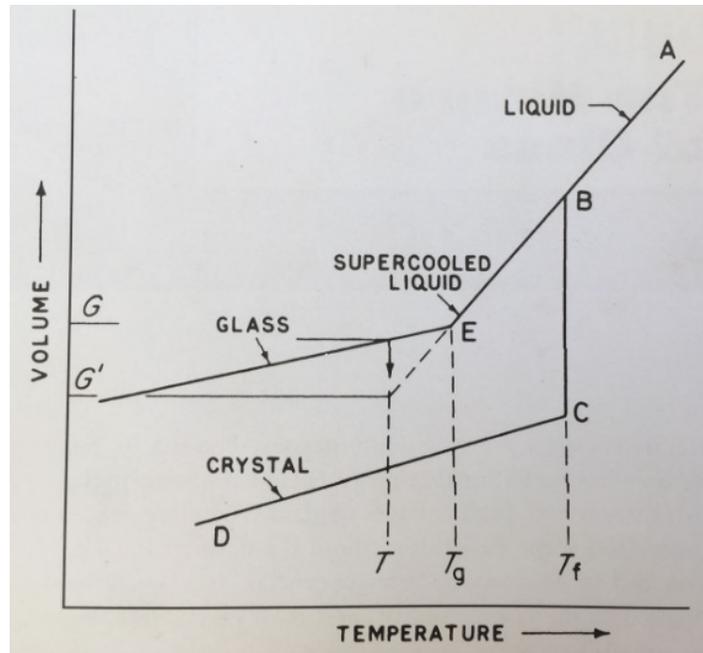


Figura 1.2: Relación entre líquidos, vidrios y cristales [22].

preparados usando otras técnicas como el sol-gel, que consiste en la producción de vidrios a partir de la dispersión de partículas sólidas en líquidos. En este proyecto se utiliza la técnica más común para la fabricación de vidrios, donde el método de fabricación fue fusión directa (denominada en inglés *melt quenching*), donde todos los componentes en polvo son fundidos a temperaturas en un rango de 1000 a 1300 C.

Los vidrios son esencialmente sólidos. Su densidad, propiedades mecánicas y térmicas pueden ser similares a los cristales. La relación entre vidrios, cristales y líquidos se explica en el diagrama de la Figura 1.2, donde podemos observar que si un líquido de baja viscosidad se enfría lentamente de un punto A hacia B, el cual se encuentra a una temperatura de enfriamiento T_f , ocurrirá la cristalización hacia C.

En ocasiones un líquido con alta viscosidad es enfriado tan rápido que no ocurre la cristalización a la temperatura T_f .

En lugar de esto el súper enfriamiento del líquido continúa a lo largo de la línea BE hasta el punto E, el cual es la temperatura a la que se forma el vidrio T_g . A esta temperatura, el material sufre un cambio significativo en la expansión térmica. Por debajo de esta los cambios en la expansión se asemejan a los de un sólido. Esto es un vidrio [22].

Algunos de los usos del vidrio en el mundo actual van desde contenedores y ventanas, hasta fibras, iluminación y otro tipo de aplicaciones. En la Figura 1.3 se muestran estas aplicaciones [23, 24].



(a) Ventanas y puertas



(b) Envases de vidrio



(c) Lámparas

Figura 1.3: Algunas aplicaciones de los vidrios en la vida cotidiana [25–27].

1.2. Procesamiento de un vidrio

En este caso los vidrios tienen múltiples componentes que pueden ser descritos de acuerdo a la cantidad relativa de formador, intermediador y modificador. Éstos términos son usados frecuentemente para definir el rol de los componentes individuales. Sin embargo, un elemento puede ser modificador o intermediador, dependiendo de su número de coordinación (número de vecinos más cercanos a un átomo en su arreglo atómico) y el sistema vítreo considerado [19, 28]. En este caso el número de coordinación para un formador debe ser igual o menor a 4, como se puede observar en la Tabla 1.1, donde se mencionan algunos de los formadores, intermediadores y modificadores de vidrios óxidos. A continuación se describen las características de los formadores, intermediadores y modificadores.

1.2.1. Formadores

Los formadores son los óxidos que satisfacen los criterios de Zachariasen para la formación de estos. También son llamados *formadores de red* porque tienen la propiedad de unir los átomos fuertemente para formar redes tridimensionales. Se encuentran en mayor proporción que los demás en la composición total del vidrio, esto es, mayor al 50 % del total de la composición.

De todos los formadores de vidrio, el más común e importante es el óxido de silicio (SiO_2) ya que puede formar vidrios por sí mismo, seguido por el óxido de boro (B_2O_3) que es usado para facilitar la fusión y brindar al vidrio características deseadas de resistencia [29].

Sin embargo existen otro tipo de óxidos como el óxido de arsénico (As_2O_3), óxido de germanio (Ge_2O_3), óxido de antimonio (Sb_2O_3) y fósforos (P_2O_5). Tales compuestos se denominan formadores de vidrio. Tienen una alta capacidad de aglutinamiento que produce con facilidad un vidrio durante su procesamiento y un alto punto de fusión [21, 28, 29].

Existen otros óxidos, tales como óxido de telurio (TeO_2), óxido de selenio (SeO_2), óxido de

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pa	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg										
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Figura 1.4: Elementos que actúan como formadores óxidos (verde) y formadores condicionales óxidos (amarillo) para sistemas vítreos.

molibdeno (MoO_3), óxido de wolframio (WO_3), óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de galio (Ga_2O_3), óxido de titanio (Ti_2O_3) y óxido de vanadio (V_2O_3) que se sabe que forman vidrios al combinarse con la suficiente cantidad de al menos otro óxido, por lo que se conocen como *formadores de vidrio condicionales* (Fig.1.4).

1.2.2. Intermediador

Grupo de elementos que se enfoca en las propiedades de formación de un vidrio pero que no satisface los requisitos para formar uno por sí sólo. En este caso sus átomos se incorporan en la estructura de red de los formadores, extendiéndola y formando parte integral de ésta.

La principal función de los intermediadores es aportar oxígenos adicionales, los cuales modifican la estructura de la red [22, 30].

Los principales intermediadores son el óxido de plomo (PbO) y óxido de aluminio (Al_2O_3). El óxido de plomo extiende la red, reduce el punto de fusión de la composición e incrementa la refractividad óptica y reflectividad del vidrio, mientras que el aluminio es usado para suprimir la formación de cristales y aumentar la viscosidad del vidrio con el objetivo de reducir la tendencia a deformarse a altas temperaturas.

Existen otros intermediadores como lo son el Titanio (Ti), Zinc (Zn), Torio (Th), Berilio (Be), Zirconio (Zr) y Cadmio (Cd) de los cuales no se hablará en este trabajo [31].

1.2.3. Modificador

Son los elementos que rompen la estructura reticular y finalmente hacen que el vidrio se devitrifique, es decir, se cristalice. Disminuyen el punto de fusión del formador y proporcionan solubilidad, dureza y estabilidad química [19, 21, 28].

Una de las aplicaciones importantes para los vidrios dopados con tierras raras es en la óptica y fotónica, donde una gran cantidad de estudios se han llevado a cabo, entre los que destacan los reportados por Toratani [32], que estudia las propiedades fotónicas de los vidrios para aplicaciones en láseres con composiciones $P_2O_5 - Al_2O_3 - (M_2O, MO)$ donde $M=Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn$ y Pb [33].

Los modificadores comúnmente utilizados son los elementos del grupo I y II de la tabla periódica, tales como el óxido de litio (Li_2O), óxido de sodio (Na_2O), óxido de potasio (K_2O), óxido de rubidio (Rb_2O) y óxido de cesio (Cs_2O). Estos compuestos disminuyen el punto de fusión del formador, sin embargo algunos reportes mencionan que el punto de fusión disminuye con la incremento del radio iónico del modificador, disminuyendo con el siguiente orden $Li_2O > Na_2O > K_2O > Rb_2O > Cs_2O$. Cabe destacar que el radio iónico deberá ser del orden del radio iónico del elemento activo del vidrio para obtener mayor solubilidad de éste y evitar

Tabla 1.1: Número de coordinación para formadores de vidrio, intermediadores y modificadores [31].

	M in MO _x	Valence	Dissociation Energy per MO _x (kcal/mole)	Coor- dination Number	Single-Bond Strength (kcal/mole)
Glass formers	B	3	356	3	119
	Si	4	424	4	106
	Ge	4	431	4	108
	Al	3	402-317	4	108
	B	3	356	4	89
	P	5	442	4	111-88
	V	5	449	4	112-90
	As	5	349	4	87-70
	Sb	5	339	4	85-68
	Zr	4	485	6	81
Intermediates	Ti	4	435	6	73
	Zn	2	144	2	72
	Pb	2	145	2	73
	Al	3	317-402	6	53-67
	Th	4	516	8	64
	Be	2	250	4	63
	Zr	4	485	8	61
	Cd	2	119	2	60
	Sc	3	362	6	60
	La	3	406	7	58
Modifiers	Y	3	399	8	50
	Sn	4	278	6	46
	Ga	3	267	6	45
	In	3	259	6	43
	Th	4	516	12	43
	Pb	4	232	6	39
	Mg	2	222	6	37
	Li	1	144	4	36
	Pb	2	145	4	36
	Zn	2	144	4	36
	Ba	2	260	8	33
	Ca	2	257	8	32
	Sr	2	256	8	32
	Cd	2	119	4	30
	Na	1	120	6	20
	Cd	2	119	6	20
	K	1	115	9	13
	Rb	1	115	10	12
	Hg	2	68	6	11
	Cs	1	114	12	10

aglomeración de iones, evitando así procesos no radiativos.

Algunos de los elementos de la tabla periódica que pueden ser modificadores son los del grupo I y II, donde el tamaño del radio iónico proporcionará la resistencia del material, es decir, si el radio iónico es pequeño el vidrio se romperá fácilmente.

Para el caso de los modificadores del grupo I se ha reportado que la inhibición incrementa del Cesio al Litio, mientras que para los modificadores del grupo II la tendencia es $Ba < Ca < Mg$ en incremento de auto inhibición, por lo que algunos reportes indican que es el uso de componentes tales como el Potasio (K) y el Bario (Ba) reduce la inhibición de luminiscencia por concentración [33].

Generalmente el óxido de bario (BaO) es usado para mejorar las propiedades físicas del vidrio, mientras que el óxido de magnesio (MgO) proporciona un índice índice de refracción no lineal muy pequeño (apropiado para aplicaciones de láseres). El óxido de zinc (ZnO) reduce el punto de fusión del vidrio y extiende la red. El óxido de calcio (CaO) es de bajo costo y su principal función es contribuir a la viscosidad del vidrio, incrementa la dureza. A su vez, el óxido de calcio (Na_2O) imparte un alto coeficiente de expansión térmica mientras que el óxido de potasio (K_2O) hace que el vidrio sea más quebradizo pero lo hace más brillante [34].

1.3. Vidrios luminiscentes

Cabe destacar que para el caso de la iluminación de estado sólido estos vidrios contienen además, un elemento activo, también conocido como dopante, que se encuentra en cantidades pequeñas. Comúnmente estos dopantes son los elementos de las tierras raras (RE por sus iniciales en inglés *rare earths*).

Los vidrios, al ser excitados con una fuente de luz promueven iones del estado base a uno excitado. Estos iones pueden tener decaimiento no radiativo o radiativo, este último es el que

da lugar a la luminiscencia que es de longitud de onda igual al gap de energía entre los niveles energéticos excitado y basal. Estos mecanismos se presentan más adelante.

1.4. Vidrios cerámicos

Son un grupo especial de materiales que constan de al menos una fase cristalina dispersa en al menos una fase vítrea creada a través de la cristalización controlada en un vidrio.

Existen muchas formas de clasificar los materiales cerámicos, entre ellas la transparencia, por su composición química, por su fase cristalina o tipo de dopante. Para definirlos con base en la clase de sus compuestos químicos se divide en óxidos, carburos, nitruros, sulfuros, fluoruros y oxifluoruros, siendo estos últimos del interés de este trabajo.

Los vidrios cerámicos tienen numerosas aplicaciones, algunas de ellas son en vajillas, como implantes de dientes o en iluminación, tal como se muestra en la Figura 1.5.

1.4.1. Difracción de Rayos X

Una de las aplicaciones de los rayos X es en la técnica para analizar la estructura de los cristales sin dañarlos, la cual se aplica en este trabajo para comprobar la existencia de éstos en la matriz vítrea. De manera que usando un difractómetro se pueda hacer incidir un haz de rayos X sobre los vidrios de forma angulada, así los rayos reflejados darán información acerca de los parámetros de la red cristalina inmersa en el vidrio.

Cuando una carga eléctrica, se acelera o desacelera, radía. Esta radiación puede ser clasificada en el espectro electromagnético que va desde rayos cósmicos, gamma y X, hasta las ondas de mayor longitud de onda, como las de radio.

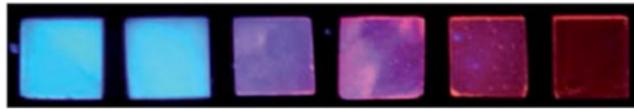
La energía electromagnética con determinada longitud de onda tiene una frecuencia asociada



(a) Implantes cerámicos de dientes



(b) Vajillas



(c) Vidrios cerámicos luminiscentes

Figura 1.5: Algunas aplicaciones de los vidrios cerámicos [35–37].

que puede ser expresada de la siguiente manera:

$$E = hf, \quad (1.1)$$

con

$$\lambda = \frac{c}{f}, \quad (1.2)$$

donde c es la velocidad de la luz ($c = 299,792m/s$) y h es la constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} J \cdot s$). Por lo tanto, las ondas electromagnéticas de longitud de onda corta tienen altas frecuencia y energía, mientras que las de onda larga son de bajas frecuencia y energía (Fig. 1.6) [38].

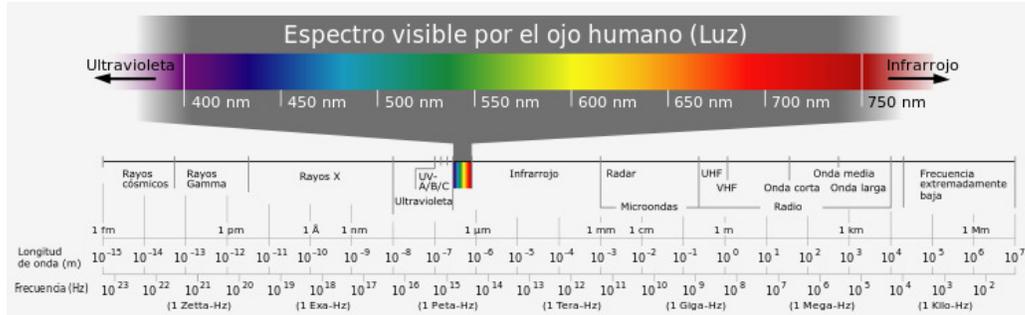


Figura 1.6: Espectro electromagnético [38].

Los rayos X se encuentran en un rango de frecuencias que se extienden de $2,4 \times 10^{16}$ Hz hasta 5×10^{19} , su producción se puede lograr haciendo que los electrones de las capas internas de un átomo o molécula experimenten transiciones y como consecuencia emitan fotones con energías entre 100 eV y 0.2 MeV [39].

Debido a su naturaleza ondulatoria, los rayos X experimentan el fenómeno de difracción (desviación de la propagación de un frente de onda). Para poder observar este fenómeno es necesario que la longitud de onda sea del orden del tamaño del objeto con el que interacciona.

La ley de Bragg proporciona información de la difracción de los rayos X producida al interaccionar con la estructura cristalina, considerando al fenómeno como una reflexión en los planos paralelos de un cristal. El ángulo en el que se difracta un haz depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda de la radiación que se utilice, que debe cumplir con la relación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1.3)$$

conocida como ley de Bragg, donde los máximos de difracción sólo se encuentran para las direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos consecutivos en un sistema interfieran en forma constructiva con diferencias de fase de $2\pi n$ radianes, donde n es un número entero, λ la longitud de onda, d la distancia entre dos planos consecutivos y θ el ángulo

del haz incidente (Fig. 1.7).

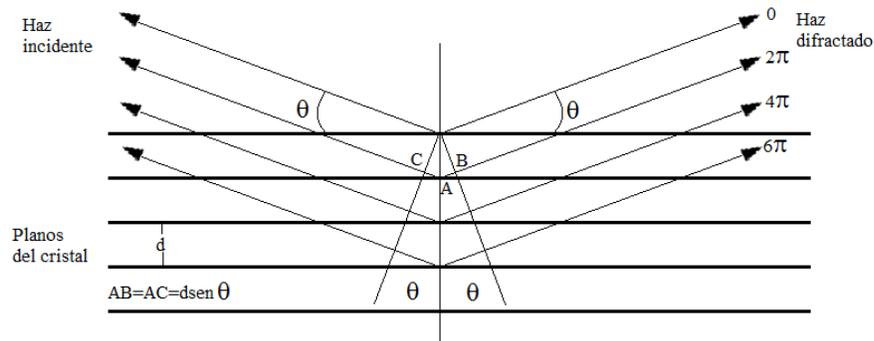


Figura 1.7: Representación de Bragg de la difracción de rayos X de un sistema particular (hkl) [40].

1.5. Transparencia de vidrios cerámicos

La clasificación de los vidrios cerámicos de acuerdo a su transparencia es de dos tipos, transparentes y opacos.

Los vidrios cerámicos transparentes pueden ser vistos como materiales compuestos que combinan las ventajas de todos sus componentes, vidrios y cristales. Los vidrios cerámicos contienen objetos cristalinos de diferentes tamaños dentro de sus cuerpos. Si estos microcristales son menores que la longitud de onda de la luz visible, entonces pueden ser llamados vidrios cerámicos transparentes (10-30 nm).

El pequeño tamaño relativo de las partículas cristalinas incrustadas en las matrices vítreas pueden afectar significativamente el espectro fonónico de los componentes formadores y cambios en el espectro fonónico afectan las propiedades luminiscentes de todos los materiales componentes, incluyendo tiempos de vida de los estados excitados, haciéndolos diferentes de las mismas propiedades de los especímenes enteramente cristalinos.

Uno de los requerimientos más importantes para los vidrios cerámicos transparentes es la minimización del esparcimiento.

1.6. Vidrios cerámicos luminiscentes

Los vidrios cerámicos oxifluorados difieren de otros oxifluorados inorgánicos (tales como cristales, vidrios, etc.) no solo en su inhomogeneidad -contienen vidrio y al menos una fase cristalina- sino por sus adicionales, inusuales y específicas características: los cristales incrustados en matrices vítreas son principalmente cristales fluorados, donde la matriz vítrea tiene una naturaleza predominantemente óxida.

La importancia de los vidrios cerámicos oxifluorados para aplicaciones en iluminación radica en que contienen elementos de tierras raras como dopantes, los cuales están distribuidos en las fases cristalinas, aumentando así la luminiscencia del material. Además, como un caso particular de una clase más general de vidrios cerámicos, la fase vítrea simplemente previene la aglomeración de las nanopartículas, evitando así la inhibición de la luminiscencia.

Este tipo de vidrios cerámicos son bastante inertes químicamente por lo que es de baja toxicidad en comparación con los fluorados cristalinos, los cuales son tóxicos, inestables y costosos [41].

Los vidrios cerámicos son relativamente baratos. Tienen propiedades mecánicas y térmicas mejores que los vidrios. Además, pueden ser fabricados mediante tratamientos térmicos aplicados a bases vítreas bajo condiciones de calor específicas, así como con las composiciones apropiadas para una nucleación y crecimiento controlado de cristales en su interior. Estos procesos son importantes para la preparación de este tipo de materiales, donde la *nucleación* es seguida por uno o más tratamientos térmicos, conocidos como *crecimiento*, para promover la cristalización, obteniendo cristales de distintos tamaños dentro del vidrio [42, 43]. Estos procesos son definidos

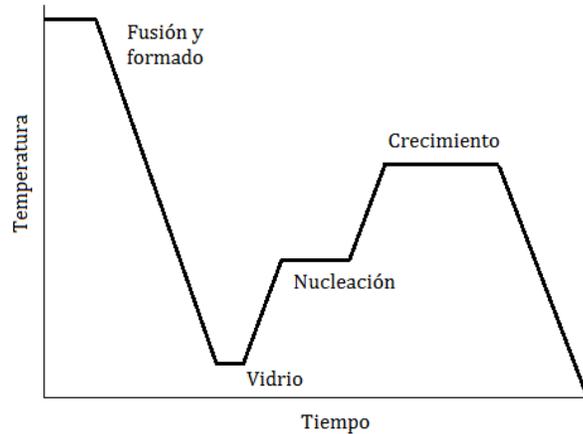


Figura 1.8: Tratamiento térmico común para la fabricación de vidrios cerámicos [19].

con mayor detalle en la siguiente sección.

1.7. Proceso de cristalización dentro de una fase vítrea

Es el proceso mediante el cual un arreglo cristalino es generado en una matriz vítrea de menor orden. El proceso de cristalización consiste en dos procesos distintos: nucleación y cristalización.

1.7.1. Nucleación

Es un proceso clave en la cristalización controlada de un vidrio cerámico ya que involucra la formación de regiones con un mayor rango atómico ordenado que en el caso de una matriz vítrea, representando estados intermedios metaestables. Estas regiones son capaces de desarrollar espontáneamente una fase cristalina estable dentro del vidrio. Frecuentemente el vidrio es expuesto a dos etapas de tratamiento térmico. En este tratamiento, el vidrio necesita ser calentado inicialmente a una temperatura debajo de la transición vítrea (T_g) por un período de tiempo suficiente para inducir el desarrollo de núcleos en el vidrio.

La nucleación puede ser homogénea o heterogénea. En el primer caso los núcleos son químicamente de los mismos materiales que los cristales crecidos, mientras que en el proceso de nucleación heterogénea de la mayoría de los vidrios es difícil y tiende a ser imposible debido al riesgo de cristalización no controlada, lo cual se conoce como devitrificación o cristalización del vidrio.

1.7.2. Cristalización

Cuando un vidrio anteriormente nucleado es expuesto a un tratamiento térmico secundario a una temperatura más alta que la temperatura de transición vítrea (T_g), comienza el proceso de cristalización (T_x), este proceso se muestra en la Fig. 1.8 [41, 43].

La microestructura, tamaño y concentración de partículas cristalinas en la fase cristalina está determinado por la razón de creación de núcleos y su razón de crecimiento.

1.8. Propiedades Espectroscópicas

1.8.1. Luminiscencia

La luz de distribución espectral en lámparas de descarga o sistemas de imágenes es generada en estos días con materiales luminiscentes que actúan como el participante final en una cadena de transferencia de energía, emitiendo fotones en el rango visible del espectro electromagnético. Se conoce como *luminiscencia* al proceso mediante el cual un electrón en un estado excitado emite un fotón al decaer. Distintos tipos de luminiscencia pueden ser distinguidos dependiendo de la fuente de excitación, tal es el caso de la catodoluminiscencia (donde los electrones son la fuente de excitación), fotoluminiscencia (la fuente de excitación son los fotones), bioluminiscencia (se obtiene excitando con energía de reacciones bioquímicas), entre otros.

Este proyecto se enfoca en la fotoluminiscencia, donde una variedad de materiales ha sido desarrollada para este tipo de luminiscencia, entre ellos los fósforos, que son materiales inorgánicos, actualmente aplicados como recubrimientos en chips LED azules o UV para la obtención de luz blanca en el campo de la iluminación.

Los vidrios o vidrios cerámicos usualmente consisten en una matriz vítrea con iones activos como dopantes en bajas concentraciones, típicamente un pequeño porcentaje molar. Estos iones poseen niveles de energía que pueden ser poblados por excitación directa o indirecta, esta última se basa en la transferencia de energía. Los iones activos son los responsables de la luminiscencia, la cual se puede obtener por dos mecanismos; conversión hacia arriba y conversión hacia abajo.

1.9. Niveles energéticos

En un sistema atómico existen niveles discretos de energía que corresponden a los modos de vibración en una molécula, bandas de valencia y de conducción o a estados electrónicos de un átomo o ion, donde el estado base es la configuración electrónica que presenta la menor energía, mientras que un estado excitado corresponde a la configuración electrónica de un átomo cuya energía es mayor a la del estado base.

Los niveles de energía en los iones de tierras raras son característicos de cada uno y se pueden encontrar en el diagrama de Dieke (Fig. 1.11), que muestra la energía de cada nivel en centímetros inversos (cm^{-1}).

1. Por absorción del estado base, también conocido como *ground state absorption* (**GSA**), en donde un ion en el estado base o fundamental es promovido a un estado excitado.
2. Por absorción del estado excitado, llamado *excited state absorption* (**ESA**), que consiste en la absorción de un fotón por un ion en el estado excitado, dando como resultado la

promoción de este ion a un estado superior (Fig. 1.9).

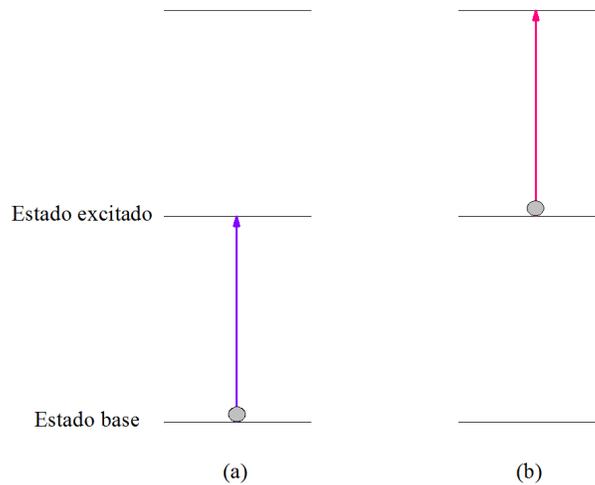


Figura 1.9: Mecanismos de absorción (a) Absorción de estado base (**GSA**) y (b) Absorción de estado excitado **ESA**.

1.10. Mecanismos de absorción

Cuando un material recibe energía externa los iones en el estado base son promovidos a un estado superior. Para que pueda suceder esto es necesario que la energía de excitación sea resonante con el gap de energía entre el estado base y el excitado, es decir, que sean iguales o muy próximos a la energía de bombeo, de esta manera la energía es absorbida por la estructura electrónica del material. Existen dos formas básicas en que se puede dar la absorción:

Se ha encontrado que el proceso ESA solo es eficiente a bajas concentraciones de ion activo, ya que éstos se encuentran distribuidos uniformemente en el material y la distancia entre iones es más grande, lo cual previene la interacción entre ellos y mejora la probabilidad de que absorban los fotones de bombeo. Por el contrario, si la concentración es grande, la distribución de los iones no es uniforme y las distancias entre ellos se reduce al punto de obtener procesos de transferencia

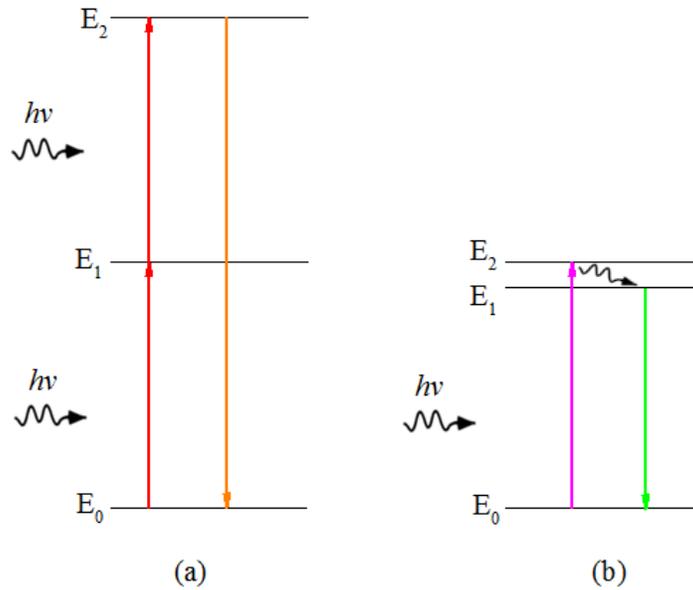


Figura 1.10: Mecanismos de absorción: (a) conversión hacia arriba (**UP**) y (b) conversión hacia abajo (**DC**).

de energía antes de que los iones puedan absorber otro fotón y ser excitados a un nivel superior.

1.11. Generación de luminiscencia

Cuando se absorbe un ion éste puede ser excitado del estado base a uno superior (GSA) y tiene la probabilidad de decaer al estado base emitiendo un fotón o ser excitado a otro estado superior (ESA) y emitir un fotón de mayor energía. Estos procesos son mecanismos para obtener luminiscencia y se denominan *conversión hacia arriba* y *conversión hacia abajo*, cada uno de los cuales se describe a continuación.

La conversión hacia arriba, o el proceso de “upconversion” (**UC**), puede ser definida como un proceso en el cual dos ó más fotones de baja energía de excitación son convertidos en un fotón de alta energía. Por ejemplo, dos fotones de cercano infrarrojo (“near-infrared” **NIR**) pueden

ser convertidos a un fotón de emisión visible [44].

Un requisito importante para este tipo de procesos es la presencia de al menos dos estados excitados con gaps de energía iguales entre ellos, además de que la energía de bombeo debe de ser resonante con el estado excitado. Para que la conversión hacia arriba sea eficiente los tiempos de vida deberán ser suficientemente largos para que la probabilidad de que el ion excitado absorba otro fotón sea alta.

Por otro lado, la conversión hacia abajo (también conocida como “down conversion” **DC**), como su nombre lo indica, es lo opuesto a la conversión hacia arriba, y se define como un proceso mediante el cual la absorción de un fotón de alta energía (de una fuente UV, por ejemplo) resulta en la emisión de un fotón de baja energía. Este fenómeno ha capturado el interés de muchos científicos en el campo de la industria y la academia por las aplicaciones potenciales para el desarrollo de la tecnología actual usada en iluminación, además de ser un proceso importante para la generación de luz blanca [44].

Para aplicaciones en iluminación de estado sólido se ha reportado que la conversión hacia abajo es más eficiente debido a que se necesita un sólo fotón para que este proceso se lleve a cabo, por lo que las eficiencias obtenidas son cercanas al 100 %, mientras que la conversión hacia arriba tiene eficiencias mucho menores ya que la probabilidad de que un ion excitado sea promovido a un estado superior son bajas y se necesitan dos fotones de bombeo para este proceso.

1.12. Luminiscencia de tierras raras

Los iones de tierras raras son comúnmente usados para aplicaciones como fósforos, láseres o amplificadores debido a las propiedades luminiscentes que presentan en los vidrios y vidrios cerámicos. Son conocidos también como *iones lantánidos*.

Los lantánidos son los catorce elementos que siguen al Lantano (La) y en los que los electrones $4f$ se añaden sucesivamente a la configuración electrónica del Lantano ($6s^25d$). No obstante, el término lantánido incluye al propio Lantano ya que este elemento es el prototipo de los catorce siguientes [45].

Los iones lantánidos están formados por la ionización de un número de átomos localizados en la tabla periódica (sexta fila) después del Lantano, desde el Cerio hasta el Yterbio. Estos átomos están usualmente incorporados en cristales como cationes divalentes o trivalentes. En iones trivalentes $5d$, $6s$ y algunos electrones en $4f$ son removidos, entonces $(M)^{3+}$ se ocupan de las transiciones electrónicas entre subniveles de la configuración electrónica $4f^n$. Los lantánidos divalentes contienen un electrón más en la capa f y tienden a mostrar transiciones ópticas $f \rightarrow d$ reportada como una de las más eficientes en iones luminiscentes [46, 47].

Los niveles energéticos de las tierras raras son relativamente insensibles al entorno en el cual están inmersas, esto es gracias al efecto de la capa $5s^2$ y a los electrones de la capa $5p^6$, cuyos orbitales se extienden más allá de la capa $4f$.

Dependiendo de la matriz existen diferencias en intensidad en los espectros de absorción y emisión para los iones de tierras raras, es decir, se promueven más algunas transiciones que otras, tal es el caso del Eu^{2+} y Ce^{3+} , además la temperatura también puede afectar de matriz a matriz por las diferencias en el mecanismo de excitación y la energía fonónica. Las transiciones entre capas $4f$ son de paridad prohibida y están parcialmente permitidas para las interacciones de campo cristalino. Por lo tanto los tiempos de vida luminiscentes son largos (del rango de milisegundos) y de ancho de banda muy angosto. Además, el blindaje provisto por los electrones $5s^2$ y $5p^6$ implica que las transiciones radiativas de las tierras raras en matrices sólidas se parecen a las de electrones libres, y el acoplamiento electrón-fotón es generalmente débil.

El estado de oxidación más común para los iones de tierras raras en matrices de estado

sólido es 3^+ , mientras que el 2^+ es visto sólo ocasionalmente, en particular para los casos de Europio y Samario. Todos los iones 3^+ exhiben una intensa y estrecha banda luminiscente entre transiciones $4f$ en una amplia variedad de matrices, excepto el Cerio, que tiene valencia 4^+ [44].

1.12.1. Iones de tierras raras trivalentes y el diagrama de Dieke

Los iones lantánidos trivalentes tienen una configuración electrónica externa $5s^25p^64f^n$, donde n varía del 1 (Ce^{3+}) al 13 (Yb^{3+}) que indica el número de electrones de la capa $4f$ parcialmente llena. $4f^n$ es la valencia de los electrones responsable de las transiciones ópticas.

La interpretación de los espectros de absorción y emisión de las tierras raras en cristales está basado en las mediciones espectrales sistemáticas hechas en una matriz particular, cloruro de lantano ($LaCl_3$). Este espectro fue obtenido por Dieke y sus colaboradores en 1968 y satisface el famoso diagrama de niveles de energía, también conocido como *diagrama de Dieke*, que se muestra en la Fig. 1.11.

Ciertos lantánidos forman iones $+2$ y $+4$. Los primeros se oxidan fácilmente al estado $+3$, mientras que los iones $+4$ se reducen con la misma facilidad a iones $+3$. Una explicación de la existencia de estas valencias es la estabilidad especial de los niveles f vacíos, semilLENOS o llenos [45].

1.13. Transferencia de energía

La transferencia de energía y la migración son procesos físicos muy importantes en los materiales luminiscentes. Los electrones en los centros luminiscentes son promovidos a estados excitados después de absorber la energía de excitación y la energía de los estados excitados solo puede ser consumida de dos maneras: emisión de luz o transformándose en calor. Sin

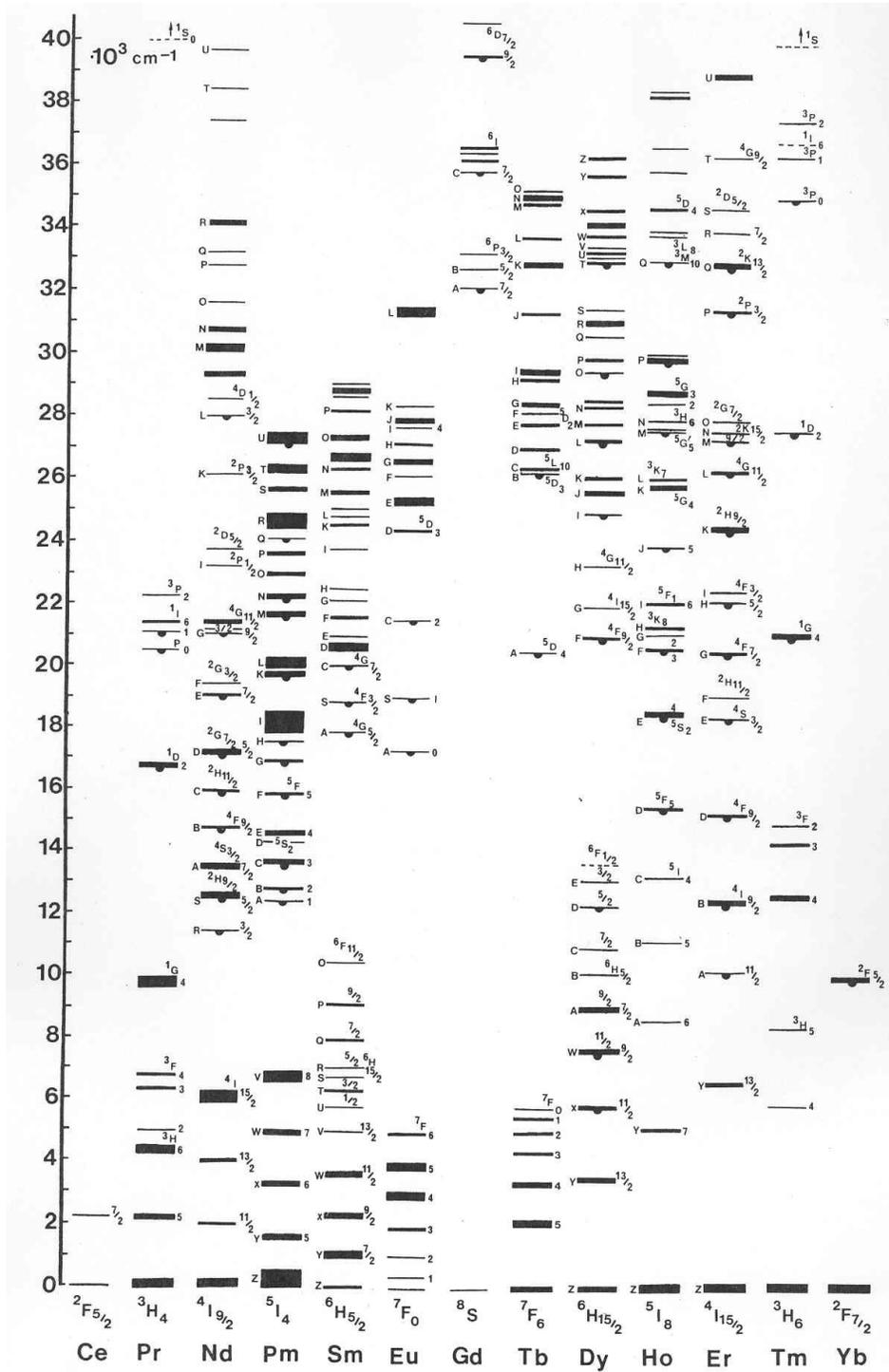


Figura 1.11: Diagrama de Dieke [48].

embargo, parte de la energía de excitación puede transferirse de un centro a otro. Básicamente, existen tres tipos de centros en los materiales luminiscentes: centro activo (activador), centro sensibilizado (sensibilizador) y centro de eliminación o extinción (quenching). El activador es el centro luminiscente en los materiales. El sensibilizador es definido como un centro usado para absorber la energía de excitación y después transferirla a un activador mientras los centros de eliminación consumen solo la energía de excitación transferida a este. Ciertamente, el ion, grupo o molécula de la matriz misma puede también actuar como sensibilizador para transferir la energía de excitación absorbida al activador (este proceso también es llamado sensibilización de la matriz). Usualmente el intercambio de energía entre el sensibilizador es definido como la migración de energía, pero el intercambio entre el sensibilizador y activador se define como transferencia de energía [49].

La transferencia de energía y la migración son los resultados de interacciones multipolares eléctricas y magnéticas.

1.13.1. Proceso de transferencia de energía

Un ion excitado puede relajarse al estado base por *transferencia de energía no radiativa* a un segundo ion cercano. La secuencia de tal proceso de transferencia de energía se expresa en la Fig. 1.12, donde **D** es el donador, y **A** el aceptor:

1. El ion donador **D** absorbe luz de energía igual a $h\nu$ y es promovido a un estado excitado E_1 .
2. El donador se relaja al estado base transmitiendo la energía de excitación al aceptor **A**.
3. El aceptor se promueve a un estado excitado E_1 .

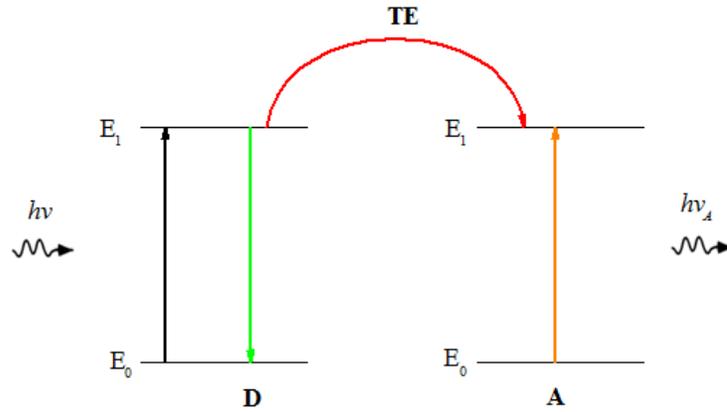


Figura 1.12: Proceso de transferencia de energía no radiativa.

- Finalmente el aceptor se relaja al estado base E_0 emitiendo su radiación característica $h\nu_A$.

Por supuesto, también la transferencia de energía entre donadores (D-D) y/o aceptores (A-A) puede tener lugar. La transferencia de energía entre iones del mismo tipo es conocida como *migración de energía*, ya que la energía de excitación puede migrar a través de distintos iones [46].

1.13.2. Transferencia de energía no radiativa

En este tipo de transferencia la energía pasa de un ion a otro antes de que tenga lugar la emisión de fotones por parte del donador y puede ser de dos tipos, resonante y asistida por fotones como se muestra en la Fig. 1.13.

En la transferencia de energía no radiativa resonante la energía entre los estados basales y excitados tanto del ion donador como el receptor es igual, mientras que en la transferencia de energía asistida por fonones existe una diferencia de energía entre los estados fundamentales y excitados tanto del ion donador como del receptor, denominada ε . Si esta diferencia de energía

ε es grande, la transferencia de energía estará asistida por muchos fonones y por lo tanto la eficiencia es baja.

La combinación adecuada de iones en una matriz puede minimizar las pérdidas en regiones del IR y UV. Esto se puede lograr por distintas rutas, principalmente por la selección de matrices con baja energía fonónica. Altas energías fonónicas pueden resultar en pérdidas no radiativas y bajas eficiencias cuánticas. Además, la composición exacta de la matriz es crítica porque puede afectar el campo cristalino y por último los niveles de energía y orden relativo. Finalmente, es de mayor importancia seleccionar pares de iones compatibles para asegurar óptimas interacciones con el objetivo de cumplir con el mecanismo de transferencia de energía.

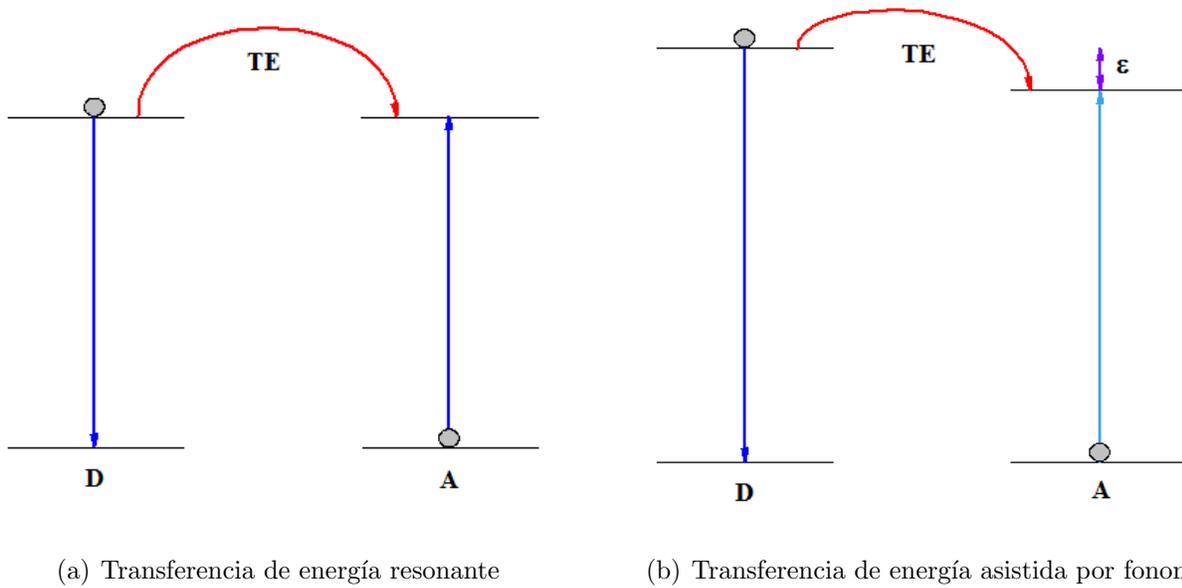


Figura 1.13: Transferencia de energía no radiativa a) resonante y b) asistida por fonones [46].

1.14. Tiempo de decaimiento

Considerando que la intensidad de excitación se mantiene constante a cada longitud de onda, esto es, una onda de excitación continua que corresponde al caso estacionario (excitación óptica estacionaria) en la cual la alimentación óptica en los niveles excitados es igual al tiempo de decaimiento al estado base y entonces la intensidad de emisión permanece constante con el tiempo. Se puede obtener información relevante bajo la excitación de ondas pulsadas. Este tipo de excitación promueve densidades no estacionarias de centros N en el estado excitado. Estos centros excitados pueden decaer al estado base por procesos *radiativos* (emisión de luz) y *no radiativos* (calor), dando un tiempo de decaimiento en la intensidad de la señal. La evolución temporal de la población de los estados excitados tiene el siguiente comportamiento:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t), \quad (1.4)$$

donde A_T es el decaimiento total (o probabilidad total), la cual puede ser escrita como:

$$A_T = A + A_{nr}, \quad (1.5)$$

con A como la tasa de decaimiento radiativo y A_{nr} la tasa no radiativa, esto es, la tasa para los procesos no radiativos.

La solución a la ecuación diferencial anterior da la densidad de centros excitados a cualquier tiempo t :

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t} \quad (1.6)$$

donde N_0 es la densidad de centros excitados a un tiempo $t = 0$, justo después de que el

pulso de luz ha sido absorbido. Como $A_T = \frac{1}{\tau}$, podemos escribir la ecuación anterior de la forma:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (1.7)$$

El proceso de desexcitación puede ser observado experimentalmente analizando el decaimiento temporal de la luz emitida. En efecto, la intensidad de la luz emitida a un tiempo dado t , $I_{em}(t)$ es proporcional a la densidad de centros desexcitados por unidad de tiempo $\frac{dN}{dt}_{radiativo} = AN(t)$, por lo que puede ser escrito como:

$$I_{em}(t) = C \times AN(t) = I_0 e^{-A_T t}, \quad (1.8)$$

donde C es una constante de proporcionalidad y entonces $I_0 = C \times AN_0$ es la intensidad a un tiempo $t = 0$.

La ecuación anterior corresponde al decaimiento exponencial para la intensidad emitida, con el tiempo de vida dado por $\tau = \frac{1}{A_T}$. Este tiempo de vida representa el tiempo en el cual la intensidad emitida decae como $\frac{I_0}{e}$, lo cual puede ser obtenido de la pendiente de la gráfica lineal $\log I$ contra t . Como τ es medido de un experimento de luz pulsada, esto puede ser llamado *fluorescencia o tiempo de vida luminiscente*. Es importante recalcar que este valor de tiempo de vida da la tasa de decaimiento total (tasas radiativa más la no radiativa). Por consiguiente, la ecuación 1.5 es escrita usualmente como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{nr}, \quad (1.9)$$

donde $\tau_0 = \frac{1}{A}$, llamado tiempo de vida radiativo, sería el tiempo de decaimiento luminiscente medido por un proceso puramente radiativo ($A_{nr} = 0$). En general para los casos donde $\tau < \tau_0$, como la tasa no radiativa difiere de cero.

La eficiencia cuántica η puede expresarse fácilmente ahora en términos de los tiempos de vida radiativos τ_0 y los tiempos de vida luminiscentes como

$$\eta = \frac{A}{A + A_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (1.10)$$

La fórmula anterior indica que el tiempo de vida radiativo τ_0 (y por lo tanto la tasa radiativa A) puede ser determinado de las mediciones del tiempo de decaimiento luminiscente si la eficiencia cuántica η es medida por un experimento independiente [46].

1.14.1. Eficiencia de transferencia de energía

La eficiencia en la transferencia de energía (ETE) puede ser calculada usando la ecuación:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{D/A}}{\tau_D}, \quad (1.11)$$

donde τ_D es el tiempo de vida de las muestras con un solo ion (en nuestro caso dopadas con Tb^{3+} exclusivamente), mientras que $\tau_{D/A}$ es el tiempo de vida de las muestras con iones donador y aceptor (para este caso codopadas con Tb^{3+}/Eu^{3+} , respectivamente).

1.15. Inhibición de la luminiscencia

En principio, un incremento en la concentración de un centro luminiscente en un material dado debe ser acompañado por un aumento en la intensidad de la luz emitida, esto es debido al correspondiente incremento en la eficiencia de absorción. Sin embargo, tal comportamiento solo ocurre hasta una concentración crítica de los centros luminiscentes. Arriba de esta concentración, la intensidad luminiscente comienza a decaer. Este proceso es conocido como *inhibición de la*

luminiscencia.

En general, el origen de la inhibición de luminiscencia yace en una transferencia de energía bastante eficiente a través de los centros luminiscentes. La inhibición comienza a ocurrir a cierta concentración, para lo cual hay una reducción suficiente de distancia promedio entre los centros luminiscentes para favorecer la transferencia de energía. Existen dos mecanismos que generalmente se citan para explicar la inhibición de luminiscencia:

- Debido a la transferencia de energía eficiente, la energía de excitación puede migrar sobre un largo número de centros antes de ser emitida. Sin embargo, incluso para los cristales más puros, siempre hay cierta concentración de defectos o tasa de iones que pueden actuar como aceptores, por lo tanto la energía de excitación finalmente puede ser transferida a ellos. Estos centros pueden relajarse a sus estados base por emisión multifonónica o por emisión infrarroja (IR). Esto es, pueden actuar como sumidero de energía sin la cadena de transferencia y entonces la luminiscencia llega a ser inhibida. Este tipo de centros también se conocen como *trampas*.

- La inhibición de la luminiscencia puede también ser producida sin la migración actual de la energía de excitación a través de los centros luminiscentes. Esto ocurre cuando la energía de excitación es perdida del estado de emisión por el mecanismo de *relajación cruzada*. Este tipo de mecanismo ocurre por la transferencia de energía resonante entre dos centros adyacentes idénticos, debido a la estructura particular de los niveles de energía de estos centros.

1.16. Reacciones de óxido-reducción

Existe un grupo de reacciones que implican la transferencia electrónica llamadas reacciones de *óxido-reducción*, tal es el caso de:



La pérdida de electrones de una sustancia tiene que estar acompañada por la ganancia de electrones de algún otro reactivo, y este último proceso se llama *reducción*. Es común llamar a la sustancia que efectúa la reducción de otra *agente de reducción o reductor*, mientras que la sustancia causante de la oxidación de otra se conoce como *agente de oxidación u oxidante* [50].

Para el caso del Eu^{3+} en una atmósfera de CO la reacción de óxido-reducción se da de la siguiente manera:



donde el CO es estable, por lo que es un fuerte agente reductor comúnmente utilizado para la reducción del Eu^{3+} a Eu^{2+} [47].

1.17. CIE

Respecto a la luz y su color, usualmente se considera el espectro de luminiscencia, tal como los ejemplos de espectros de absorción y emisión de fósforos de uso en iluminación de estado sólido. La respuesta del ojo humano a la luz se expande en una región que abarca desde los 400 nm hasta los 750 nm. La estandarización de colorimetría para la visión fotópica (percepción visual que se produce con iluminación de día) fue llevada a cabo en 1931 por la Comisión Internacional de

Iluminación (también conocida como CIE por sus siglas en francés Commission Internationale de l'Eclairage) que se representa por el diagrama CIE.

En el diagrama CIE cualquier color en el espectro visible puede ser representado por las coordenadas x y y , donde la luz blanca al centro del diagrama se define con un punto en las coordenadas $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$, tal como se muestra en la Fig. 1.14.

Para encontrar el color de una combinación de dos coordenadas de color, se puede dibujar una línea recta entre los dos puntos y el color final de ese punto dependerá de la intensidad relativa de dos fuentes.

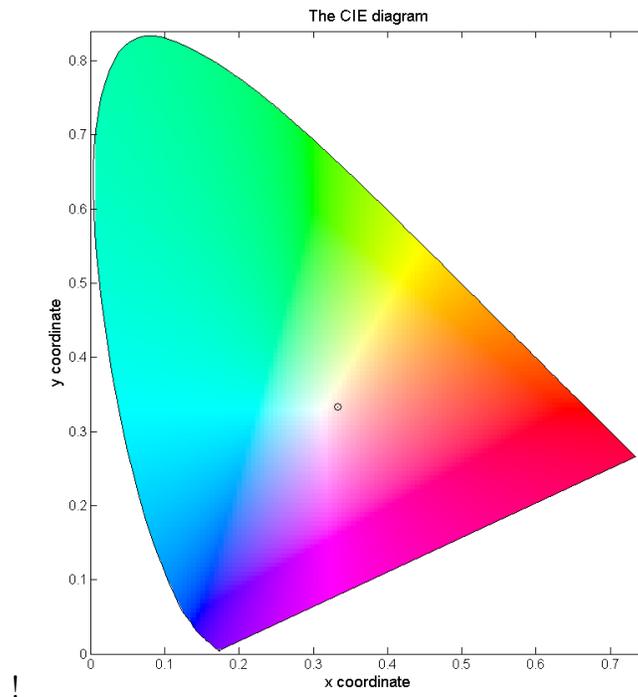


Figura 1.14: Diagrama CIE donde se representan las coordenadas (x, y) de la luz blanca al centro.

Capítulo 2

Fabricación de vidrios y vidrios cerámicos

Los materiales dopados con iones de tierras raras (\mathbf{RE}^{3+} por sus siglas en inglés *rare earths*) han atraído gran atención debido a sus aplicaciones prometedoras en el área de láseres, iluminación de estado sólido y celdas solares, sólo por mencionar algunas.

La selección de Terbio (Tb^{3+}) y Europio (Eu^{3+}) como activadores ha tenido un interés considerable por su posible aplicación en iluminación de luz blanca debido a su sintonización de color debido a la transferencia de energía entre estos iones [51–59].

En esta sección se describe el procedimiento que se llevó a cabo para la fabricación de distintas muestras como vidrios y vidrios cerámicos, primero optimizando la concentración de Tb^{3+} , después sintonizando el color codopando los vidrios con Eu^{3+} . Posteriormente se fabricaron las muestras con Tb^{3+}/Sm^{3+} y por último vidrios cerámicos dopados con Eu^{2+} , donde el Eu^{3+} fue reducido en atmósfera de CO.

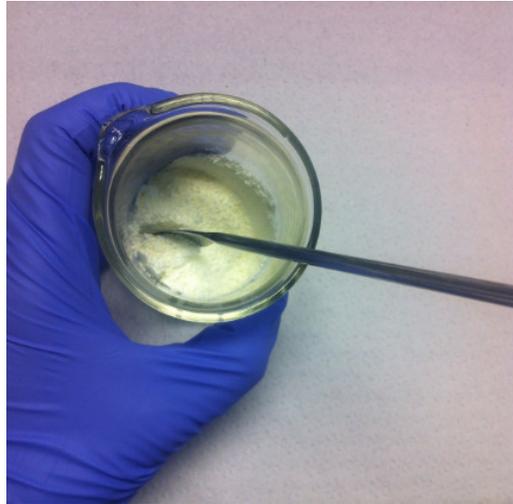


Figura 2.1: Componentes en polvo son mezclados por 10 minutos.

2.1. Optimización del Tb^{3+}

Los vidrios con la composiciones $YF_3 - TeO_2 - LiF - x$ donde $x = 15, 25$ y 30% en peso de TbF_3 como elemento activo y usando materiales con alta pureza Alfa Aesar $\geq 99\%$. Se varió la concentración del elemento activo y se hicieron 3 pruebas de 15 gramos cada una. Los componentes en polvo fueron pesados en una balanza (Sartorius CPDA225D) y mezclados con una espátula de acero inoxidable por aproximadamente 10 minutos en un vaso de precipitado (Fig. 2.1). Posteriormente se colocaron en un crisol de alumina y se fundieron en un horno eléctrico (MTI KSL1700X) precalentado a $1150^\circ C$. Al pasar 1 hora en el horno, los crisoles de alumina se sacaron y se dejaron enfriar a temperatura ambiente (Fig. 2.2). Se obtuvieron 3 muestras que fueron cortadas y pulidas, con grosores de 2 y 4 mm para posteriormente hacer una comparación de la intensidad de su emisión respecto a su concentración y grosor, encontrando un valor óptimo con el 25% de concentración en peso de Terbio, el cual tiene una banda de emisión en 543 nm.

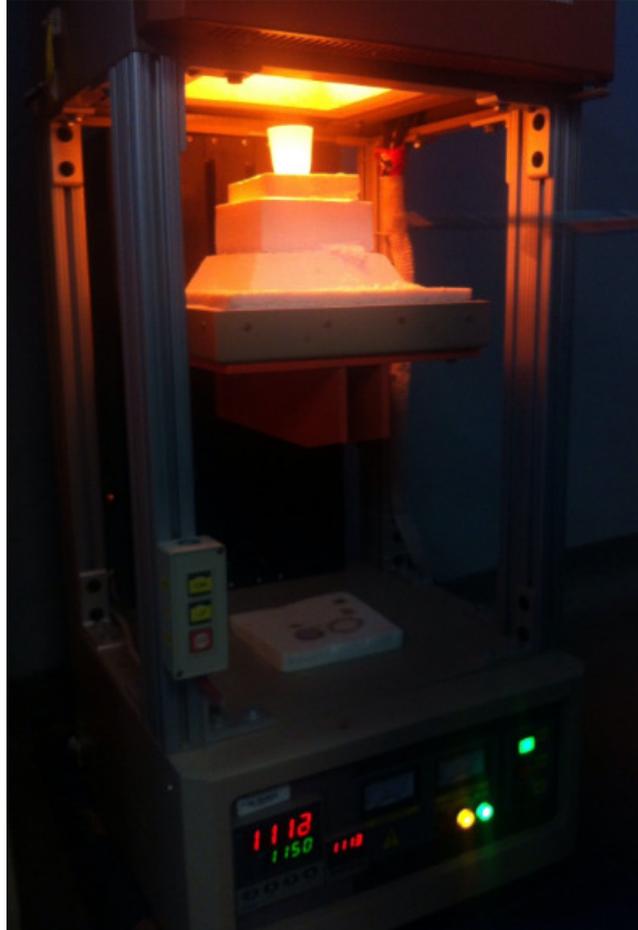


Figura 2.2: Muestra en el crisol de alumina que fue fundida en el horno eléctrico por una hora a $1150^{\circ}C$.

2.2. Síntesis de vidrios con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+}

El vidrio con la composición $25TbF_3 - (YF_3 - B_2O_3 - SrCO_3) - x$ donde $x = 0, 0.5, 1$ y 3% de EuF_3 que se utilizó como elemento activo junto con el Terbio y fue fabricado usando materiales con alta pureza: Alfa Aesar $\geq 99\%$. Los componentes fueron pesados y mezclados con una espátula de acero inoxidable durante 10 minutos en un vaso de precipitado. La mezcla de los componentes se cambió a un crisol de alumina y posteriormente fue fundida en un horno



Figura 2.3: Vidrio vertido en placas precalentadas y en proceso de enfriamiento.

eléctrico precalentado a 1350°C , que es la temperatura media de fundido al mezclarse todos los componentes. Enseguida se introdujo el crisol de alumina por 1 hora. El vidrio fundido fue vertido en un hot plate, donde se acomodaron barras de aluminio de tal manera que se pudiera obtener una barra de vidrio. También se pueden crear distintos moldes para obtener la forma deseada y utilizando cualquier otro material con mayor temperatura de fusión que la del vidrio. El hot plate fue precalentado a temperatura alrededor de la T_g donde se mantuvo el vidrio por 4 horas, después se dejó enfriar (Fig. 2.3). Se hizo un tratamiento térmico posterior al fundido (“annealing”) por 3 horas a 675°C en el horno eléctrico. Por último, el vidrio fue cortado y pulido para su caracterización.

2.3. Síntesis de vidrios con dopaje medio de $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

El vidrio con la composición $17,5\text{TbF}_3 - (\text{YF}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{LiF} - \text{TeO}_2) - x$ donde $x = 0, 0.35, 0.7, 1.4$ y 2.8% de EuF_3 que se utilizó como elemento activo manteniendo la concentración de Terbio constante en todas las muestras y fue fabricado usando materiales con alta pureza: Alfa Aesar $\geq 99\%$. Los componentes fueron pesados, mezclados con una espátula de acero inoxidable

durante 10 minutos en un vaso de precipitado. La mezcla de los componentes se cambió a un crisol de alumina y posteriormente fue fundida en un horno eléctrico precalentado a 1200°C , donde se introdujo el crisol de alumina por 1 hora. El vidrio fundido fue vertido en un hot plate con barras de aluminio acomodadas de tal manera que se pudiera obtener el vidrio con la forma deseada (para este caso barras de vidrio). El hot plate fue precalentado a temperatura alrededor de la T_g donde se mantuvo el vidrio por 4 horas, después se dejó enfriar. Se hizo un tratamiento térmico (“annealing”) por 3 horas a 500°C . Por último, el vidrio fue cortado y pulido para su posterior caracterización.

2.4. Síntesis de vidrios Tb^{3+}/Sm^{3+}

El vidrio con la composición $25TbF_3 - (YF_3 - B_2O_3 - SrCO_3) - x$ donde $x = 0, 0.1, 4$ y 9% de SmF_3 que se utilizó como elemento activo manteniendo la concentración de Terbio constante en todas las muestras y fue fabricado usando materiales con alta pureza: Alfa Aesar $\geq 99\%$. Los componentes fueron pesados, mezclados durante 10 minutos en un vaso de precipitado. La mezcla de los componentes se cambió a un crisol de alumina y posteriormente fue fundida en un horno eléctrico precalentado a 1400°C , donde se introdujo el crisol de alumina por 1 hora. El vidrio fundido fue vertido en un hot plate con un molde de aluminio de tal manera que se pudiera obtener el vidrio con la forma deseada. El hot plate fue precalentado a temperatura alrededor de la T_g donde se mantuvo el vidrio por 4 horas, después se dejó enfriar. Se hizo un tratamiento térmico (“annealing”) por 3 horas. Por último, el vidrio fue cortado y pulido para su posterior caracterización.

2.5. Síntesis de vidrio cerámico Eu^{2+}

El vidrio con la composición $Y_2O_3 - B_2O_3 - SrCO_3$ donde se utilizó Europio como elemento activo con concentración $x = 3\%$ de EuF_3 fue fabricado usando materiales de alta pureza: Alfa Aesar $\geq 99,99\%$. Los componentes fueron mezclados durante 10 minutos y posteriormente fundidos en el horno a $1550^\circ C$ por 2 horas usando una atmósfera de CO para la reducción del Europio. El vidrio cerámico se dejó enfriar en el crisol. Posteriormente el vidrio fue cortado y se le hicieron tratamientos térmicos a $1200, 1250$ y $1300^\circ C$ por 8 horas.

2.5.1. Difracción de rayos X

Para conocer la estructura cristalina de un material se utilizó el difractómetro D2 PHASER (Bruker) que consiste en un generador de rayos X que se hace incidir sobre la muestra, así los rayos reflejados pasan por un monocromador y posteriormente a un detector, el cual recibe el conjunto de máximos de difracción provenientes de la muestra, cada uno con dos parámetros: distancia interplanar d e intensidad I .

La medición de los difractogramas se realizó de 10° a 60° con un paso de $0,0344^\circ$ por minuto para poder obtener los difractogramas de los vidrios cerámicos con tratamiento térmico variando la temperatura.

2.6. Caracterización espectroscópica

Las mediciones de los espectros de excitación y emisión fueron realizados utilizando una lámpara de Xenón que incide en un monocromador Spectra Pro 2150i (Acton Research Corporation) mostrado como *monocromador 2* en el diagrama de la Fig. 2.4 el cual selecciona la longitud de onda que incide en las muestras colocadas en la cámara. El Spectra Pro 2300i (Acton

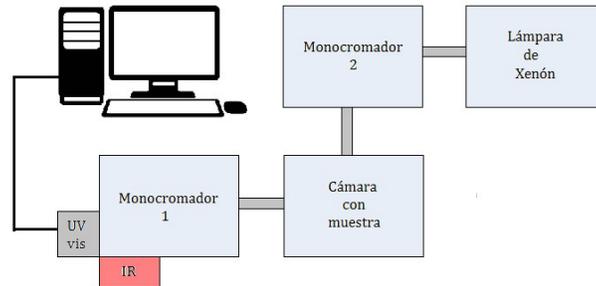


Figura 2.4: Diagrama usado para medir espectros de excitación y emisión.

Research Corporation) o *monocromador 1* detecta la señal emitida por la muestra y la manda a un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R955 para que pueda ser observada en el monitor de una computadora, donde un software (Spectra Sense) grafica los espectros de intensidad vs longitud de onda y controla el sistema.

Un espectro de excitación da información de dónde se puede excitar una muestra para poder obtener mayor intensidad de emisión, es decir, la transición que es más eficiente para obtener la mayor emisión. Para hacer las mediciones de los espectros de excitación se hace un barrido de 200 a 400 nm en el monocromador 2, mientras que en el monocromador 1 se fija la longitud de onda de emisión de la muestra para encontrar el valor óptimo de excitación.

Para los espectros de emisión se utilizó la misma configuración mencionada anteriormente, pero ahora se mantuvo constante la longitud de onda de excitación en el monocromador 2 (máximo valor obtenido en el espectro de excitación) y se hace un barrido de 400 a 700 nm (rango del espectro electromagnético visible) en el monocromador 1 para determinar la emisión característica de la muestra y poder obtener las transiciones que se promueven.

2.7. Medición de tiempos de vida

Se coloca cada una de las muestras dentro del fluorómetro para su posterior medición, para lo cual se necesita:

- Fluorómetro
- LED estrella de alta potencia de 3 W (375 nm)
- Muestras obtenidas como vidrio o vidrio cerámico
- Osciloscopio
- Generador de señal

Se conecta el generador de señales (BK Precision 4052) al LED y al osciloscopio mandando una señal cuadrada con una frecuencia de 30 Hz, de manera que el LED se vea pulsado y en el osciloscopio también se tenga esa señal de referencia.

La señal detectada por un PMT (Hamamatsu) a través del monocromador 1 es introducida en un osciloscopio (Lecroy), para lo cual fue necesario colocar un acoplador de impedancia de 5 kOhms.

Se colocó cada uno de los vidrios en el porta muestras. Después se alineó el láser con el cual se iba a excitar la muestra, procurando que el foco quedara justamente en la muestra, esto es, cuando el haz de luz observado en la muestra es más intenso (Figura 2.5).

Todas las muestras fueron excitadas con un LED de 372 nm. Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente capítulo.

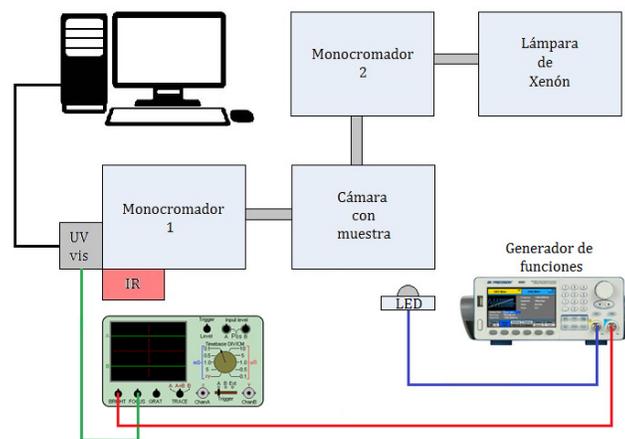


Figura 2.5: Diagrama del arreglo experimental para la medición de tiempo de vida de las muestras.

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los vidrios contaminados con Tb^{3+}/Eu^{3+} y Tb^{3+}/Sm^{3+} , además de la caracterización para vidrios cerámicos contaminados con Eu^{2+} , donde se incluyen espectros de excitación y emisión para cada uno de los casos, así como transferencia de energía entre los iones Tb^{3+}/Eu^{3+} y Tb^{3+}/Sm^{3+} , DRX (difracción de rayos X), algunas imágenes donde se muestra la prueba de concepto y finalmente, para el caso de vidrios cerámicos, una de las imágenes obtenidas con el microscopio de epifluorescencia.

3.1. Optimización del Tb^{3+}

Para el caso del espectro de excitación (Fig. 3.1) se obtuvo un máximo en 371 nm detectando una longitud de onda $\lambda = 550$ nm, que es una transición característica del Terbio (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). En los espectros se muestra el porcentaje en peso de Terbio que tiene cada una de las muestras, se encontró que con 25 y 30 % de concentración en peso de Terbio se obtienen espectros muy parecidos, es decir, que la intensidad de emisión no tiene muchas variaciones, mientras que con

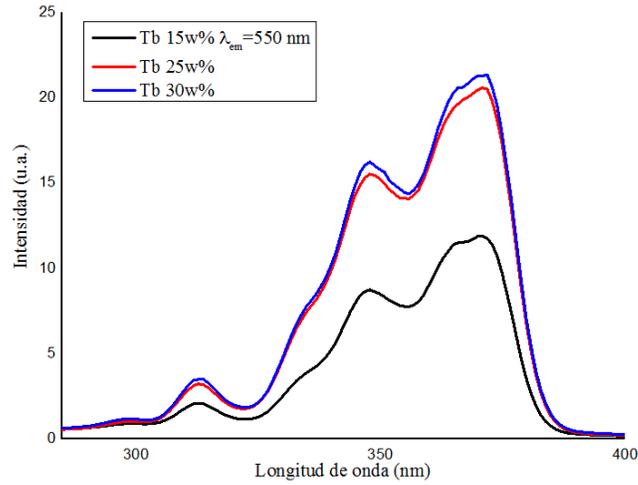


Figura 3.1: Espectro de excitación del Tb^{3+} detectando la longitud de onda $\lambda = 550\text{ nm}$.

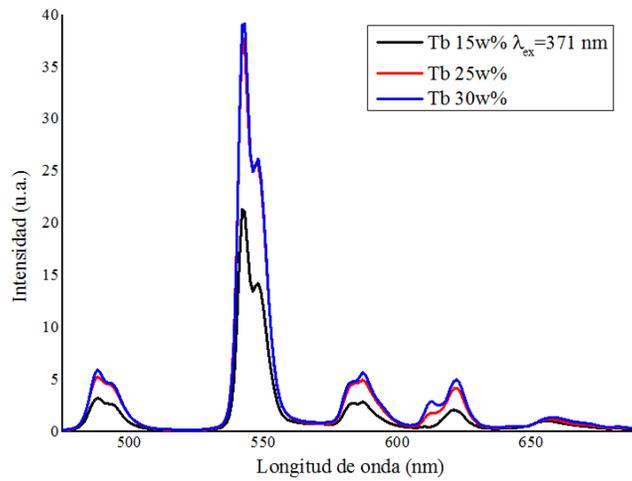


Figura 3.2: Espectro de emisión donde la longitud de onda de excitación es $\lambda = 371\text{ nm}$.

15 % de Terbio el espectro muestra un espectro de intensidad baja, lo cual se puede observar en el pico de excitación de 371 nm, donde las intensidades de las muestras con concentraciones de 25 y 30 % son muy parecidas y superan la de 15 % de Terbio.

Posteriormente se obtuvieron los espectros de emisión para las muestras, donde se analizaron grosores de 2 y 4 mm respectivamente. Se excitaron las muestras con el máximo encontrado en los espectros de excitación, ya que es con el que se puede obtener mayor probabilidad de intensidad en la emisión de un material, en este caso el máximo para la excitación fue de $\lambda = 371$ nm, obteniendo una intensidad considerable de emisión en 543 nm que corresponde a la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Los espectros para las concentraciones de 25 y 30 % de Terbio están muy cercanos entre sí tanto para 2 como para 4 mm de grosor (Fig. 3.2), por lo que al no existir una diferencia significativa en la emisión se decide trabajar con concentraciones de 25 % en peso de Terbio para posteriormente comenzar a codopar con Europio.

3.2. Análisis espectroscópico con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+}

Para esta serie de vidrios se mantuvo constante el porcentaje en peso de Terbio, siendo este de 25 %, mientras que las concentraciones de Europio se variaron con concentraciones de $x = 0.5, 1$ y 3 % respectivamente.

En las mediciones realizadas para esta serie de muestras los espectros de excitación se hicieron detectando la longitud de onda $\lambda = 548nm$ correspondiente a la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ para el Terbio, obteniendo un máximo para excitar en 376 nm (Fig. 3.3), que corresponde a la absorción del nivel 5D_3 . Como es de esperarse el espectro que presenta un mayor pico de excitación en 376 nm es el de la muestra dopada exclusivamente con Terbio, mientras que este pico decrece para las muestras codopadas con Europio conforme aumenta la concentración de éste último.

Para el caso de la excitación de las muestras detectando la longitud de onda $\lambda = 613nm$

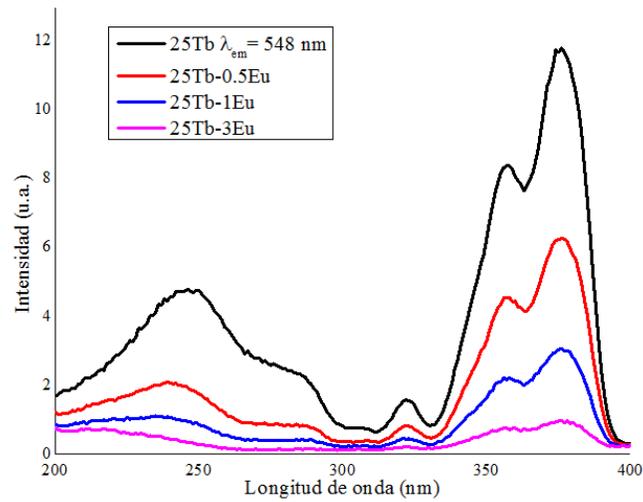


Figura 3.3: Espectro de excitación para las muestras con alto dopaje de Tb^{3+}/Eu^{3+} donde se detecta la longitud de onda $\lambda = 548nm$ representativa del Tb^{3+} .

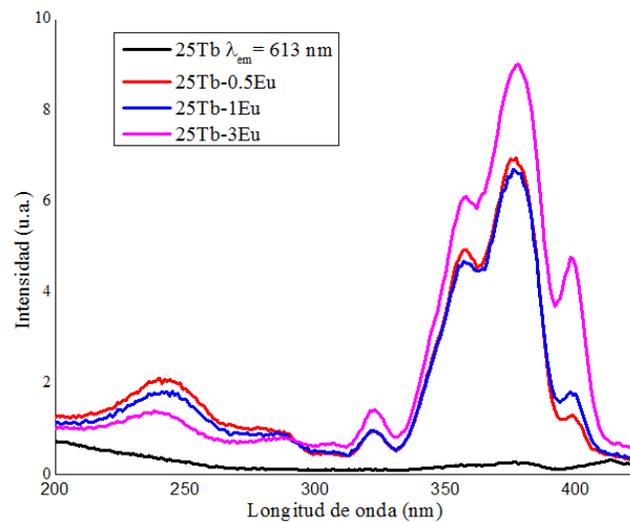


Figura 3.4: Espectro de excitación para las muestras con alto dopaje de Tb^{3+}/Eu^{3+} donde se detecta la longitud de onda $\lambda = 613nm$ representativa del Eu^{3+} .

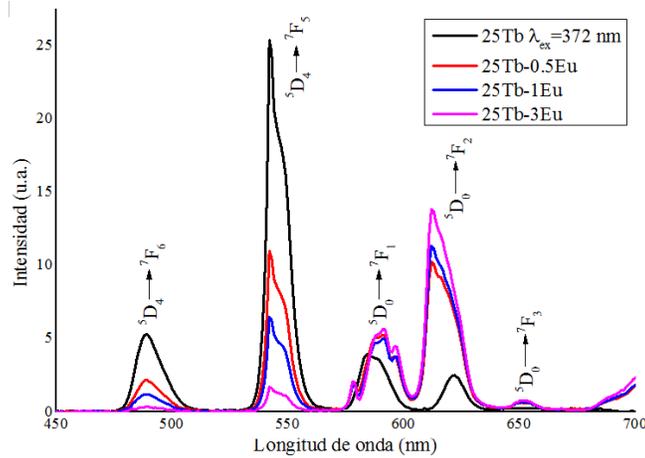


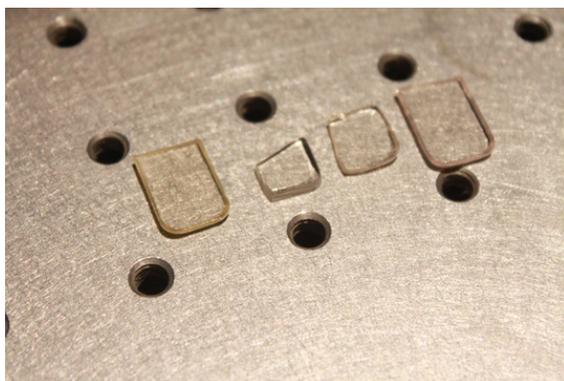
Figura 3.5: Espectro de emisión para las muestras con alto dopaje de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

correspondiente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ detectada para el Europio se obtuvo un máximo pico de excitación en 377 nm, con otros dos picos importantes en 356 y 398 nm (Fig. 3.4), donde la muestra dopada con $25Tb - 3Eu$ fue en la que se obtuvo el pico máximo para obtener la mayor intensidad de emisión, mientras que el Terbio (marcado con negro) no se excita ya que no tiene un gap resonante con esta energía.

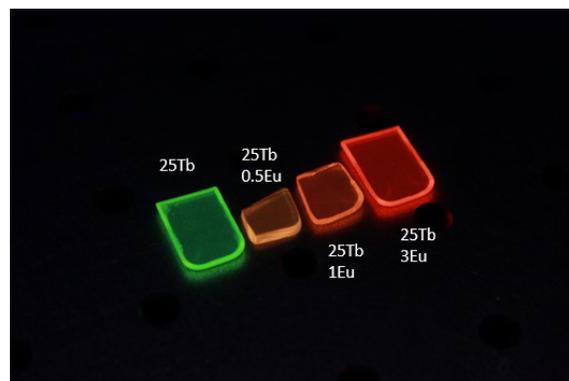
Enseguida se obtuvieron los espectros de emisión excitando con una longitud de onda $\lambda = 372nm$ donde el pico máximo de emisión se encuentra en 542 para la muestra dopada exclusivamente con el 25% en peso de Terbio (definida en color negro en la Fig. 3.5), este espectro muestra bandas de emisión en longitudes de onda 489, 543, 588 y 621 nm para las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ respectivamente, además, se muestra la comparación de esta muestra con las codopadas con Europio, donde las bandas correspondientes a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ decaen al aumentar la cantidad de Europio. En estas dos bandas la emisión más baja es para la muestra con $25Tb - 3Eu$, lo que implica que el Terbio le transfiere gran cantidad de su energía al Europio y en consecuencia la emisión del Terbio decrece en estas bandas.

La banda con pico máximo de emisión en 588 nm debida a la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ ya no se observa en los espectros de las muestras codopadas con Europio, sin embargo se promueven más las bandas de este último en 578 y 591 nm que corresponden a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, donde la muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la que tiene concentraciones de $25Tb - 3Eu$.

En el espectro de emisión de esta serie de muestras se promueve más una banda clásica para la emisión del Eu^{3+} en la longitud de onda $\lambda = 612$ nm de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, como se puede observar esta banda se promueve más al aumentar la concentración de Europio, es decir que la mayor emisión en esta banda es para la muestra dopada con $25Tb - 3Eu$, mientras que la banda de 621 nm de la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ ya no se presenta y aparece una banda en 652 nm correspondiente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ del Europio, que claramente no se presenta en la muestra dopada exclusivamente con Terbio, lo cual es una clara evidencia de que el Terbio transfiere parte de su energía al Europio y que al ser excitadas estas muestras emiten simultáneamente los iones Terbio y Europio.



(a) Vidrios cortados y pulidos



(b) Vidrios excitados con un LED cuya emisión está centrada en 372 nm.

Figura 3.6: Vidrios con alto dopaje de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

La muestra con concentraciones de $25Tb - 0,5Eu$ presenta una emisión de luz blanca cálida

e intensa, esto debido a que las bandas de 543 nm (Terbio) y 612 nm (Europio) tienen una intensidad aproximadamente igual y se combinan con todas las demás bandas para obtener esa emisión. Es importante destacar que la emisión para la muestra dopada con Terbio es verde, mientras que al codopar, aumentando la concentración de Europio, las muestras presentan más una coloración rojiza y bajan la intensidad de la emisión tal como se muestra en la Fig. 3.6, donde la muestra a la izquierda en color verde está dopada con 25 % de Terbio y las de la derecha, con una tonalidad roja, se codoparon con Europio. Esta tonalidad es debida a la transferencia de energía entre los dos iones.

Los vidrios obtenidos se muestran en la Fig. 3.6 donde de lado izquierdo se pueden apreciar las muestras pulidas, mientras que de lado derecho se observan las muestras excitadas con un LED estrella de 3W y que presentan una sintonización del color, pasando del verde al rojo.

3.3. Análisis espectroscópico con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+}

Estos vidrios fueron dopados con un 17.5 de porcentaje en peso de Terbio, cantidad que se mantuvo constante para esta serie de muestras y codopando con Europio en concentraciones de $x=0.35, 0.7, 1.4$ y 2.8 respectivamente.

Los espectros de excitación de estas muestras dan un máximo en 375 nm detectando una longitud de onda $\lambda = 548nm$ que corresponde a una transición clásica del Terbio de ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. La muestra dopada exclusivamente con Terbio es la que presenta una mayor promoción de la excitación en esa longitud de onda (Fig. 3.7), mientras que al aumentar la concentración de Europio, decrece este pico de excitación, es decir, que esta transición se debilita transfiriendo parte de su energía al Europio, donde el espectro que puede presentar menor intensidad de emisión es con la muestra que tiene concentraciones de $17,5Tb - 2,8Eu$.

Lo mismo sucede si excitamos las muestras pero ahora detectando en $\lambda = 613nm$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$)

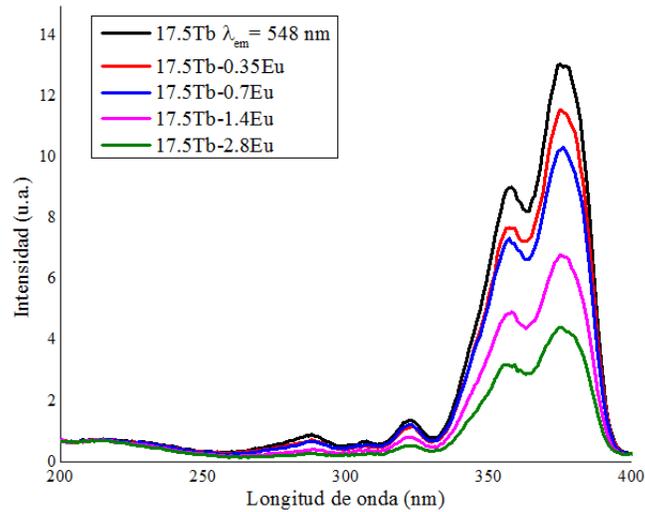


Figura 3.7: Espectro de excitación para las muestras con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} donde se detecta la longitud de onda $\lambda = 548nm$ representativa del Tb^{3+} .

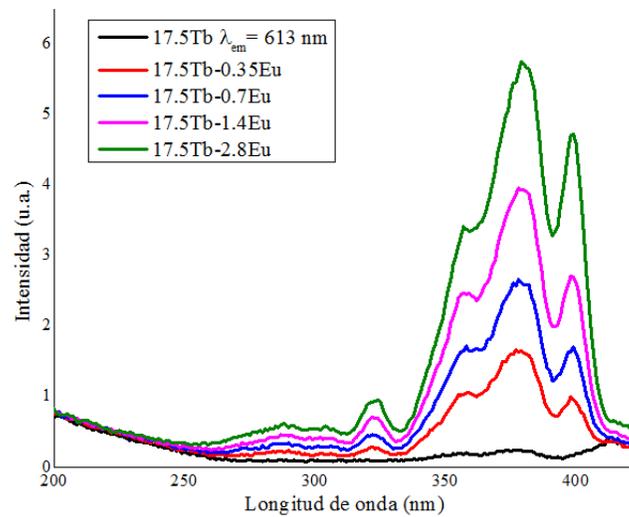


Figura 3.8: Espectro de excitación para las muestras con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} donde se detecta la longitud de onda $\lambda = 613nm$ representativa del Eu^{3+} .

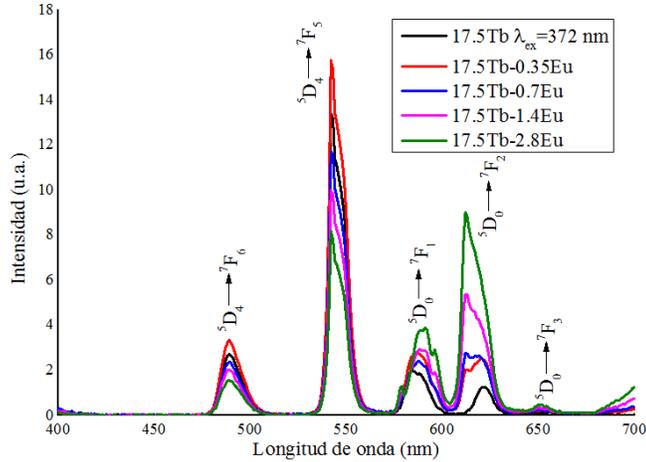


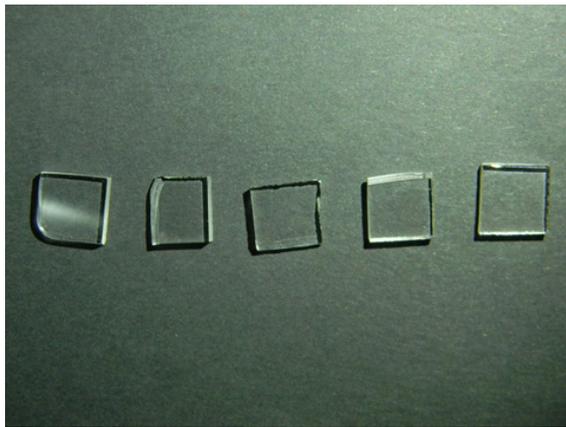
Figura 3.9: Espectro de emisión para las muestras con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

F_2), es decir, al Europio. Para este caso todas las muestras tienen una intensidad mayor que para el Terbio ya que no hay un gap resonante con esta energía, como se explicó en la sección anterior. La excitación óptima para este caso se da en $\lambda = 377$ nm (Fig. 3.8) con otro pico importante en $\lambda = 398$ nm y por último otro menos intenso en $\lambda = 357$ nm.

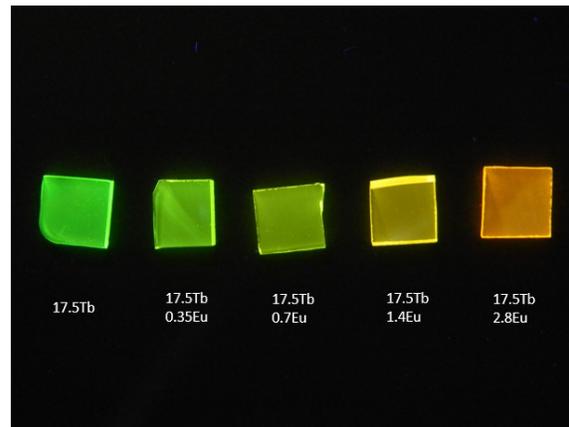
En el espectro de emisión mostrado en la Fig. 3.9 se observa que la muestra con mayor emisión en las bandas de 489 y 542 nm debida a las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ es la de $17,5Tb - 0,35Eu$, que decrece conforme aumenta la cantidad de Europio. De hecho, esta banda llega a ser de mayor intensidad que la muestra dopada exclusivamente con Terbio, mientras que en este espectro se observa con mayor claridad cómo las bandas del Terbio decrecen en 588 y 621 nm (transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$) y en su lugar se promueven las bandas del Europio en 591 y 612 nm (transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ respectivamente) lo cual se presenta claramente en las muestras con concentraciones de $17,5Tb - 0,35$ y $17,5Tb - 0,7Eu$.

Las muestras que presentan una luz blanca cálida son las que tienen concentraciones de $17,5Tb - 1,4Eu$ y $17,5Tb - 2,8Eu$ lo cual se atribuye a la promoción de las bandas en 488, 543, 591 y 612 correspondientes a las transiciones del Terbio y Europio mencionadas anteriormente

y que corresponden a emisiones en color azul, verde, amarillo y rojo respectivamente. Al ser combinados estos colores dan como resultado esa luz blanca cálida.



(a) Vidrios cortados y pulidos



(b) Vidrios excitados con un LED cuya emisión está centrada en 372 nm.

Figura 3.10: Vidrios con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

Los vidrios obtenidos se muestran en la Fig. 3.10, de lado izquierdo se observa la imagen con los vidrios cortados y pulidos, mientras que de lado derecho las muestras son excitadas con un LED estrella de 3W cuya emisión está centrada en 372 nm. Como se puede ver las muestras con dopaje alto de tierras raras presentan mayor intensidad de emisión que las muestras con dopaje medio, además de que la concentración de Terbio es menor, no hay tanta transferencia de energía de un ion a otro, esto se explicará más adelante.

Estos resultados del análisis espectroscópico de vidrios con dopaje alto y medio son importantes para la iluminación de estado sólido debido a que se pueden fabricar LEDs de distintos colores con un ligero cambio en las concentraciones de ion activo.

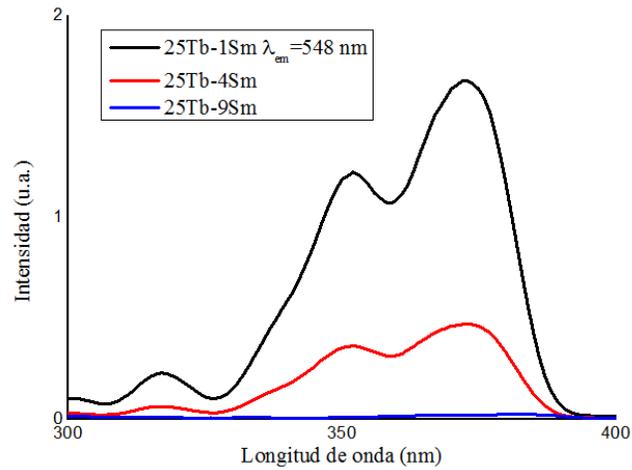


Figura 3.11: Espectro de excitación para las muestras dopadas con Tb^{3+}/Sm^{3+} donde se detecta una longitud de onda $\lambda = 548$ nm.

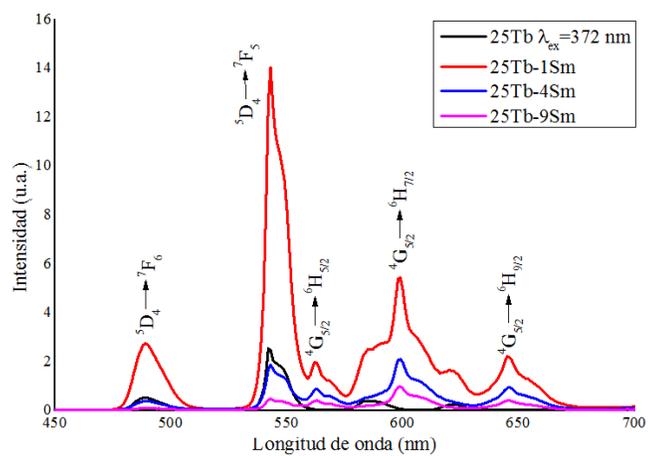


Figura 3.12: Espectro de emisión para las muestras dopadas con Tb^{3+}/Sm^{3+} .

3.4. Vidrios Tb^{3+}/Sm^{3+}

Esta serie de muestras mantienen constante la concentración en peso de Terbio que es de 25 %, mientras que la concentración de Samario se varía, donde $x = 1, 4$ y 9 %.

Los espectros de excitación de estas muestras dan un máximo en 372 nm detectando una longitud de onda $\lambda = 548nm$ que corresponde a una transición clásica del Terbio de ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. La muestra con $25Tb - 1Sm$ es la que presenta una mayor promoción de la excitación en esa longitud de onda (Fig. 3.11), mientras que la muestra con concentraciones de $25Tb - 9Sm$ definida en color azul tiene una probabilidad de emisión bastante baja lo cual se atribuye a la transferencia de energía entre los iones Terbio y Samario. Para este caso se omite la comparación con la muestra dopada exclusivamente con Terbio debido a que las intensidades en emisión decaen drásticamente para estas muestras y no se percibe el máximo de excitación al ser comparadas.

Para los espectros de emisión se presenta también el de la muestra con 25 % de Terbio sólo para mostrar las bandas clásicas de este ion pero la intensidad de emisión no es comparable debido a que la serie de muestras codopadas con Samario presentan una baja intensidad de emisión y para realizar las mediciones en el fluorómetro se abrieron los slits del monocromador de detección de la señal para que ésta pudiera ser detectada, por lo que sólo se realizará la comparación de las muestras codopadas con Tb^{3+}/Sm^{3+} .

Como se puede observar en la Fig. 3.12, el vidrio con concentraciones de $25Tb - 1Sm$ es el que tiene mayor intensidad de emisión, mientras que la muestra con concentraciones de $25Tb - 9Sm$ es el que menor intensidad en la emisión presenta, tal como se predijo con el espectro de excitación. Esto se debe a la inhibición de la energía entre estos iones que puede ser atribuido a la cantidad de tierras raras contenida en la muestra; al aumentar la cantidad de iones la distancia entre éstos disminuye y hay inhibición de energía.

Las muestras presentan bandas en 488 y 543 nm para las transiciones del Terbio ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ y

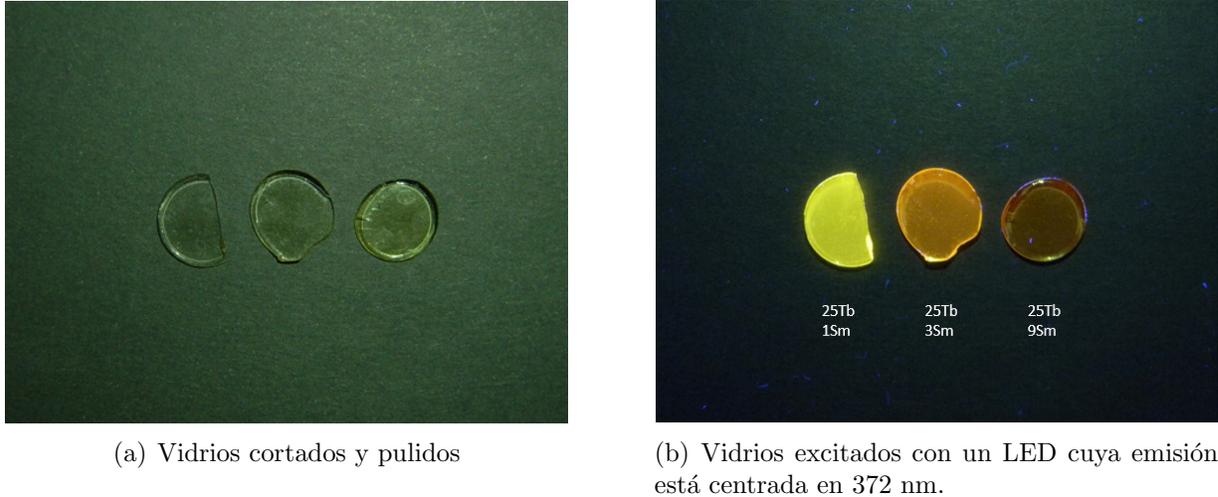


Figura 3.13: Vidrios con dopaje alto de RE $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$.

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ respectivamente, las cuales decrecen conforme aumenta la concentración de Samario. Puede observarse que la muestra con concentraciones de $25\text{Tb} - 1\text{Sm}$ es la que presenta mayor intensidad de emisión en estas bandas y que se vuelven mínimas al aumentar la concentración de Samario. A su vez, se promueven otras bandas en 562, 599 y 645 nm correspondientes a las transiciones del Samario ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ y ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, las cuales decaen al aumentar la concentración de Samario y que se atribuye al aglomeramiento estos iones.

Claramente se observa cómo en la Fig. 3.13 la emisión decae, ya que al excitarlos con un LED estrella de 372 nm casi no se distingue la emisión por lo cual son poco eficientes.

3.5. Vidrios cerámicos Eu^{2+}

Para estas muestras no se varió la concentración de Europio sino que se variaron las temperaturas de tratamiento térmico, siendo éstas de 1200, 1250 y 1300° C marcadas en las figuras (Fig. 3.14 y Fig. 3.15) como GC1200, GC1250 y GC1300 respectivamente, donde la muestra sin tratamiento térmico posterior al fundido se marca en color negro como GC. La duración del

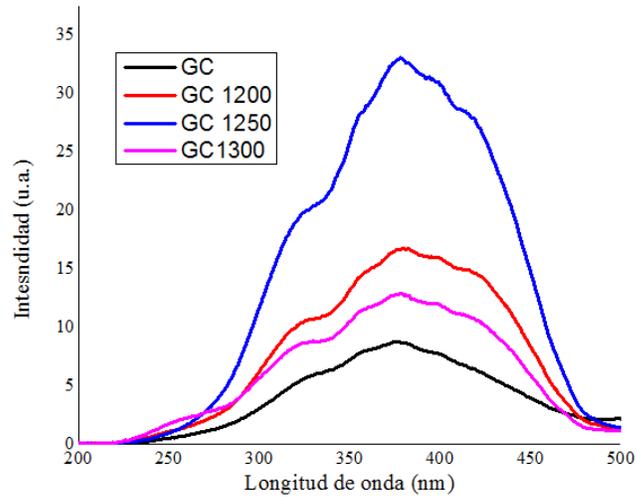


Figura 3.14: Espectro de excitación para las muestras dopadas con Eu^{2+} donde se detecta una longitud de onda $\lambda = 530$ nm.

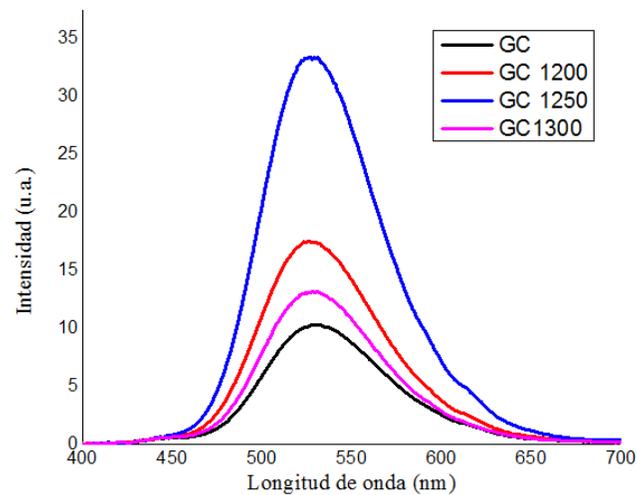


Figura 3.15: Espectro de emisión para las muestras dopadas con Eu^{2+} donde la longitud de onda de excitación es de $\lambda = 380$ nm.

tratamiento térmico fue de 8 horas.

En el espectro de excitación mostrado en la Fig. 3.14 se puede observar que el pico máximo se encuentra en 380 nm, donde se puede obtener mayor intensidad de emisión, pero muestra dos hombros con longitudes de onda 400 y 420 nm, obteniendo así un resultado importante, debido a que en estas longitudes de onda se utilizan potencias bajas de excitación sin pérdidas importantes en la intensidad de emisión de nuestro material.

La Fig. 3.15 muestra el espectro de emisión como una banda con máximo pico de emisión centrado en 530 nm para las muestras a distintas temperaturas de tratamiento térmico. Es muy conocido que la emisión del Eu^{2+} en compuestos de estado sólido, generalmente se origina de la transición ${}^4F^5D \rightarrow {}^4F_7$. La intensidad de la señal emitida incrementa con la temperatura de tratamiento térmico, siendo el máximo en 1250°C y decrece en 1300°C. Por lo tanto se puede concluir que la temperatura óptima de tratamiento térmico para estos vidrios cerámicos es de 1250°C, lo cual se comprobó midiendo este pico de emisión en 530 nm.

Lo que destaca de este material es que la emisión es mucho mayor que la serie de vidrios mostrada anteriormente y que las concentraciones de tierras raras decaen drásticamente, de 28 % y 21 % a tan sólo 3 % en peso, lo cual resulta de gran interés. Además, se puede excitar el material hasta con LED's de emisión centrada en 420 nm, lo cual reduce la potencia de excitación y por lo tanto los costos para aplicaciones en iluminación.

Estos resultados son de gran interés para la iluminación de estado sólido debido a que se puede obtener luz blanca variando el grosor de las muestras y excitándolas con luz azul. Además, este vidrio cerámico puede codoparse con otros iones activos para la obtención de luz blanca.

Para fines prácticos el espectro de emisión aún es muy verde, por lo cual, es necesario cambiar la composición vítrea de tal forma que se pueda recorrer el espectro de emisión hacia el amarillo con el pico centrado a partir de 540 nm.

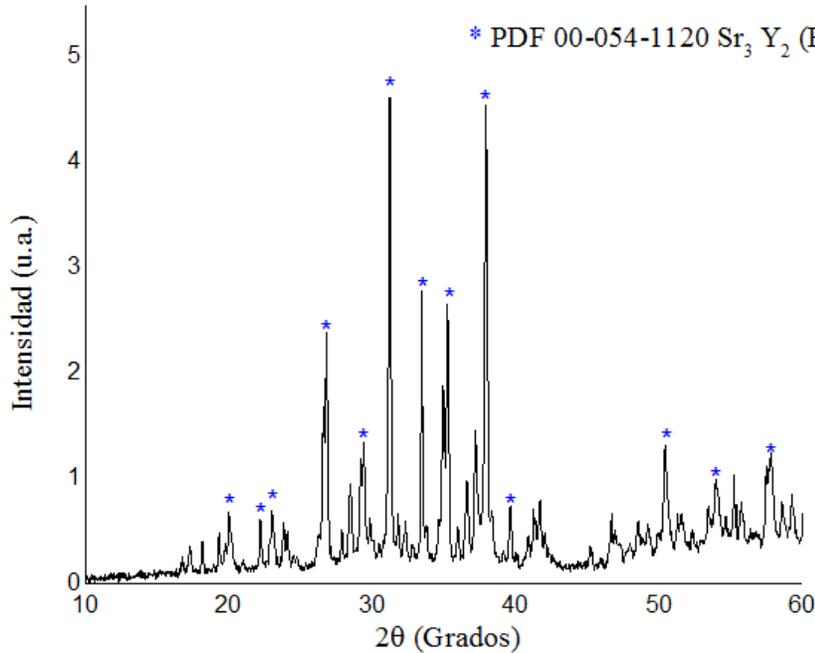


Figura 3.16: Difractograma de vidrio cerámico $Y_2O_3 - B_2O_3 - SrCO_3$ dopado con Eu^{2+} con tratamiento térmico a $1250^\circ C$ por 8 horas.

3.5.1. Difracción de rayos X

Se presenta el difractograma de rayos X para el vidrio cerámico $Y_2O_3 - B_2O_3 - SrCO_3 - x$ con $x = 3\%$ en peso de EuF_3 con tratamiento térmico en atmósfera de CO a $1250^\circ C$ por 8 horas, donde se comprueba la existencia de cristales inmersos en el vidrio con una estructura ortorrómbica indexada como PDF 00-054-1120 para el $Sr_3Y_2(BO_3)_4$.

Finalmente se muestra una fotografía del vidrio cerámico con tratamiento térmico a una temperatura de $1250^\circ C$ durante 8 horas. Esta fotografía fue tomada con un microscopio de epifluorescencia y un objetivo de 5x, aquí se pueden observar los cristales contenidos en el material con un tamaño mayor a $100\mu m$.

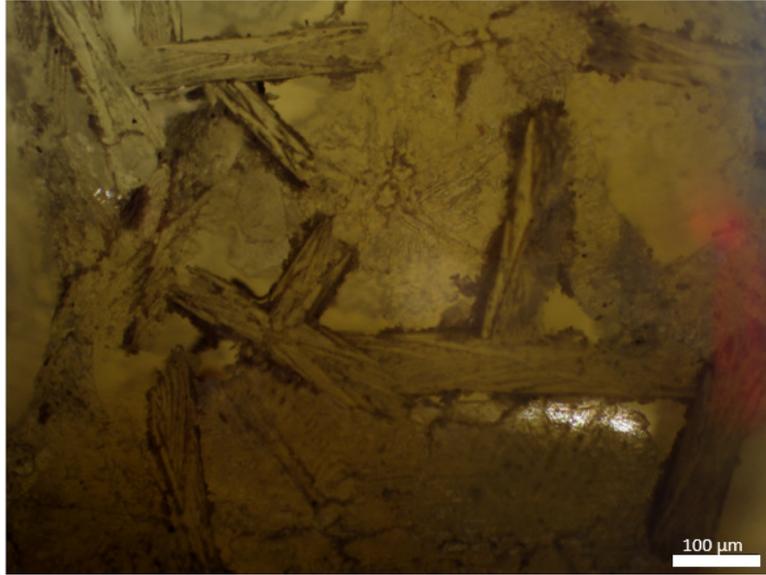


Figura 3.17: Imagen obtenida en el microscopio de epifluorescencia con objetivo de 5x donde la barra indica $100\mu\text{m}$. Para este caso la muestra es el vidrio cerámico $Y_2O_3 - B_2O_3 - SrCO_3$ dopado con Eu^{2+} con tratamiento térmico a 1250°C por 8 horas.

3.6. Transferencia de energía

En la Fig. 3.18 se pueden observar los primeros niveles energéticos del Tb^{3+} y las transiciones que tienen lugar al ser excitado con una fuente de luz de $\lambda = 375\text{ nm}$ de absorción en el nivel 5D_3 que corresponde al gap resonante con esta energía de excitación y presentando un decaimiento no radiativo (flecha ondulada) en la transición $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$.

Basándose en el espectro de emisión del Terbio (Fig. 3.2) se puede observar que las emisiones que se presentan son de las bandas con longitudes de onda 489, 543, 588 y 621 nm que corresponden a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ respectivamente, con emisiones en azul, verde, amarillo y naranja para cada una de ellas. El color que podemos observar del vidrio al ser excitado con un LED estrella de 3W es color verde, pero en realidad es la combinación de todas las longitudes de onda, es decir que las emisiones que se muestran

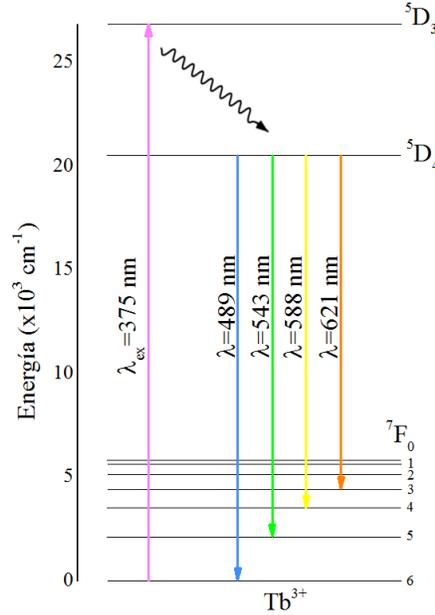


Figura 3.18: Diagrama de energía para vidrios dopados con Tb^{3+} .

en el diagrama son simultáneas, pero la que más intensidad de emisión tiene es la de 543 nm.

Para graficar las posibles rutas de transferencia de energía entre los iones Tb^{3+} y Eu^{3+} se presenta el diagrama de la Fig. 3.19, donde la longitud de onda de excitación es de $\lambda = 372$ nm, resonante con el gap de energía entre los niveles 5D_3 y 7F_6 del Terbio. Basándose en el espectro de emisión de la Fig. 3.5 y Fig. 3.9 se observan las bandas con emisión en 489, 543, 588 y 621 correspondientes a las transiciones del Terbio ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ respectivamente, además, también se promueven las bandas con emisión en 578, 591, 612 y 652 nm que corresponden a las transiciones del Europio en ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, donde la transferencia del Terbio al Europio se da como transferencia de energía no radiativa entre los niveles 5D_4 (Tb^{3+}) y 5D_1 (Eu^{3+}), después los iones decaen no radiativamente de ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ de donde decaen radiativamente, dando lugar a las emisiones con longitud de onda igual a 578, 591, 612 y 652 nm que se pueden observar como amarillas y rojas.

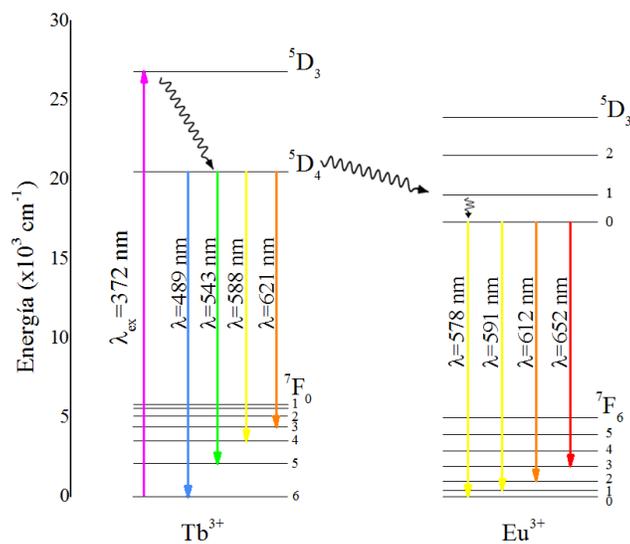


Figura 3.19: Diagrama de energía para vidrios dopados con Tb^{3+}/Eu^{3+} .

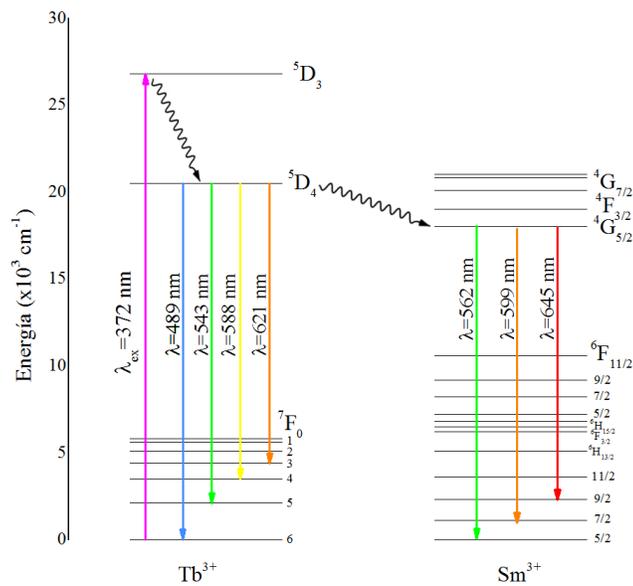


Figura 3.20: Diagrama de energía para vidrios dopados con Tb^{3+}/Sm^{3+} .

Para la transferencia de energía entre los iones Tb^{3+} y Sm^{3+} se basa en el espectro de emisión de la Fig. 3.12, donde la longitud de onda de excitación es de 372 nm, resonante con el gap de energía entre los niveles 5D_3 y 7F_6 del Terbio, de donde decae no radiativamente al nivel 5D_4 . Se promueven las emisiones del Terbio de las bandas en 489, 543, 588 y 621 nm correspondientes a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ respectivamente, a su vez hay una transferencia de energía entre los niveles 5D_4 (Tb^{3+}) y $^4G_{5/2}$ (Sm^{3+}), donde el Samario emite en las longitudes de onda 562, 599 y 645 nm con transiciones $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ y $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ en color verde, naranja y rojo respectivamente (Fig. 3.20).

3.7. Tiempos de decaimiento

Se obtuvo el tiempo de decaimiento para cada una de las muestras, tanto de las muestras con alto dopaje de Tb^{3+}/Eu^{3+} (Tabla 3.1), como de las muestras con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} (Tabla 3.2), ambas con la misma configuración experimental descrita en el diagrama del capítulo 3.

La serie de muestras con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+} muestran decaimientos cortos, donde la muestra dopada exclusivamente con Terbio es la que presenta el tiempo de decaimiento más largo, siendo éste de 2.41 ms. Se puede observar en la Tabla 3.1 cómo al codopar con una cantidad de 0.5 % en peso de Europio, el Terbio le transfiere el 50 % de su energía, obteniendo un tiempo de decaimiento de 1.2 ms, el cual disminuye a medida que se aumenta la concentración de Europio, lo que implica que es menor el tiempo en el que se depobla el nivel de energía 5D_4 .

Por otro lado, la serie de muestras con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} muestra tiempos de decaimiento mayores a los de dopaje alto. Para el caso de la muestra con 17.5 % en peso de Terbio el tiempo de decaimiento es de 2.49 ms y se puede observar en la Tabla 3.2 que al codopar con Europio los tiempos de vida comienzan a decaer al aumentar la concentración de Europio,

Tabla 3.1: Concentraciones para los vidrios con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

Composición (% en peso)	Tiempo de vida (ms)	Eficiencia (%)
25Tb	2.41	
25Tb-0.5Eu	1.2	50
25Tb-1Eu	0.991	58
25Tb-3Eu	0.741	70

Tabla 3.2: Concentraciones para los vidrios con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

Composición (% en peso)	Tiempo de vida (ms)	Eficiencia (%)
17.5Tb	2.49	
17.5Tb-0.35Eu	2.25	9.64
17.5Tb-0.7Eu	2.13	14.46
17.5Tb-1.4Eu	1.84	26.10
17.5Tb-2.8Eu	1.58	36.55

llegando a 1.58 ms con concentraciones de $17,5Tb - 2,8Eu$, donde el Terbio transfiere el 36.55 % de energía al Europio.

Es interesante mencionar que después de comparar los vidrios con las distintas matrices, el tiempo de decaimiento del Terbio aumenta, si bien la concentración en peso del Terbio es mayor para los vidrios con dopaje alto, al comparar con los de dopaje medio se ve que el tiempo de decaimiento es mayor, siendo de 2.25 y 2.13 ms ($17,5Tb - 0,35$ y $17,5Tb - 0,7Eu$) que es aproximado a la concentración de la muestra con $25Tb - 0,5Eu$, donde el tiempo de decaimiento fue de 1.2 ms.

Las muestras que presentan una transferencia de energía bastante diferente son las que tienen concentraciones de $25Tb - 3Eu$ y $17,5Tb - 2,8Eu$, donde la eficiencia de transferencia de energía es de 70 y 36.55 % respectivamente, lo que es casi la mitad y puede atribuirse a la concentración de iones, en el primer caso se tiene una concentración de 25 % de Terbio, como hay mayor concentración de este ion, la distancia entre éstos es menor y se hace más eficiente el proceso de

Tabla 3.3: Coordenadas x y y para los vidrios con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

Composición (% en peso)	Coordenada x	Coordenada y
25Tb	0.342	0.601
25Tb-0.5Eu	0.500	0.465
25Tb-1Eu	0.542	0.424
25Tb-3Eu	0.602	0.377

transferencia de energía, mientras que para las muestras dopadas con 17.5 % en peso de Terbio la cantidad de energía que transfiere es menor porque la distancia entre los iones disminuye y no se transfiere de manera óptima la energía, por lo cual para obtener mayor eficiencia se requieren grandes concentraciones de tierras raras para esta combinación de iones, lo cual se puede corroborar en la literatura [55].

3.8. Diagramas CIE

En el diagrama CIE se puede representar cualquier color en el espectro visible con coordenadas x y y . En la Tabla. 3.3 se muestran las coordenadas obtenidas para las muestras con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+} , las cuales se grafican en el diagrama CIE mostrado en la Fig. 3.21 donde se muestra que al codopar con 0.5 % de Europio se cambia totalmente la emisión del vidrio, pasando del verde al naranja, mientras que con concentraciones de $25Tb - 3Eu$ se obtiene un tono rojo.

En la Tabla. 3.4 se muestran ahora las coordenadas obtenidas para las muestras con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} , a su vez, estas coordenadas se grafican en el diagrama CIE mostrado en la Fig. 3.22 mostrando que al codopar con 1.4 % de Europio se cambia la emisión del vidrio a un tono cercano al amarillo, mientras que los vidrios con concentraciones de $25Tb - 0,35Eu$ y $25Tb - 0,7Eu$ se mantienen en la región verde.

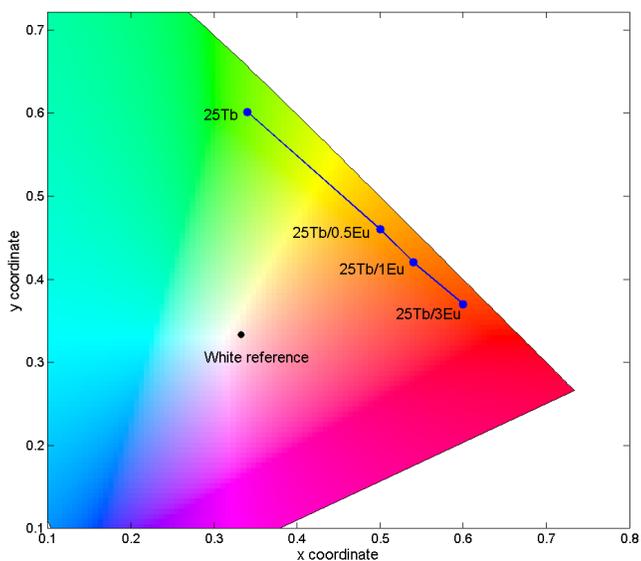


Figura 3.21: Diagrama CIE para las muestras con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

Tabla 3.4: Coordenadas x y y para los vidrios con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

Composición (% en peso)	Coordenada x	Coordenada y
25Tb	0.333	0.610
25Tb-0.5Eu	0.373	0.576
25Tb-1Eu	0.4	0.551
25Tb-3Eu	0.457	0.509
25Tb-3Eu	0.517	0.462

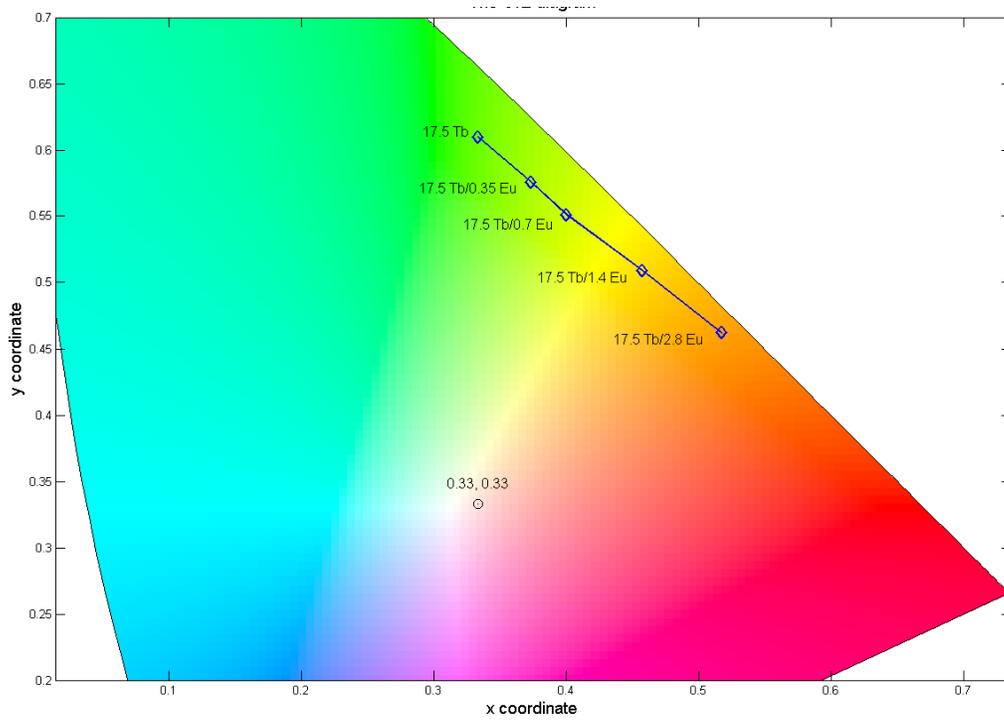


Figura 3.22: Diagrama CIE para las muestras con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} .

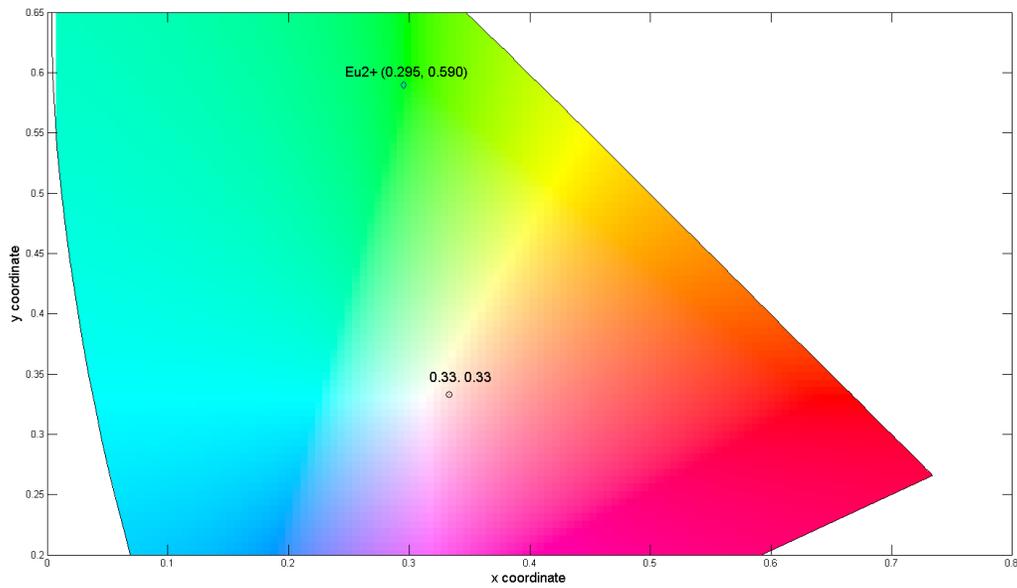


Figura 3.23: Diagrama CIE para la muestra óptima dopada con Eu^{2+} .

Se muestra también el diagrama CIE correspondiente a la muestra con emisión óptima para los vidrios cerámicos con tratamiento térmico de 8 horas a 1250°C (Fig. 3.23), donde las coordenadas obtenidas son $x = 0.295$ y $y = 0.590$ con emisión centrada en la región verde.

3.9. Prueba de concepto para los vidrios

Se hizo una prueba de concepto para cada una de las muestras obtenidas, las cuales fueron cortadas y pulidas con anterioridad. Para esta prueba se utilizó un LED estrella de alta potencia de 3W y una corriente de 560 mA con emisión centrada en 372 nm. Este LED fue la fuente de excitación para cada una de las muestras.

Para este caso se colocó una muestra encima del LED con emisión centrada en 372 nm, la cual se obtuvo al medir el espectro de emisión de este. La longitud de onda óptima para la excitación de los vidrios se obtuvo a partir del espectro de excitación, observando que el máximo para las muestras de dopaje alto y medio se encuentra en 376 nm. De esta manera se optimiza la excitación para obtener una emisión intensa, tal como se presenta en la Fig. (3.24) donde se muestra el espectro de excitación que va de 200 a 400 nm y se demuestra cómo empatan la longitud de onda de excitación óptima con la longitud de onda de emisión del LED estrella.

Se hizo la prueba de concepto para las muestras con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+} excitando con un LED estrella de emisión centrada en 372 nm, a la izquierda se encuentra la muestra dopada exclusivamente con 25% en peso de Terbio, mientras que a la derecha se encuentra la muestra dopada con $25Tb - 0,5Eu$, la emisión decae y cambia la coordenada de color para esta muestra, cambiando del verde al rojizo, esto debido a la transferencia de energía entre los iones Terbio y Europio (Fig. 3.25).

Posteriormente se hizo una prueba de concepto para cada una de las muestras con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} . De igual manera se excitó la muestra con un LED estrella de 372 nm y

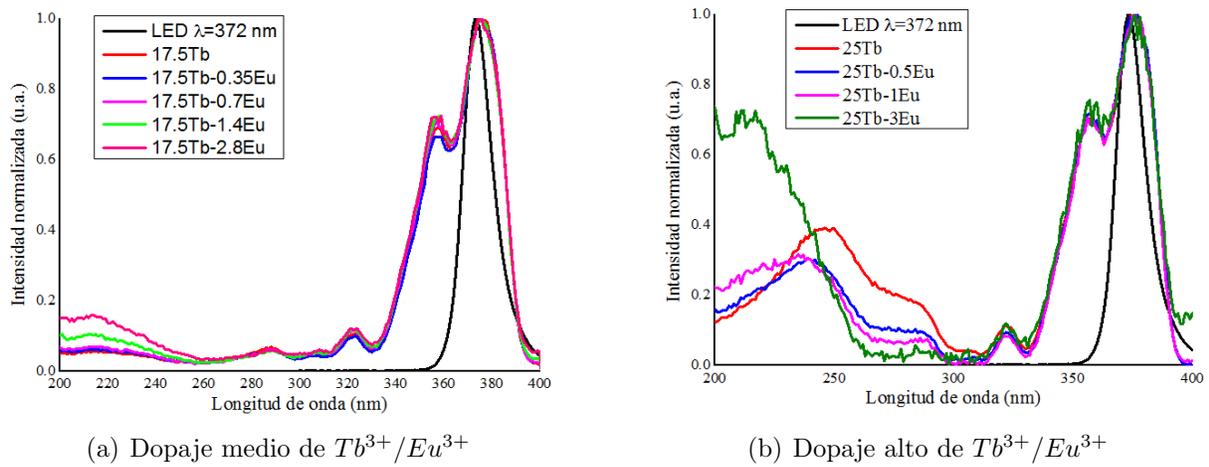
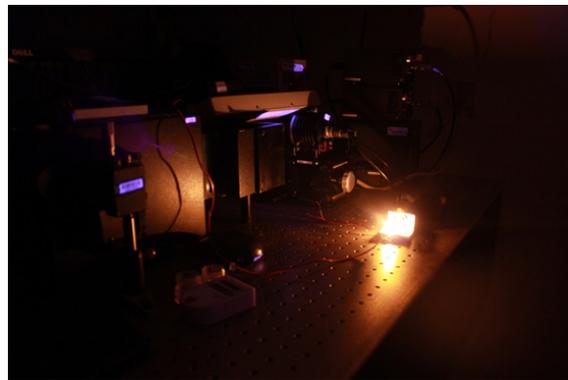


Figura 3.24: Espectro de excitación para muestras de dopaje medio y alto de Tb^{3+}/Eu^{3+} , donde se excita con un LED de emisión centrada en $\lambda = 372nm$.

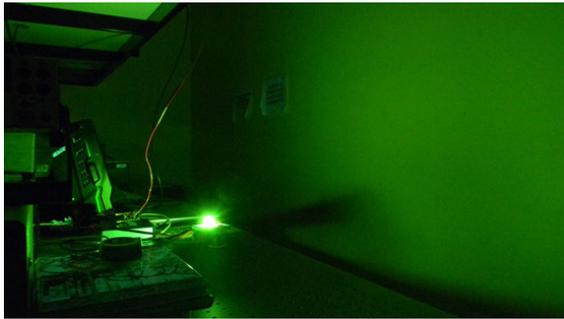


(a) 25Tb

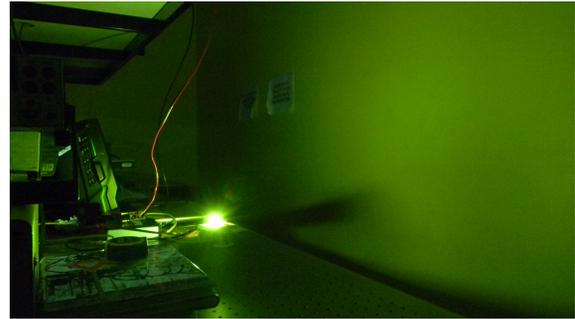


(b) 25Tb-0.5Eu

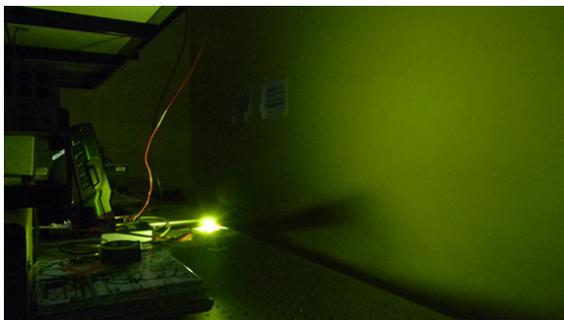
Figura 3.25: Pruebas de concepto para los vidrios con dopaje alto de Tb^{3+}/Eu^{3+} donde se excita con un LED de emisión centrada en 372 nm. Estas fotografías muestran la iluminación producida por las muestras en un espacio, en este caso un laboratorio.



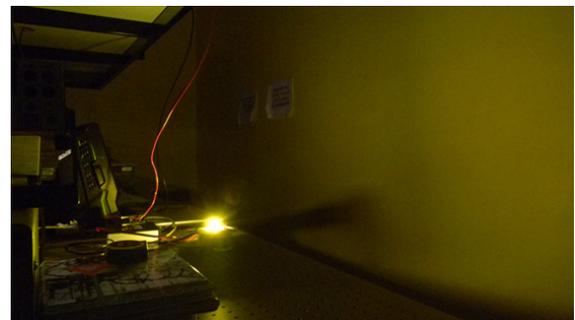
(a) 17.5Tb



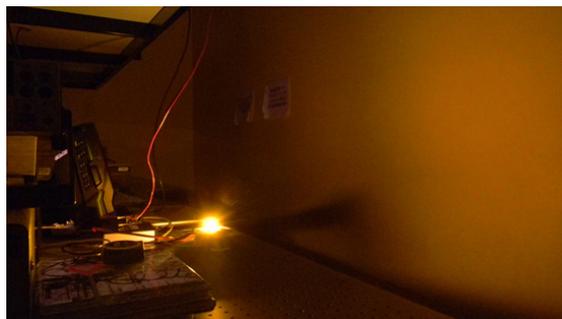
(b) 17.5Tb-0.35Eu



(c) 17.5Tb-0.7Eu

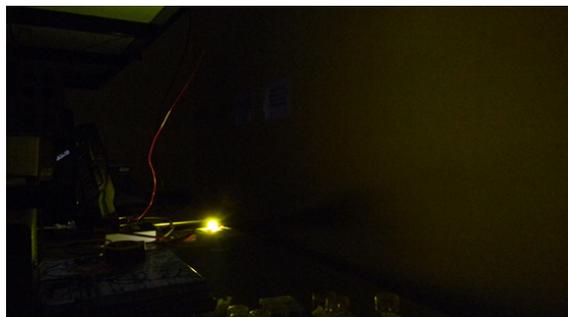


(d) 17.5Tb-1.4Eu

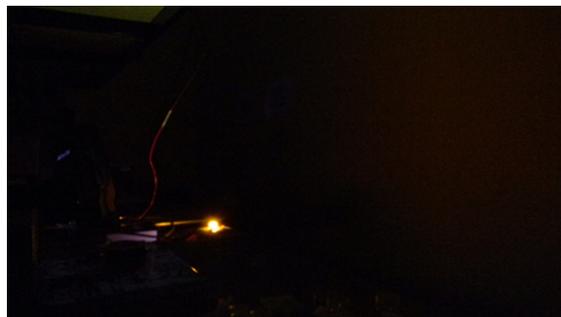


(e) 17.5Tb-2.8Eu

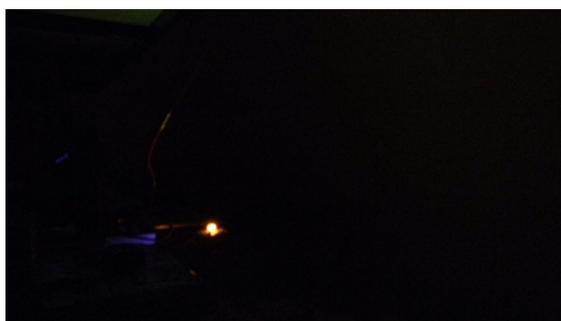
Figura 3.26: Pruebas de concepto para los vidrios con dopaje medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} donde se excita con un LED de emisión centrada en 372 nm.



(a) 25Tb-1Sm



(b) 25Tb-4Sm



(c) 25Tb-9Sm

Figura 3.27: Pruebas de concepto para los vidrios dopados con Tb^{3+}/Sm^{3+} donde se excita con un LED de emisión centrada en 372 nm.

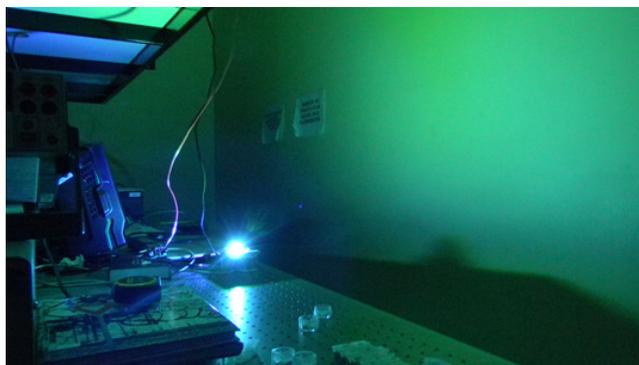


Figura 3.28: Prueba de concepto para el vidrio cerámico dopado con Eu^{2+} excitando con una longitud de onda $\lambda = 372nm$.

se observa cómo va cambiando la emisión para cada uno de los casos, desde el verde (emisión característica del vidrio dopado con Terbio) hasta el rojizo, para las muestras codopadas con Europio (Fig. 3.26), donde la emisión de luz cálida se puede observar para la muestra con concentraciones de $17,5Tb - 1,4Eu$ y $17,5Tb - 2,8Eu$.

Para el caso de las muestras dopadas con Tb^{3+}/Sm^{3+} se hizo la misma prueba de concepto y en las mismas condiciones que las muestras anteriores. Se puede observar que la emisión de estos vidrios decae drásticamente, por lo cual no resultan ser eficientes para aplicaciones en iluminación y se decidió no seguir con esta combinación de iones por la inhibición de energía que presentan (Fig. 3.27).

Finalmente se hizo la prueba de concepto para el vidrio cerámico óptimo obtenido, en este caso fue el que corresponde a un tratamiento térmico de $1250^{\circ}C$ durante 8 horas y con 3% en peso de Europio, con lo cual se obtuvo una intensidad de emisión mayor que con las muestras anteriores (Fig. 3.28).

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se optimizó la intensidad de emisión del Tb^{3+} variando la concentración de este ion, donde el mejor resultado se obtuvo para muestras dopadas con 25 % en peso de Terbio con un incremento del 66 % respecto a la de 15 % de concentración. Mientras que las muestras con 30 y 25 % de Terbio difieren sólo en 6 %.

Posteriormente se fabricaron vidrios $25TbF_3 - (YF_3 - B_2O_3 - SrCO_3) - x$ donde $x = 0, 0.5, 1$ y 3 % de EuF_3 y $17,5TbF_3 - (YF_3 - B_2O_3 - LiF - TeO_2) - x$ donde $x = 0, 0.35, 0.7, 1.4$ y 2.8 % de EuF_3 . En esta serie de muestras se mantuvo constante la concentración en peso de Terbio y se varió la concentración de Europio obteniendo como resultado una sintonización del color. Esta serie de muestras fue caracterizada, obteniendo espectros de excitación y emisión, así como sus coordenadas cromáticas x y y en el diagrama CIE. El espectro de excitación muestra que los vidrios pueden ser excitados eficientemente en 376 nm obteniendo una emisión que puede cambiar del verde al rojo, pasando por el amarillo, incrementando las concentraciones de Eu^{3+} . Además, se hicieron pruebas de concepto donde se observó la intensidad de emisión para cada una de las muestras y se hizo una comparación cualitativa entre ellas. Por último se explicó la transferencia de energía entre estos iones.

La alta intensidad de emisión de estos vidrios muestran una potencial aplicación en iluminación de estado sólido. Se estudió su eficiencia de transferencia de energía y se comparó con dopaje alto y medio de Tb^{3+}/Eu^{3+} , obteniendo luz blanca cálida en ambos casos para las muestras dopadas con concentraciones de 25Tb-0.5Eu y 17.5Tb-0.7Eu (dopaje alto y medio respectivamente) que fueron fundidas a 1350 y 1200° C y se dejaron 4 horas en un hot plate precalentado alrededor de la Tg para cada caso.

Se fabricaron vidrios cerámicos $Y_2O_3 - B_2O_3 - SrCO_3 - x$ con $x = 3\%$ de EuF_3 con una alta emisión en color verde, la cual se obtuvo por la reducción del Eu^{3+} a Eu^{2+} . El espectro de emisión muestra una banda con pico centrado en 530 nm y puede ser excitada en 420 nm sin pérdidas importantes en la intensidad de emisión. El tratamiento térmico posterior al fundido mejora las propiedades de emisión de estos vidrios cerámicos. Se comprobó que este vidrio contenía cristales obteniendo el difractograma de rayos X, donde se cita una estructura ortorrómbica para un tratamiento térmico de 1250°C por 8 horas. Para estas muestras se optimizó la concentración de tierras raras, donde se utilizaron concentraciones de 3% en peso.

Este trabajo es prometedor para aplicaciones en iluminación, dado que pudo optimizarse la concentración de tierras raras, obteniendo una alta intensidad de emisión a bajas potencias de excitación, lo cual reduce costos, haciendo este material bastante eficiente.

Trabajo a futuro

Se pretende seguir trabajando con iones de tierras raras tales como Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} y Mn^{3+} como dopantes en vidrios cerámicos para aplicaciones en iluminación de estado sólido. Además de seguir trabajando con vidrios cerámicos, haciendo pruebas variando tiempos y temperatura de tratamiento térmico, así como cambio en el proceso de síntesis, donde se pueden usar atmósferas controladas de H_2/N_2 para la reducción de Cerio y Europio.

Bibliografía

- [1] M.N. Khan. *Understanding LED Illumination*. CRC Press, 2013.
- [2] T. O. Bright. Efficient blue light-emitting diodes leading to bright energy-saving white light sources. 2014.
- [3] G. Blasse and A. Bril. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$. *Applied Physics Letters*, 11(2):53–55, 1967.
- [4] G. Blasse and A. Bril. Energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} in scandium borate. *Journal of Luminescence*, 3(1):18 – 20, 1970.
- [5] Chun Che Lin and Ru-Shi Liu. Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(11):1268–1277, 2011. PMID: 26295420.
- [6] Henning A. Höpfe. Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(20):3572–3582, 2009.
- [7] Thomas Jüstel, Hans Nikol, and Cees Ronda. New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(22):3084–3103, 1998.

- [8] Qun Luo, Xianping Fan, Xvsheng Qiao, Hui Yang, Minquan Wang, and Xianghua Zhang. Eu^{2+} -Doped Glass Ceramics Containing BaF_2 Nanocrystals as a Potential Blue Phosphor for UV-LED. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(4):942–944, 2009.
- [9] Won Bin Im, Stuart Brinkley, Jerry Hu, Alexander Mikhailovsky, Steven P. DenBaars, and Ram Seshadri. $Sr_{2,975-x}Ba_xCe_{0,025}AlO_4F$: a Highly Efficient Green-Emitting Oxyfluoride Phosphor for Solid State White Lighting. *Chemistry of Materials*, 22(9):2842–2849, 2010.
- [10] Shunsuke Fujita, Satoru Yoshihara, Akihiko Sakamoto, Shigeru Yamamoto, and Setsuhisa Tanabe. YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development. *Proc. SPIE*, 5941:594111–594111–7, 2005.
- [11] N. Narendran, Y. Gu, J.P. Freyssonier, H. Yu, and L. Deng. Solid-state lighting: failure analysis of white LEDs. *Journal of Crystal Growth*, 268(3–4):449 – 456, 2004. {ICMAT} 2003, Symposium H, Compound Semiconductors in Electronic and Optoelectronic Applications.
- [12] Xi Chen, Junfeng Zhao, Liping Yu, Chunying Rong, Chengzhi Li, and Shixun Lian. A white light emitting phosphor $Sr_{1,5}Ca_{0,5}SiO_4:Eu^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{2+}$ for LED-based near-UV chip: Preparation, characterization and luminescent mechanism. *Journal of Luminescence*, 131(12):2697 – 2702, 2011.
- [13] Yl Kwon Lee, Jin Seok Lee, Jong Heo, Won Bin Im, and Woon Jin Chung. Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications. *Opt. Lett.*, 37(15):3276–3278, Aug 2012.
- [14] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, and Y. Fujimoto. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED. *Optical Materials*, 33(5):688 – 691, 2011. 5th Laser Cera-

- mics Symposium: International Symposium on TRANSPARENT CERAMICS FOR PHOTONIC APPLICATIONS (LCS'09) Bilbao, Spain, December 9-11, 2009th- LCS 2009.
- [15] JK Han, JI Choi, A Piquette, M Hannah, M Anc, M Galvez, JB Talbot, and J McKittrick. Phosphor Development and Integration for Near-UV LED Solid State Lighting. *ChemInform*, 44(25), 2013.
- [16] Daqin Chen, Zhongyi Wan, Yan Zhou, Weidong Xiang, Jiasong Zhong, Mingye Ding, Hua Yu, and Zhenguo Ji. Tuning into blue and red: europium single-doped nano-glass-ceramics for potential application in photosynthesis. *J. Mater. Chem. C*, 3:3141–3149, 2015.
- [17] Sang Hun Lee, Suk-Rok Bae, Yong Gyu Choi, and Woon Jin Chung. Eu^{2+}/Eu^{3+} -doped oxyfluoride glass ceramics with LaF_3 for white LED color conversion. *Optical Materials*, 41:71 – 74, 2015. 5th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earths (PRE'14): Photonic Materials and Devices May 13-16, 2014, San Sebastian, Spain.
- [18] H. Bouchouicha, G. Panczer, D. de Ligny, Y. Guyot, M.L. Baesso, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, and R. Ternane. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+}/Eu^{2+} co-doped calcium aluminosilicate glass-ceramics. *Journal of Luminescence*, 169, Part B:528 – 533, 2016. The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'14).
- [19] D.R. Askeland and P.P. Phulé. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Thomson, 2011.
- [20] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841–3851, 1932.
- [21] B.S. Mitchell. *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. Wiley, 2004.

- [22] R.A. Eppler and D.R. Eppler. *Glazes and Glass Coatings*. American Ceramic Society, 2000.
- [23] A.K. Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier Science, 2013.
- [24] R.H. Doremus. *Glass science*. Wiley, 1994.
- [25] Ventanasinfo. <http://ventanasinfo.com/puertas-correderas/>.
- [26] Redcicla. <http://www.redcicla.com/vidrio.html>.
- [27] Philips. <http://www.lighting.philips.com.mx/prof/lamps/fluorescent-lamps-and-starters/tl5/t5-standard>.
- [28] N.B.C. Engineers. *The Complete Book on Glass and Ceramics Technology*. Asian Pacific Business Press, 2005.
- [29] H. Bach and N. Neuroth. *The Properties of Optical Glass*. Schott Series on Glass and Glass Ceramics. Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [30] Tzarara López Luke. *M. Sc. thesis; Desarrollo de vidriados sin Plomo para cerámica de baja temperatura, para la zona de Santa Fe de la Laguna*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2003.
- [31] Y.M. Chiang, D.P. Birnie, and W.D. Kingery. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. Wiley, 1996.
- [32] H. Toratani. *PhD thesis*. Kyoto University, Japan, 1989.
- [33] J.H Campbell and T.I Suratwala. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263–264:318 – 341, 2000.

- [34] N. M. Bobkova and S. A. Khot'ko. Zinc Oxide in Borate Glass-Forming Systems. *Glass and Ceramics*, 62(5):167–170, 2005.
- [35] Silenciobarnes. <http://www.silenciobarnes.com/comfy-glass-ceramics-transparent/>.
- [36] Everyday Dishes. <http://justdestinymag.com/everyday-dishes/>.
- [37] Guojun Gao, Sindy Reibstein, Mingying Peng, and Lothar Wondraczek. Tunable dual-mode photoluminescence from nanocrystalline Eu-doped Li_2ZnSiO_4 glass ceramic phosphors. *J. Mater. Chem.*, 21:3156–3161, 2011.
- [38] Wikipedia. www.es.wikipedia.org, 8 de Agosto de 2016.
- [39] E. Hecht. *Optics*. Pearson, 2012.
- [40] J.P. McKelvey. *Física*. Limusa, 1976.
- [41] P.P. Fedorov, A.A. Luginina, and A.I. Popov. Transparent oxyfluoride glass ceramics. *Journal of Fluorine Chemistry*, 172:22 – 50, 2015.
- [42] V. Marghussian. *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications*. Micro and Nano Technologies. Elsevier Science, 2015.
- [43] E. El-Meliegy and R. van Noort. *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications*. SpringerLink : Bücher. Springer New York, 2011.
- [44] W. Chen. *Doped Nanomaterials and Nanodevices: Photonics and nanodevices*. Doped Nanomaterials and Nanodevices. American Scientific Publishers, 2010.
- [45] F.A. Cotton and G. Wilkinson. *Química inorgánica básica*. Limusa, 1996.

- [46] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Wiley, 2005.
- [47] Atul D. Sontakke, Jumpei Ueda, and Setsuhisa Tanabe. Effect of synthesis conditions on Ce^{3+} luminescence in borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 431:150 – 153, 2016. {ISNOG} 2014.
- [48] A. Kaminskii. *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*. Laser & Optical Science & Technology. Taylor & Francis, 1996.
- [49] Z. Luo, Y. Huang, and X. Chen. *Spectroscopy of Solid-state Laser and Luminescent Materials*. Nova Science Publishers, 2007.
- [50] B.H. Mahan, G.Y. de Banchemo, and L.P.E. de Herold. *Química: curso universitario*. Fondo Educativo Interamericano, 1975.
- [51] Lifan Shen, Xiao Liu, Baojie Chen, Edwin Yue Bun Pun, and Hai Lin. Dynamic colour and utilizable white fluorescence from Eu/Tb ions codoped lithium-yttrium-aluminium-silicate glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(11):115301, 2012.
- [52] V.C. Adya, M. Mohapatra, M.K. Bhide, and V. Natarajan. Observation of “cool daylight” white light emission from Eu and Tb co-doped $SrMoO_4$ nano ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 203:35 – 40, 2016.
- [53] Fengxia Xin, Shilong Zhao, Shiqing Xu, Lihui Huang, Guohua Jia, Degang Deng, and Huanping Wang. Structure and luminescence properties of Eu/Tb codoped oxyfluoride glass ceramics containing Sr_2GdF_7 nanocrystals. *Optical Materials*, 34(1):85 – 88, 2011.
- [54] Chaofeng Zhu, Stéphane Chaussedent, Shujiang Liu, Yanfei Zhang, André Monteil, Nathalie Gaumer, and Yuanzheng Yue. Composition dependence of luminescence of Eu and Eu/Tb

- doped silicate glasses for LED applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 555:232 – 236, 2013.
- [55] Daqin Chen, Zhongyi Wang, Yang Zhou, Ping Huang, and Zhenguo Ji. $Tb^{3+}/Eu^{3+} : YF_3$ nanophase embedded glass ceramics: Structural characterization, tunable luminescence and temperature sensing behavior. *Journal of Alloys and Compounds*, 646(Complete):339–344, 2015.
- [56] M. Yang, Y. Liang, Q. Gui, B. Zhao, D. Jin, M. Lin, L. Yan, H. You, L. Dai, and Y. Liu. Multifunctional luminescent nanomaterials from $NaLa(MoO_4)_2 : Eu^{3+}/Tb^{3+}$ with tunable decay lifetimes, emission colors, and enhanced cell viability. *Scientific Reports*, 5:11844, August 2015.
- [57] Vishal R Panse, NS Kokode, and SJ Dhoble. Tb^{3+} doped $Sr_2(BO_3)Cl$ green emitting phosphor for solid state lighting.
- [58] Guojun Gao, Ning Da, Sindy Reibstein, and Lothar Wondraczek. Enhanced photoluminescence from mixed-valence Eu-doped nanocrystalline silicate glass ceramics. *Opt. Express*, 18(S4):A575–A583, Nov 2010.
- [59] Jian Chen, Yan-gai Liu, Haikun Liu, Dexin Yang, Hao Ding, Minghao Fang, and Zhaohui Huang. The luminescence properties of novel $\alpha - Mg_2Al_4Si_5O_{18} : Eu^{2+}$ phosphor prepared in air. *RSC Adv.*, 4:18234–18239, 2014.