



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN ÓPTICA, A.C.

# Optimización de la extracción de fotones en fósforos remotos para luminarias LED de alta potencia.



Como requisito para obtener el grado de:

**Maestro en Ciencias (Óptica)**

Asesor:

**Dr. Haggeo Desirena Enrrriquez**

Presenta:

**Ing. Físico José Hernández Delgado**



|  |           |
|--|-----------|
| <b>Resumen .....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>Capítulo 1 .....</b>  | <b>10</b> |
| <b>Introducción .....</b>  | <b>10</b> |
| <b>Objetivos.....</b>  | <b>16</b> |
| <b>Capítulo 2 .....</b>  | <b>18</b> |
| <b>Sistemas de fósforo y materiales luminiscentes para WLED .....</b>                | <b>18</b> |
| <b>2.1 Materiales luminiscentes para WLED .....</b>                                  | <b>18</b> |
| <b>2.1.1 Propiedades estructurales del <math>Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}</math> .....</b>  | <b>19</b> |
| <b>2.1.2 Propiedades luminiscentes del <math>Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}</math> .....</b> | <b>22</b> |
| <b>2.2 Vidrio cerámico .....</b>   | <b>25</b> |
| <b>2.3 Micro cristal vítreo .....</b>  | <b>26</b> |
| <b>2.4 Fósforo embebido en vidrio.....</b>   | <b>27</b> |
| <b>2.5 Impresión de pantalla (<i>Screen Printing</i>).....</b>                       | <b>27</b> |
| <b>Capítulo 3 .....</b>  | <b>28</b> |
| <b>Principios de colorimetría y empaquetamiento .....</b>                            | <b>28</b> |
| <b>3.1 Métodos de empaquetamiento .....</b>  | <b>28</b> |
| <b>3.2 <i>Conformal</i>.....</b>   | <b>28</b> |
| <b>3.3 <i>In Cup</i>.....</b>  | <b>29</b> |
| <b>3.2 Fósforo remoto .....</b>  | <b>29</b> |
| <b>3.3 Colorimetría.....</b>   | <b>32</b> |
| <b>3.3.1 Temperatura de color .....</b>  | <b>33</b> |



|   |    |
|---|----|
| 3.3.2 Cantidades fotométricas .....   | 33 |
| 3.3.3 Índice de reproducción de color (CRI).....  | 34 |
| Capítulo 4 .....  | 35 |
| Síntesis y caracterización .....  | 35 |
| 4.1 Fabricación de vidrio basado en sílice, cal y sosa (soda lime).....   | 35 |
| 4.2 Sinterizado de un PiG a base de vidrio de ventana.....  | 36 |
| 4.3 Fabricación de vidrio de ventana con Boro .....   | 41 |
| 4.4 Sinterizado de PiG a base de vidrio con boro. ....  | 42 |
| 4.5 Fabricación de fósforo micro cristalino vítreo para WLED .....  | 43 |
| 4.6 Caracterización fotométrica del WLED mediante una esfera integradora ....                                     | 44 |
| 4.7 Imágenes con Microscopio Electrónico de barrido (SEM). ....   | 45 |
| 4.8 Caracterización espectroscópica del material.....   | 46 |
| Capítulo 5 .....  | 48 |
| Resultados.....   | 48 |
| 5.1 Cambio del ángulo de incidencia con respecto a la geometría del PiG .....                                     | 50 |
| 5.2 Efecto de la geometría en la CCT .....  | 51 |
| 5.3 Evaluación de la eficacia luminosa y CRI .....  | 53 |
| 5.4 Efecto del tratamiento térmico en la eficacia luminosa de los PiG hechos<br>con vidrio de ventana y boro..... | 55 |
| 5.5 Efecto de las burbujas en la eficacia luminosa .....  | 56 |
| 5.6 Cambio del CCT respecto al ángulo .....   | 61 |
| 5.7 Caracterización espectroscópica del Micro cristal vítreo .....  | 65 |
| Conclusiones .....  | 69 |



|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>Perspectivas a futuro</b> ..... | <b>71</b> |
| <b>Referencias</b> .....           | <b>72</b> |

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Figura 1. Intensidad contra temperatura para diferentes concentraciones de Cerio, en un granate de YAG:Ce<sup>3+</sup>, 0.033%, 0.33%, 1% y 3.33% excitados con diferente longitud de onda [34].</i> ..... | <i>21</i> |
| <i>Figura 2. Diagrama de niveles de energía y transiciones electrónicas por absorción y emisión de fotones.</i> .....   | <i>23</i> |
| <i>Figura 3. Espectros que conforman la emisión de luz en un LED de luz blanca. En donde la curva azul corresponde al LED azul y la amarilla al fósforo.</i> .....  | <i>24</i> |
| <i>Figura 4. Diagrama de energías para un ion de Cerio.</i> .....   | <i>25</i> |
| <i>Figura 5. Comparación entre diferentes métodos de preparación o cristalización: Polvo Cerámico, Mono cristal, Vidrio cerámico y Micro cristal vítreo [40].</i> .....                                       | <i>26</i> |
| <i>Figura 6. Diagrama de la combinación de un LED con un fosforo embebido en vidrio por el método Screen Printing sobre un substrato de vidrio [43].</i> .....  | <i>28</i> |
| <i>Figura 7. Esquema de diferentes distribuciones del fósforo dentro de un sistema de iluminación WLED. a) Fósforo remoto, b) Distribución dependiente de la forma. c) Distribución uniforme [43].</i> .....  | <i>30</i> |
| <i>Figura 8. Esquema de configuración SPE [44].</i> .....   | <i>31</i> |
| <i>Figura 9. Síntesis de pastilla para PiG.</i> .....   | <i>36</i> |



|   |    |
|---|----|
| <i>Figura 10. Rampa de temperatura para el sinterizado de PiG, con un proceso final de 80 min de duración.</i>  | 37 |
| <i>Figura 11. a) Sinterizado de pastilla. b) Difusión de vidrio sobre fósforo.</i>  | 38 |
| <i>Figura 12. Copa con borde de diamante.</i>   | 39 |
| <i>Figura 13. Torno con zoom en zona de maquinado.</i>  | 39 |
| <i>Figura 14. a) Pastilla después de sinterizado, b) Pastilla cortada en forma cilíndrica, c) Domo fabricado en base a la pastilla después del sinterizado.</i> | 40 |
| <i>Figura 15. Diferentes morfologías de fósforos remotos basados en PiG.</i>  | 41 |
| <i>Figura 16. WLED en donde el fósforo conversor es un PiG.</i>   | 43 |
| <i>Figura 18. Esfera integradora de la marca Labsphere.</i>   | 45 |
| <i>Figura 19. Diagrama de sistema de medición para espectros de emisión y excitación.</i>   | 47 |
| <i>Figura 20. Sinterizado de PiG sin fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup>, con diferente temperatura de síntesis. a) 700°C, b) 900°C y c) 100°C.</i>           | 48 |
| <i>Figura 20. Modificación del ángulo de incidencia con respecto a la geometría del PiG.</i>  | 50 |
| <i>Figura 22. De izquierda a derecha se muestran PiG con diferente geometría, Plano, Semi esfera y domo.</i>  | 51 |
| <i>Figura 23. Diagrama CIE del WLED creado a partir del PiG Plano, Semi esfera y Domo.</i>  | 52 |
| <i>Figura 24. Eficiencia luminosa contra CRI respecto a cada geometría.</i>   | 54 |
| <i>Figura 24. Burbujas en PiG con 2% de fósforo.</i>  | 56 |
| <i>Figura 25. Burbujas de diferente diametro en imágenes SEM de PiGs con tratamiento térmico. a) 10 min, b) 20 min, c) 30 min y d) 65 min.</i>                  | 57 |
| <i>Figura 25. Eficacia luminosa contra tiempo de sinterizado.</i>   | 58 |



|   |           |
|---|-----------|
| <i>Figura 27. Esparcimiento dependiente de la cantidad de burbujas. Corte de un PiG con una cantidad a) Baja, b) Mediana, c) Grande de burbujas [49].....</i> | <i>59</i> |
| <i>Figura 29. Histogramas de población contra tamaño de poro. a) 10, b) 20, c) 30 y d) 65 min.....</i>  | <i>60</i> |
| <i>Figura 30. Eficacia luminosa contra radio de poros. ....</i>   | <i>61</i> |
| <i>Figura 31. Arreglo experimental. ....</i>  | <i>62</i> |
| <i>Figura 32. Espectro de emisión a un ángulo de 90° respecto al eje x. ....</i>  | <i>63</i> |
| <i>Figura 33. Espectro de emisión a un ángulo de 40° respecto al eje x. ....</i>  | <i>63</i> |
| <i>Figura 34. Espectro de emisión a un ángulo de 20° respecto al eje x. ....</i>  | <i>63</i> |
| <i>Figura 35. Espectro de emisión a un ángulo de 0° respecto al eje x. ....</i>   | <i>64</i> |
| <i>Figura 36. Variación angular del CCT para cada geometría de PiG.....</i>   | <i>65</i> |
| <i>Figura 38. A) Fósforo micro cristalino al salir del horno dentro del crisol. B) Muestras en bulto con diferentes concentraciones de Cerio. ....</i>        | <i>66</i> |
| <i>Figura 39. Espectro de emisión y excitación del YAG MC.....</i>  | <i>67</i> |
| <br>  |           |
| <i>Tabla 1. Resultados de los PiG con diferentes morfologías. ....</i>  | <i>55</i> |
| <i>Tabla 2. Resultados de WLED a diferente tiempo de tratamiento térmico. ....</i>  | <i>56</i> |



*A mi esposa Cinthia Edith y en especial*

*a mi hija Ninfa Lucia.*



## **Agradecimientos**

A mi familia, a mis padres y mis hermanas, por estar siempre a mi lado brindándome su apoyo incondicional y sus palabras de aliento, que me inspiraron para continuar y superarme en mis estudios.

Debo de agradecer de manera especial a los Investigadores Haggeo Desirena Enrriquez, Ivan Moreno Hernández, Juan Manuel Bujdu Pérez y Ignacio Everardo Orozco Hinostraza, por aceptarme para realizar esta tesis de Maestría bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo, así como su capacidad para guiar mis ideas han sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo del proyecto de tesis, sino también en mi formación como investigador.

Al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) y CONACYT, por su apoyo para poder realizar este trabajo de investigación.

A mis amigos y compañeros, que hicieron de mi estancia de maestría una experiencia gratificante y divertida.





## **RESUMEN**

Los fósforos inmersos en vidrios (PiGs) forman una nueva aproximación en el área de fósforos conversores para LEDs de alta potencia debido a las excelentes propiedades térmicas y mecánicas. En base a estas propiedades se sintetizaron diferentes PiGs con diferentes morfologías y concentraciones de micro cristales de YAG:Ce<sup>3+</sup>. Los reactivos principales para la fabricación de vidrios están basados en óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) y óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los PiGs fueron caracterizados para su análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), y espectroscopia de emisión. En las imágenes obtenidas por el SEM se observó la presencia de burbujas con tamaño micrométrico. El esparcimiento ocasionado por las burbujas aumentó la extracción de fotones debido al cambio en ángulo de incidencia de los rayos de luz sobre la interfaz PiG aire. Además, se comprobó la correcta envoltura del vidrio sobre el fósforo en el material.

Los PiG basados en óxido sílice, cal y sosa (vidrio de ventana), mostraron ser mecánicamente más resistentes que los que contenían una concentración adicional de óxido de boro; sin embargo, las temperaturas de sinterizado de vidrio de ventana degradan el rendimiento cuántico para fósforos con fabricación especial, tales como el CASN:Eu<sup>2+</sup>. Por otro lado, se logró aprovechar la resistencia mecánica del vidrio de ventana, para fabricar un fósforo remoto en forma de domo basado en el fósforo amarillo YAG:Ce<sup>3+</sup>.

El fósforo remoto con geometría de Domo, presenta alta eficacia luminosa conservando un CRI elevado, en comparación con otras morfologías de PiG. Adicionalmente, se fabricaron PiGs con diferentes tratamientos térmicos y concentraciones de YAG:Ce<sup>3+</sup>, los resultados mostraron una variación en la población de burbujas, dependiente del tiempo de sinterizado. En donde una población media de burbujas promovió una alta eficacia luminosa.

También, se obtuvo un fósforo micro cristalino vítreo transparente basado en YAG:Ce<sup>3+</sup>, en el cual, la banda más intensa del espectro de absorción se encuentra en



la región azul (460 nm) mientras que la emisión tiene su pico máximo en 545 nm, haciendo al material fabricado candidato para la producción de luz blanca LED.

## **CAPÍTULO 1**

### **Introducción**

El incremento de consumo eléctrico en el mundo ha alcanzado niveles altos durante los últimos años. Particularmente, en el país se ha duplicado el consumo eléctrico de 100 a 250 TWh de 1990 a 2016 [1]. En Estados Unidos, cerca del 22% de la electricidad está dedicada a la iluminación [2], por lo que la búsqueda de nuevas alternativas tales como fabricar fuentes de iluminación más eficientes, son temas de investigación prioritarios en diversas partes del mundo.

Una manera mediante la cual se puede reducir el consumo eléctrico, es optimizando el gasto de energía que utiliza una luminaria. Las luminarias convencionales consumen un alto porcentaje de electricidad, un ejemplo de ello, son las típicas fuentes incandescentes donde la eficiencia de conversión solo es del 5 % y la máxima eficacia luminosa obtenida es de 18 lm/W. En estas luminarias la mayor parte de la radiación emitida se encuentra en el espectro infrarrojo. Hoy en día, estos elementos han dejado de producirse debido a su baja eficacia, mientras que las lámparas fluorescentes, son las predecesoras de las incandescentes, ya que presentan una eficiencia de conversión del 20 %.

Actualmente, la eficacia luminosa promedio comercial de las luminarias fluorescentes se encuentra cerca 60 lm/W, lo que significa un ahorro considerable de energía y dinero. Éstas poseen mayor tiempo de vida; sin embargo, poseen desventajas en su composición, como utilizar gas de mercurio o xenón en su interior, los cuales son tóxicos para el ser humano y el planeta. En ese sentido empresas trasnacionales como General Electric (GE) han dejado de producir las lámparas fluorescentes para el mercado de los Estados Unidos (EU) y enfocarse a la producción de LEDs de luz blanca. Los factores de esta decisión están basadas en los precios de producción de LEDs, los cuales han disminuido drásticamente, además de que las regulaciones en



EU son cada vez más exigentes respecto a eficacia luminosa (lm/w). Los dispositivos de iluminación basados en LEDs presentan una eficiencia de conversión del 50 % y comercialmente se han obtenido hasta 110 lm/W. Sin embargo, un dato importante de recalcar, es que mientras en otros países se promueve el desarrollo de la tecnología del LED, en México, el programa FIDE para repartir millones de lámparas fluorescentes.

Desde la invención del LED rojo en la década de los 60`s, cada diez años el incremento de flujo luminoso por dispositivo ha aumentado en un factor de 20, mientras que el costo por lumen ha disminuido por un factor de 10, este comportamiento se conoce como la ley de *Haitz* [3]. Por otro lado las fuentes de iluminación convencionales (incandescente, halógeno y fluorescente) se han estancado en cuanto desarrollo tecnológico, debido a limitaciones físicas [4, 5]. El uso de iluminación LED ha sido de gran ayuda para los seres humanos revolucionando los sistemas de iluminación, ejemplo de ello, es el uso de luz LED en la sala de operaciones del jefe consultor Jesper Durup de la universidad Odense. Quien junto con la empresa Chromaviso, instalo diferentes tipos de iluminación LED dentro de la sala de operaciones; con el fin de evitar fatiga a la vista del cirujano se implementó las pantallas de operación son iluminadas de color verde, mientras que el fondo de la sala es de color roja, la iluminación purpura es útil para ver radiografías y el color ámbar se usa para calmar a los pacientes [6]. También en la horticultura la iluminación LED es usada para obtener ambientes controlados y que ayuden al crecimiento de las plantas [7]. Además en la industria automotriz los LED juegan un papel importante debido a su versatilidad, robustez y alta eficacia. Inicialmente este tipo de iluminación fue dedicado exclusivamente para el interior del vehículo, sin embargo debido a la alta brillantes de emisión bajo excitación de densidades altas de potencias, se ha empezado a reemplazar en los faros delanteros [8].

Sin embargo, el principal uso de luminarias LED se da en la generación de luz blanca para uso residencial. En general existen tres métodos para la generación de luz blanca en dispositivos de iluminación LEDs: el primero consiste en la combinación de los tres colores primarios rojo, verde, y azul (RGB), mediante LEDs individuales. La desventaja de estos sistemas es que los LEDs fabricados de InGaN (Verde a azul) y AlGaInP (rojo



a amarillo) presentan eficiencias cuánticas distintas y respuestas diferentes a la temperatura. Lo anterior necesita de un sistema de control individual de suministro de corriente para mantener la misma intensidad por LED. Esto agrega un costo extra para la fabricación de un dispositivo en la vida cotidiana y un mayor volumen. Siendo estos detalles la principal razón para su no comercialización, por otro lado son más comunes en pantallas donde los requerimientos de luz, en cuanto a eficacia luminosa, no son altos.

El segundo método, consiste en la combinación física de fósforos conversores emitiendo los colores primarios rojo, verde, azul, excitados por un LED de luz ultra violeta (UV). Este sistema ofrece mayores ventajas pues solo necesita de un sistema de control para incrementar la intensidad de iluminación. Es menos dependiente de la temperatura, sin embargo, la principal desventaja son las diferentes fases cristalinas asociadas a dichos fósforos. Es decir, el fosforo rojo reabsorbe la emisión generada por los fósforos azul y verde, dando como consecuencia una disminución en la eficacia luminosa. En la actualidad existe investigación enfocada en el desarrollo de fósforos rojos, no que presenten absorción de luz de otros componentes.

La tercera aproximación para obtener luz blanca, es la combinación de emisión de un LED azul que es recubierto con una capa de fósforo conversor de emisión amarilla, el cual que es colocado sobre el LED [9]. El LED azul InGaN (460nm), presenta mayor estabilidad térmica que los LED de la región ultravioleta, por lo que su vida útil es mayor [10]. Con este último método, se inició el desarrollo de la iluminación de estado sólido, así como la comercialización del LED azul (InGaN/AlGaIn) por *Nichia Chemical Industries*(1994) [11]. Sin embargo fue hasta 1966 que se comercializó el primer LED de luz blanca combinando el fósforo amarillo ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ) y un LED azul (InGaN) [12].

La principal desventaja del fósforo amarillo ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ), conocido comercialmente como YAG:Ce<sup>3+</sup>, es su débil emisión en la región del rojo. En este aspecto, diferentes fósforos conversores con emisión roja han sido diseñados y propuestos para compensar la débil emisión roja del fosforo comercial amarillo. Los nitruros son los fósforos con emisión roja más frecuentemente utilizados, particularmente, el fósforo  $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$  presenta una emisión centrada en 630 nm



con un desempeño cuántico mayor a 95 %. Sin embargo, el espectro de excitación es notablemente ancho, absorbiendo fuertemente de 300 a 550 nm. ejemplo de esto, es la absorción que se superpone con la emisión del fósforo verde del  $(\text{Ba, Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ , dando como consecuencia una disminución cercana al 20 % de la eficacia luminosa en un dispositivo de luz cálida [13]. Además, las condiciones de fabricación demandan un alto costo puesto que la nitrificación es generada en atmosferas controladas a presión (1MPa) y hornos de alta temperatura (1900°C). Por lo que el diseño de un fosforo rojo con baja reabsorción en la región verde y alta en la región azul es la clave para dispositivos LED con alta eficacia luminosa.

En el año de 1980, debido a las características de fuentes de iluminación y a sus variantes, la CIE (*Comission Internationale de l'Éclairage*) declaró las cualidades fotométricas que deberían de tener los LEDs respecto al espectro de sensibilidad del ojo humano; la función de eficacia luminosa  $V(\lambda)$  fue publicada en el año de 1924. Otro aspecto para determinar la calidad de una fuente de luz es el índice de reproducción de color (CRI), que es la medida de reproducción de color bajo una fuente de iluminación. El CRI está determinado por el cálculo de diferencia de colores, por lo que cuando las diferencias incrementan el CRI disminuye. Los colores base se pueden encontrar en el libro de *Munsell* y son tomados como referencia para calcular el CRI, cuando cada uno posee una misma temperatura de color correlacionada. Otra característica fundamental es la temperatura de color (CCT) y es la descripción del color respecto a un cuerpo negro. Para determinar la CCT se usa el diagrama CIE que está en escala de grados Kelvin [14, 15]. En iluminación LED, para obtener valores adecuados de CRI y alta eficacia luminosa (CRI>90, eficacia>100 lm/W) es necesario tener en cuenta la longitud de onda de excitación y el espectro de emisión del material luminiscente. Así como cambios en el espectro de emisión están relacionados directamente con la eficacia luminosa, pues se espera tener una contribución balanceada de los colores azul, verde, amarillo y rojo [16].

Existen otros factores que disminuyen la eficiencia una lámpara LED como lo son: pérdidas geométricas, pérdidas cuánticas y reabsorción de luz que disminuyen la eficacia total del sistema LED. Las perdidas geométricas son todas aquellas en donde



se pierden fotones emitidos debido a factores geométricos del encapsulante, reflector, cambio en el índice de refracción entre fósforo y medio, camino óptico, etc. Una alternativa en diseño es colocar el fósforo a cierta distancia del semiconductor (fósforos remotos). La distancia del semiconductor al fósforo y su morfología, determina la eficacia final del sistema, así como la distribución de la luz, la cual puede cambiar el ángulo del observador [17].

La calidad de la luz depende fuertemente de la distribución espacial del fosforo. El silicón es el soporte más ampliamente utilizado y este ayuda a dispersar homogéneamente el fósforo sobre la superficie del chip de excitación. No obstante cuando el silicón es expuesto a temperaturas cercanas a 150°C, este tiende a volverse amarillo debido a la degradación de grupos metiles. El silicón o resinas orgánicas aplicadas en iluminación LED con fósforo inmerso tienden a cambiar de color transparente a oscuro por lo que se dice que se han carbonizado, debido a que la luz azul o ultra violeta que no es absorbida por el fósforo es convertida en calor, como consecuencia daña el material orgánico y tiende a deteriorarse [18, 19]. El cambio de color del encapsulante tiene efectos sobre la calidad de iluminación, ya que modifica el espectro de emisión y la coordenada de color es desplazada. Lo anterior provoca una pérdida de la luz apreciada, emitida por una fuente de luz blanca [19].

Las fuentes de luz blanca LED que son activadas mediante la excitación del fósforo (YAG:Ce<sup>3+</sup>) embebido dentro de una resina, tienen un encapsulante con baja resistencia térmica. Como consecuencia, la investigación en materiales luminiscentes se ha centrado en materiales inorgánicos, los cuales poseen una mayor resistencia al calor. Ejemplo de esto son los cerámicos, vidrios cerámicos y fósforos embebidos en vidrio, los cuales presentan alta resistencia térmica y química. Las eficacias luminosas que presentaron los vidrios cerámicos de *Fujita* en el 2005 fueron de 20 lm/W, debido a la baja transparencia y eficiencia cuántica de sus materiales, provocada por la no incrustación de iones de cerio en la matriz. En el 2012 *Nien Wie* reporta una eficacia de 93 lm/W para un LED con un cerámico transparente basado en YAG:Ce<sup>3+</sup>, sin embargo



el proceso de síntesis no es el adecuado para la producción en masa, ya que se requieren de días para producir el material [17]. Las eficacias luminosas en vidrios cerámicos son menores comparadas con los fósforos embebidos en silicón, debido a su baja eficiencia cuántica. Los fósforos con alta eficiencia cuántica están presentes físicamente en forma de polvo, por lo que es necesario usar un medio donde puedan ser dispersados y dispuestos sobre el diodo emisor, que además sea resistente a la temperatura. El vidrio es candidato para solucionar el problema, como lo menciona Steven Allen (2008), él propone mezclar un fósforo comercial con un vidrio comercial *Schott SF57* en donde el índice de refracción de ambos materiales sería similar para disminuir efectos de dispersión [11, 12]. El reporte anterior sería el primer PiG (*Phosphor in glass* por sus siglas en inglés) o fósforo embebido en vidrio. En el 2013 Chen y Wang reportan 124 lm/W en un PiG, manteniendo una eficacia cuántica en el fósforo del 92% [18]. En el 2014 Daqin Che muestra una eficacia de 130 lm/W debido a que la baja temperatura de síntesis del PiG mantiene la eficacia cuántica del fósforo y el índice de refracción del fósforo coincide con el del vidrio [19].

En años recientes muchas de las investigaciones en el área de iluminación de estado sólido han sido enfocadas a la manipulación de CRI y CCT [20]. Una forma de promover un alto CRI es incrementando la proporción de luz roja que emite la fuente luz usando dos fósforos; sin embargo, tener alto índice de reproducción de color conlleva una disminución en la eficacia debido a problemas de reabsorción. La reabsorción, se da cuando el espectro de emisión de un fósforo coincide con el espectro de excitación de otro material [21]. El hecho es, que cuando se tiene como fósforo principal el YAG:Ce<sup>3+</sup> en la producción de luz blanca el máximo CRI es de apenas 80 y es necesario utilizar fósforos secundarios que contribuyan en la región del rojo como el CASN:Eu<sup>2+</sup>; además, para hacer PiGs éste presenta problemas con la temperatura y como consecuencia el Europio puede llegar a oxidarse pasando de Eu<sup>2+</sup> a Eu<sup>3+</sup>, en casos extremos el fósforo pierde sus propiedades luminiscentes [15]. Se han desarrollado diferentes composiciones vítreas en las que el punto de fusión está por debajo de los 700 °C y así poder mezclar con fósforos basados en Eu<sup>2+</sup> para obtener fuentes de luz con altos CRI [16].



En la producción de luz blanca, y en la composición de los PiG, se usan fósforos comerciales como el YAG:Ce<sup>3+</sup>. Sin embargo tanto el YAG:Ce<sup>3+</sup> como el TAG son propiedad intelectual de las corporaciones OSRAM y NICHIA [20]. Por lo que se ha buscado modificar la matriz del material, y con esto, no entrar en conflicto de intereses con las compañías. Ejemplo de esto es la modificación del granate YAG:Ce<sup>3+</sup>, donde de acuerdo a su composición química es posible sustituir y/o modificar algunos de sus componentes [21]. Una de las características que buscan tener estos nuevos materiales, es una la alta conductividad térmica, ya que, tanto en iluminación LED de alta potencia como en iluminación láser, las temperaturas de operación pueden llegar a ser elevadas [22].

## **Objetivos**

En el presente trabajo se pretende obtener materiales inorgánicos luminiscentes basados en el fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup>, utilizando como medio dispersor vidrio a base de sílice, cal y sosa (vidrio de ventana).

El objetivo principal de este trabajo de investigación es estudiar la influencia de materiales inorgánicos en la extracción de luz blanca dentro de un sistema de iluminación WLED (White LED, por sus siglas en inglés). Utilizando diferentes morfologías en la modalidad fósforo remoto, así como estudiar la calidad de la fuente WLED obtenida. Adicionalmente, se propone la creación de un fósforo amarillos, que no entre en conflicto de interés con el comercial YAG: Ce<sup>3+</sup>.

### **Objetivo general**

Síntesis, caracterización y optimización de fósforos remotos inorgánicos basados en YAG:Ce<sup>3+</sup> para el uso de iluminación LED.





## Objetivos puntuales

- Síntesis: Obtención de vidrios traslucidos basados en Oxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y Óxido de Boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) sinterizados con diferentes concentraciones de fósforo ( $\text{YAG:Ce}^{3+}$ ). Así como la obtención de diferentes morfologías específicamente para la optimización de extracción de luz.
- Caracterización: Morfología y características físicas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Propiedades foto luminiscentes: Análisis de los espectros de emisión y absorción de los sistemas obtenidos basados en diferentes concentraciones y/o morfologías.



## CAPÍTULO 2

### SISTEMAS DE FÓSFORO Y MATERIALES LUMINISCENTES PARA WLED

#### 2.1 Materiales luminiscentes para WLED

Los Materiales luminiscentes o fósforos, se encuentran aplicados en gran medida en nuestra vida diaria, algunas de sus aplicaciones son los rayos catódicos, lámparas fluorescentes, detectores, medicina, iluminación LED etc. El material líder utilizado como fósforo convertidor en LEDs de luz blanca es el  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ , esto debido a su alto desempeño cuántico (90%), dureza mecánica y estabilidad química. La configuración típica para producir luz blanca en dispositivos de estado sólido utilizando este compuesto, se requiere emplear una fuente de luz LED azul, ya que la combinación de la emisión del fósforo y la luz del LED, da como resultado la percepción visual de luz blanca. Además, el fósforo presenta mayor eficiencia en cuanto a conversión de fotones de excitación a fotones de emisión, en comparación con los fósforos que se utilizan en las fuentes de luz blanca excitada con luz ultra violeta; por ejemplo  $KMg_4(PO_4)_3:Eu^{2+}$ ,  $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ ,  $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$  [23]. El corrimiento de Stokes es menor en el  $YAG:Ce^{3+}$ , un desplazamiento mayor en el corrimiento de Stokes, correspondería a un incremento en la pérdida de conversión de energía.

Utilizando este fósforo se obtienen características ópticas relativamente aceptable ( $CRI > 70-80$ ) para iluminación. Sin embargo, este compuesto está limitado en cuanto a generar un CRI mayor a 80, debido a su carencia luminiscente en la región roja. Conforme a lo anterior se han reportado materiales que agregan la sustitución de  $Gd^{3+}$  (Gadolinio) en la estructura del  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ , pues esto promovería un desplazamiento del espectro a la región del rojo; sin embargo, esta modificación tiene un costo en la eficiencia cuántica del material especialmente a altas temperaturas, por lo que es necesario usar materiales secundarios que emitan en la región roja [24].

Los fósforos activados con el ion Europio ( $Eu^{2+}$ ) lideran el segundo lugar en cuanto uso dentro aplicaciones LED, tal es el caso de la familia de fósforos  $MSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$  ( $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ), en donde sus emisiones cubren varios rangos espectrales, que van desde 498 nm para el  $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$  hasta 560 nm para el  $CaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ , con una



eficiencia cuántica del 85%, en la región verde tenemos al compuesto  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  y para el rojo tenemos al fósforo  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_3:\text{Eu}^{2+}$  emisión centrada en 650 nm con una eficiencia cuántica del 85 % al menos a temperaturas por debajo de los 200 °C. Los fósforos que presentan emisión centrada en el rojo y naranja pueden servir para ser combinados con el fósforo amarillo  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  y obtener incrementos en CRI [24].

### 2.1.1 Propiedades estructurales del $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

En 1967 Blasse y Brill dieron a conocer el primer reporte del granate  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  en tubos de rayos catódicos. El material mostró tener fuerte absorción en la región ultravioleta y azul con un pico de emisión centrada en 550 nm y un tiempo de decaimiento de 70 a 80 ns, estas características lo hicieron candidato para ser usado en televisores de color; sin embargo, fue hasta el desarrollo del LED azul (1996) que se enfocaron en la producción de luz blanca para iluminación LED. El granate fue patentado por la compañía *Nichia*, por lo que solo ellos pueden utilizar el compuesto en combinación con un LED InGaN en la producción de luz blanca [27].

Entendiendo la estructura del granate, sería posible modificar su composición para ser utilizado y no entrar en conflictos de interés. La estructura general del granate es la siguiente  $\{\text{A}\}_3[\text{B}]_2(\text{C})_3\text{O}_{12}$  en donde A, B y C son cationes en diferentes simetrías. Los sitios en la fórmula se indican de la siguiente manera: {} para sitios dodecaedros, [] para sitios octaédricos y () para sitios tetraédricos. El catión más grande, A, está rodeado por 8 el B está rodeado por 6 y el C por 4, iones de oxígeno respectivamente.

Los sitios en la red cristalina solo pueden ocupar cationes con radios iónicos específicos, por lo que solo algunos elementos podrán localizarse en el sitio. Para el dodecaedro el radio iónico va de 0.0830 – 0.1290 nm, para el octaédrico va de 0.0530 – 0.0958 nm y para el tetraédrico va de 0.0279 – 0.0590 nm. Por lo que hay muchas composiciones que se pueden representar dado el granate  $\{\text{A}\}_3[\text{B}]_2(\text{C})_3\text{O}_{12}$  [28].

Los centros luminiscentes usados en iluminación son conocidos como tierras raras o lantánidos en donde la valencia más estable es 3+ y la configuración electrónica es  $4f^n5s^25p^6$ , en donde n es el número de electrones en la capa 4f y puede variar de 0 a 14 en donde 0 es completamente vacía y 14 es llena. Los efectos luminiscentes en el



caso del  $\text{Ce}^{3+}$ , son dados debido a que su estado  $4f$  está en  $4f^1$  y resulta de la transición del estado  $5d^1$  a su estado base. El estado  $4f^1$  está dividido en subniveles el  $^2F_{5/2}$  y el  $^2F_{7/2}$ , mientras que el estado  $5d^1$  puede estar dividido de dos a cinco niveles, esto depende del campo cristalino [29]. El radio iónico del catión donde se inserta el  $\text{Ce}^{3+}$ , afecta el campo cristalino, por ejemplo: un radio iónico pequeño  $\text{Ca}^{2+}$  afectará más el desdoblamiento del nivel  $5d$  que un radio grande  $\text{Ba}^{2+}$ . Los cambios en el radio iónico se manifiestan espectroscópicamente en el espectro de emisión y de excitación. Se dice que la nube de electrones es contraída o expandida (*nephelauxetic effect*) [30]. Modificando los cationes A, B y C la emisión del estado  $5d-4f$  será diferente, por ejemplo el fósforo  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  emite en la región verde (505 nm) en donde los iones de Cerio remplazan la posición del Calcio, el  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  en la región amarilla (545 nm) y en la región roja (615 nm)  $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$  [5, 6].

Tomando en cuenta solo la variación del sitio dodecaedro dentro del granate  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ , en donde Ln es el catión con radio iónico de 0.0830 a 0.1290 nm, la emisión puede ser sintonizada en diferentes regiones. Usando  $\text{Y}^{3+}$  con radio iónico 0.102 nm la emisión esta situada alrededor de 532 nm mientras que sí el sitio está ocupado por  $\text{Gd}^{3+}$  la emisión es recorrida al rojo 568 nm [33]. La información anterior podría ayudar a modificar la estructura del granate y encontrar un compuesto modificado, que no entrara en conflicto de interés o de patente, por otro lado existen otros efectos que debemos tomar en cuenta para obtener un material luminiscente eficaz en la producción de luz.

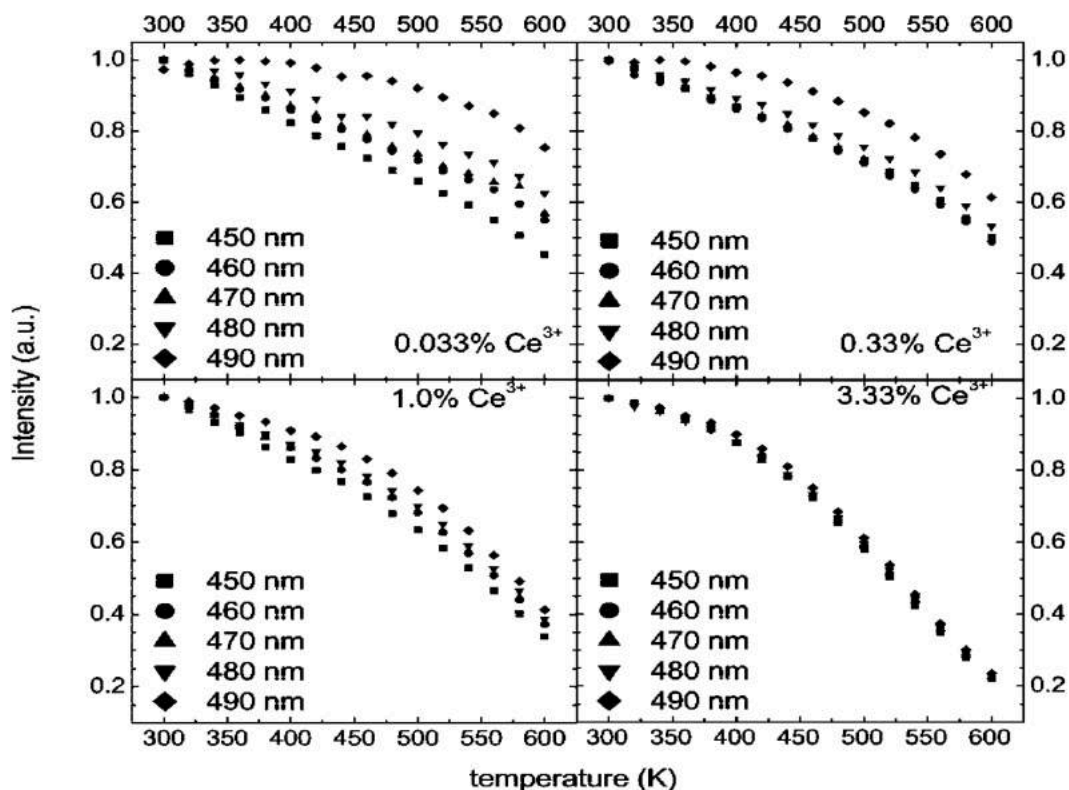


Figura 1. Intensidad contra temperatura para diferentes concentraciones de Cerio, en un granate de YAG:Ce<sup>3+</sup>, 0.033%, 0.33%, 1% y 3.33% excitados con diferente longitud de onda [34].

Uno de los efectos más perjudiciales que deterioran la luminiscencia de los fósforos conversores es la temperatura. Es decir, la intensidad de emisión disminuye conforme la temperatura incrementa. La disminución depende de la composición vítrea del fosforo, del soporte del fósforo y del lantánido bajo estudio. En LEDs de alta potencia, dichos fósforos son expuestos a temperaturas cercanas a 150 °C y resultan en la disminución de eficacia luminosa y cambios en la coordenada de color. En base a estos antecedentes se busca diseñar materiales con reducida inhibición térmica (*thermal quenching*). En el caso particular del fósforo Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> se han buscado diferentes aproximaciones para reducir el efecto de la temperatura. Un caso particular es el reportado, donde se observa que conforme se incrementa la concentración de tierra rara, la inhibición térmica es más significativo ver Figura 1. Por lo anterior es importante trabajar con bajas concentraciones (menos de 1% mol) de Ce<sup>3+</sup>, tomando en cuenta



que en la luminaria LED y en sistemas de iluminación por láser se llega a temperaturas elevadas [34]

### 2.1.2 Propiedades luminiscentes del $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$

El proceso de luminiscencia ocurre por la absorción de energía por parte de un ion activador y consecuentemente se produce la emisión de un fotón, en donde el electrón regresa al estado base. La eficiencia del fósforo dependerá de la cantidad de procesos radiativos o no radiativos, puesto que, cuando existen procesos no radiativos la energía es liberada en forma de calor y/o vibraciones a la red cristalina, por lo que, la energía total implementada en procesos radiativos (producción de fotones) será menor. El modelo clásico utilizado para describir la luminiscencia sugiere que el ion luminiscente está aislado y no tiene interacción con el medio. El estado fundamental y el excitado se modelan como potenciales en forma de curva y se propone que estos no interactúan con el medio, por lo tanto, se estipula que el sistema está en una sola dimensión. La distribución espacial en la órbita del electrón en el estado base, es diferente respecto a la órbita en el estado excitado, este hecho origina que la energía de absorción sea mayor que la energía de emisión, dando origen al corrimiento de Stokes.

En la Figura 2, la absorción (línea A-B) y emisión (línea C-D), representan el principio de absorción y emisión por parte un ion luminiscente. Mientras que los procesos no radiativos van del punto D al estado base. La activación térmica está determinada del punto C al punto E y se produce otro posible proceso no radiativo del punto E al estado base. Por otro lado, las curvas de potencial se repelen una de otra creando una brecha de energía ( gap) [25].

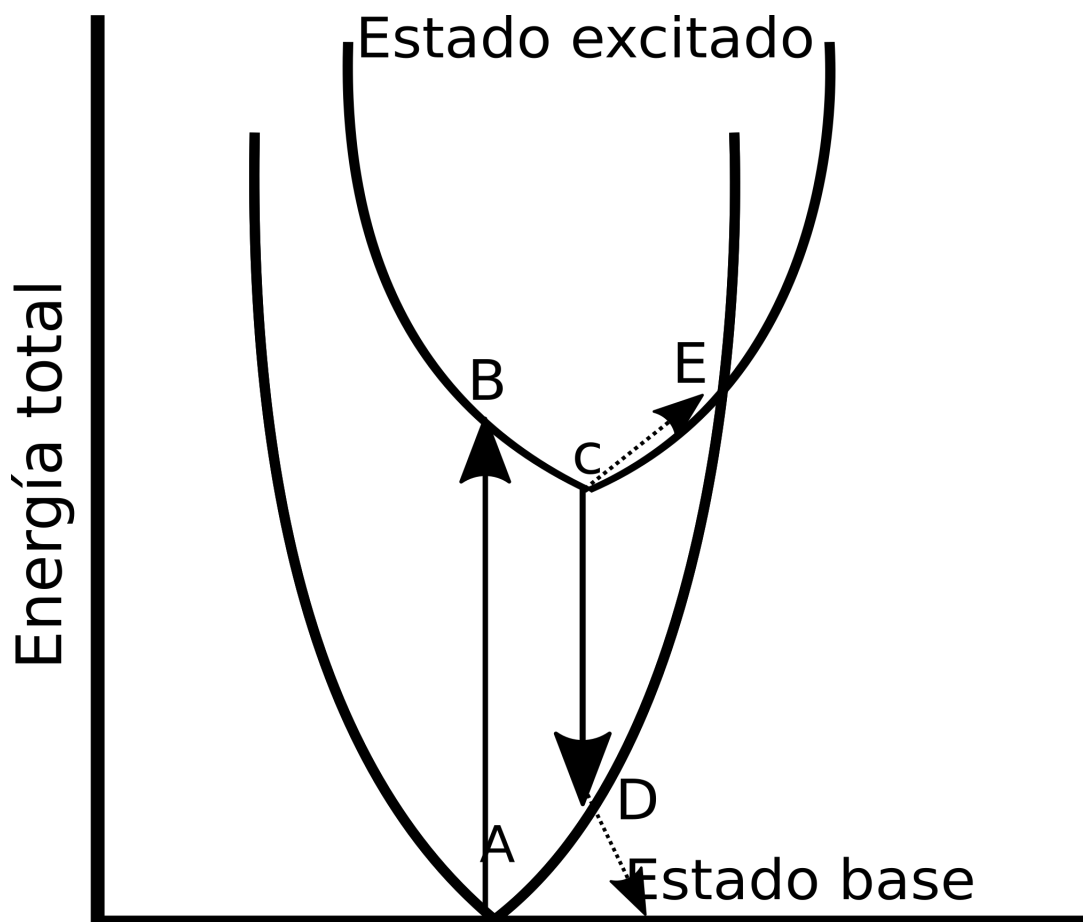


Figura 2. Diagrama de niveles de energía y transiciones electrónicas por absorción y emisión de fotones.

El mecanismo para producir luz blanca poli cromática utilizando un material luminiscente y un LED azul monocromático, es mediante la combinación de los colores azul (LED) y amarillo (fósforo). La radiación del LED excitará a los electrones externos de la capa de valencia del fósforo, impulsándolos a estados excitados. Lo anterior promoverá tanto procesos radiativos como no radiativos, por lo que parte de la radiación del LED azul será utilizada para excitar el fósforo, y la otra parte se combinará con la emisión del mismo. Las fuentes comerciales funcionan con la excitación del  $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ , con un CRI de 70 y un CCT de 5400 K aproximadamente. La Figura 3 muestra el espectro típico de un WLED comercial [26]. En donde la curva azul representa la emisión del LED, y la curva amarilla la emisión del  $YAG:Ce^{3+}$ .

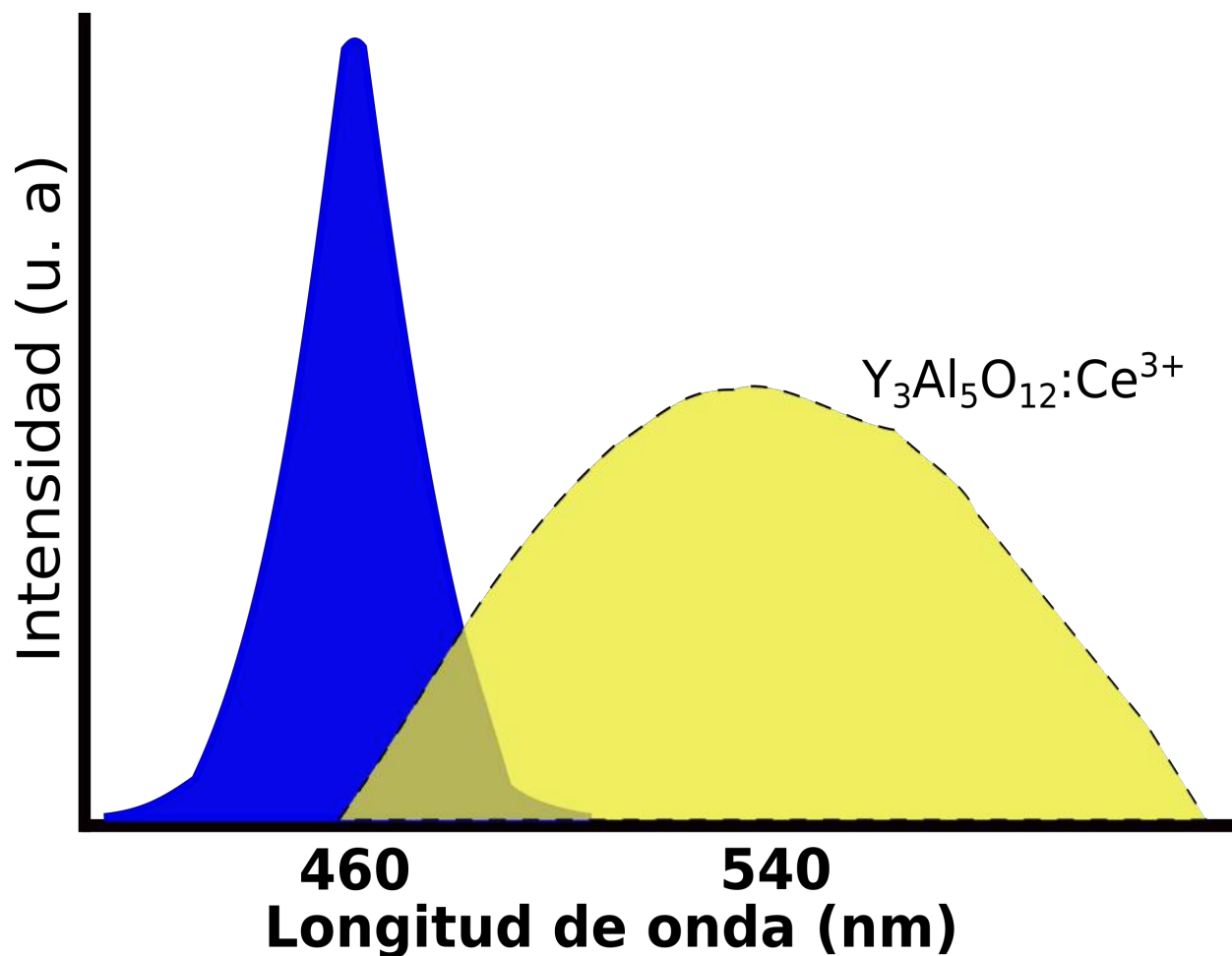


Figura 3. Espectros que conforman la emisión de luz en un LED de luz blanca.  
En donde la curva azul corresponde al LED azul y la amarilla al fósforo.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de energías típica para un ion de  $Ce^{3+}$  en el granate YAG, de acuerdo al espectro de excitación se localizan dos bandas en donde el material puede absorber energía, una banda en 340 nm y otra 460 nm, una emisión centrada en 540 nm correspondiendo a la transición del nivel 5d a niveles inferiores de la capa 4f. El pico de emisión dependerá del desdoblamiento en la capa 5d, este hecho está relacionado a modificaciones en la red cristalina, por lo que un cambio en la red, afectaría directamente la emisión del compuesto.



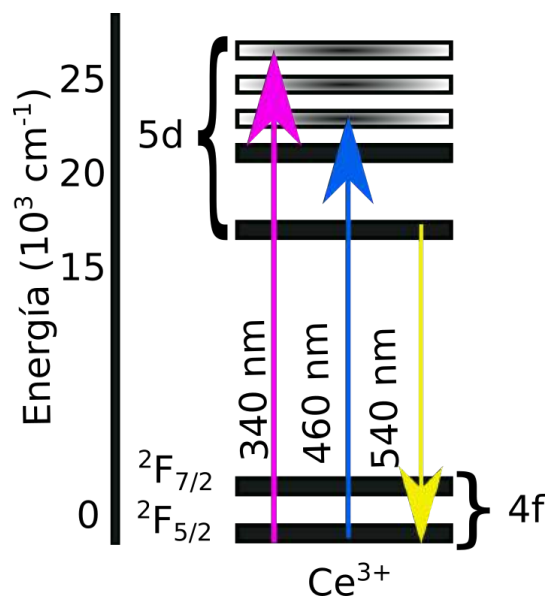


Figura 4. Diagrama de energías para un ion de Cerio.

## 2.2 Vidrio cerámico

El fósforo comercial amarillo,  $\text{YAG:Ce}^{3+}$ , presenta una alta eficacia cuántica (alrededor del 98%). Sin embargo, físicamente el fósforo está presente como polvo, lo anterior implica la necesidad de tener un medio orgánico para poder dispersar el fósforo y así pueda ser colocado sobre el LED. Por otro lado, los medios orgánicos limitan la vida útil del sistema, y es por esto que fabricar un material luminiscente en bulto, que pueda competir con el polvo es de suma importancia. El vidrio cerámico presenta en su estructura un arreglo periódico desordenado, con características similares a las de un vidrio y con alta cristalinidad similar a un cerámico. Fujita y Tanabe presentan el primer vidrio cerámico transparente basado en  $\text{YAG:Ce}^{3+}$ ; sin embargo, las eficacias luminosas resultan ser bajas (80 lm/W), debido a la no incrustación de iones de Cerio dentro de la matriz, pero obtienen conductividades térmicas altas (2.18 W/m/K), en comparación comparada resinas orgánicas empleadas en iluminación LED (0.19 W/m/K). Como consecuencia se pueden utilizar vidrios cerámicos en iluminación LED de alta potencia debido a su baja resistencia térmica, pero es necesario encontrar una alternativa con alta eficiencia cuántica si se desea aumentar la eficacia luminosa [36].



## 2.3 Micro cristal vítreo

A través del método por reacción de estado sólido se pueden obtener cristales dentro del compuesto, similar al vidrio cerámico. En la Figura 5, se muestra una comparación de los procesos fundamentales en los diferentes métodos de cristalización. El micro cristal vítreo se obtiene en un solo proceso de síntesis, los precursores son mezclados y puestos a temperaturas altas, el crecimiento de cristales se da en un solo paso a diferencia del vidrio cerámico, en donde se necesita un tratamiento térmico adicional después de formar un vidrio. En comparación con otros métodos (Mono cristal y vidrio cerámico) la solubilidad de iones dentro del material es mejor, por lo tanto la probabilidad de incrustación de estos iones en la matriz aumenta, lo anterior promovería una alta eficiencia cuántica y podría promover una alta eficacia luminosa en cuanto a la fabricación de dispositivos WLED [40].

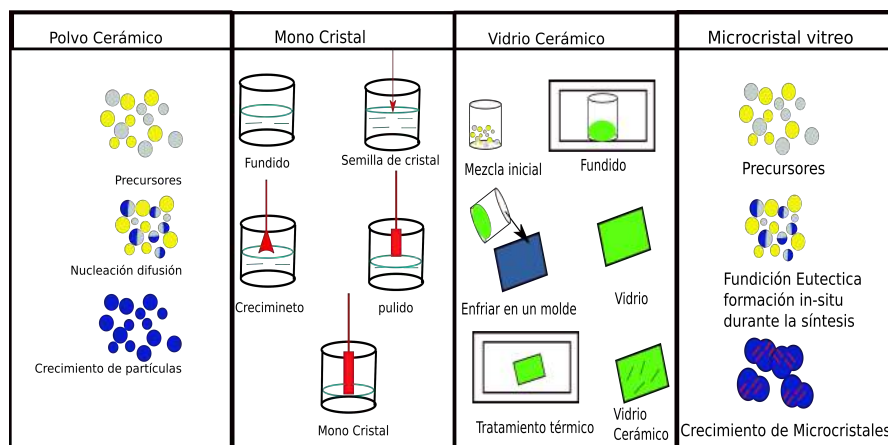


Figura 5. Comparación entre diferentes métodos de preparación o cristalización: Polvo Cerámico, Mono cristal, Vidrio cerámico y Micro cristal vítreo [40].



## 2.4 Fósforo embebido en vidrio.

Convencionalmente el fósforo está disperso dentro de una resina orgánica. La primera propuesta para utilizar un vidrio como medio dispersor, fue hecha por Steven C. Allen. Él menciona que, utilizar matrices vítreas para hospedar el material luminiscente promueve una mejor estabilidad térmica luminiscente pero con una eficacia luminosa baja; además argumenta que se debe tener índices de refracción similares entre el fósforo y el medio vítreo para disminuir la dispersión dentro del material. Steven propone utilizar fósforo comercial y vidrio Schott SF57 en donde el índice del fósforo y el vidrio son iguales [41].

El reporte anterior es el inicio del PiG (*Phosphor in glass*, por sus siglas en inglés) como fósforo conversor en iluminación LED. En investigaciones posteriores los PiG se han usado en dispositivos de iluminación LED de alta potencia debido a su resistencia a la temperatura [42].

## 2.5 Impresión de pantalla (*Screen Printing*)

Existen métodos parecidos al PiG para la disipación de calor, ejemplo de esto es el método de impresión de pantalla. El método consiste en mezclar polvo de vidrio, fósforo, solvente orgánico y adhesivo, para después ser depositado y sinterizado sobre un sustrato de vidrio. No obstante, la variación de grosor y concentraciones de fósforo pueden llegar a afectar la calidad del WLED.

Por otro lado, la mezcla necesita de un medio rígido como el que se muestra en la Figura 6, con la finalidad de evitar deformaciones. Este hecho provoca pérdidas en la extracción de luz, puesto que la luz es dispersada al pasar de un medio a otro, en este caso del sustrato a la capa fluorescente [43].

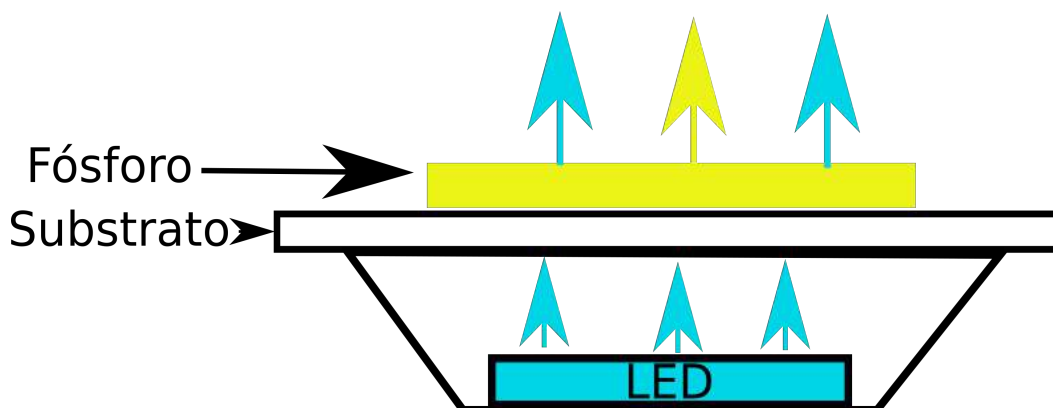


Figura 6. Diagrama de la combinación de un LED con un fosforo embebido en vidrio por el método *Screen Printing* sobre un substrato de vidrio [43].

### **CAPÍTULO 3**

#### **PRINCIPIOS DE COLORIMETRÍA Y EMPAQUETAMIENTO**

La producción de luz blanca LED poli cromática es llevada a cabo mediante la combinación de un LED azul (GaInN) y un fósforo amarillo generalmente YAG dopado con cerio ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ). Uno de los métodos que se usan para la deposición del fósforo sobre el semiconductor es el electroforético, en donde las partículas de tamaño nanométrico y micrométrico (0.5 a 10  $\mu m$ ), son depositadas sobre el semiconductor utilizando un campo eléctrico; sin embargo, el medio donde están dispersas las partículas del fósforo es orgánico y tiende a deteriorarse con la temperatura a tiempos prolongado [34, 35]. Debido a esto se han desarrollado investigaciones con la finalidad de mejorar el tipo de empaquetamiento, y así dar solución al deterioro del medio orgánico.

#### **3.1 Métodos de empaquetamiento**

#### **3.2 Conformal**

Una forma de aumentar la eficacia luminosa es mediante la tecnología de empaquetamiento, sin embargo la forma más común de hacerlo limita la extracción de luz, debido a que los fotones son absorbidos por el LED. El conformal es la técnica de empaquetamiento más común, en donde el fósforo toma la forma del chip utilizando la



técnica por deposición electroferrica, las partículas de fósforo son suspendidas en una solución y debido a la aplicación de un potencial eléctrico se genera la adhesión de las partículas al sustrato del chip [41]. El mecanismo por el cual sea colocado el fósforo sobre el semiconductor, dará al WLED las características más importantes; debido a que, el acomodo de empaquetamiento está directamente relacionado con la extracción de la luz, la temperatura de color y la uniformidad angular del color del WLED. Existen diferentes métodos para colocar el fósforo inmerso en el silicón, sobre el LED. Algunos de ellos son: el recubrimiento por centrifugación (*spin coating*), auto exposición, y la deposición electro férrica, cada uno de estos métodos están dentro del conjunto de procesos, en los que el fósforo es dependiente de la forma del semiconductor (conformal), ya que el fósforo en el silicón se adhiere al semiconductor de forma física, ya sea por la aplicación de un campo magnético o bien por la fuerza de gravedad que actúa sobre el semiconductor LED. Una de las desventajas de utilizar *spin coating* es el desperdicio de material, ya que gran parte del mismo se queda en la centrifugadora.

La deposición electro férrica por otro lado utiliza cromo en el proceso de deposición, representado un problema de contaminación para el ambiente.

### **3.3 In Cup**

El fósforo conversor en geometría de trapecio, es un método de empaquetamiento en donde la distribución de las partículas conversoras de luz se lleva a cabo de manera aleatoria sobre el chip. La distribución de partículas de fósforo no es uniforme y debido a esto las características del WLED pueden llegar a variar. Además, debido a su geometría, el CCT varía dependiendo del ángulo de observación. Una propuesta para solucionar estos inconvenientes es utilizar fósforos remotos inorgánicos basados en vidrio [42].

### **3.2 Fósforo remoto**

La forma usual de colocar el fósforo sobre el semiconductor, provoca que la luz regrese a él limitando la extracción de luz, el fósforo puede ser depositado dependiente e independiente de la forma del semiconductor, además estas configuraciones hacen al



dispositivo WLED difícilmente reproducibles en la industria, pues cada deposición contará con una concentración específica de fósforo. La Figura 7 b) y c), respectivamente, se muestran las diferentes formas en que puede ser colocado el fósforo sobre el LED.

Una alternativa a estas configuraciones involucra separar el fósforo del semiconductor. Este tipo de configuraciones tienen el nombre de fósforo remoto (Figura 7 a). En donde la modalidad remota promueve una mejor disipación de calor comparada con los WLED que contienen al fósforo físicamente más cerca, debido a que la reabsorción del fósforo pudiera promover un aumento en la temperatura del medio orgánico. Por otro lado, cuando la luz viaja de aire a fósforo remoto, el cambio en índice de refracción reduce la reflexión total interna, y como consecuencia una menor cantidad de fotones regresan al semiconductor [43].

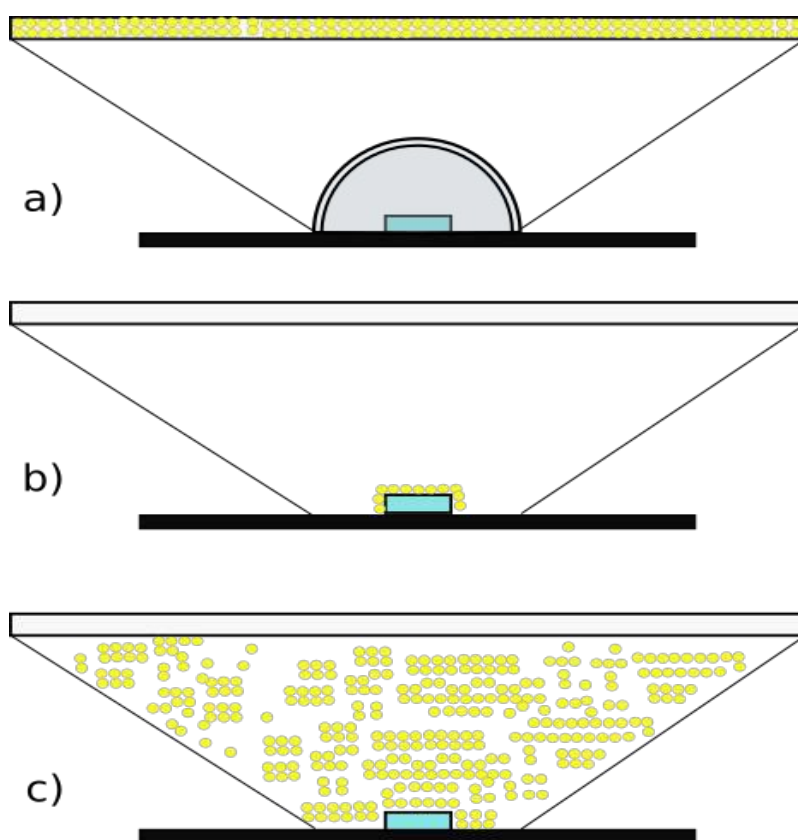


Figura 7. Esquema de diferentes distribuciones del fósforo dentro de un sistema de iluminación WLED. a) Fósforo remoto, b) Distribución dependiente de la forma. c) Distribución uniforme [43].

En los dispositivos comerciales cierta cantidad de fósforo es mezclado homogéneamente con silicón o resina epóxica y posteriormente son colocados sobre la superficie del chip azul, ya sea en cualquier configuración mencionada anteriormente para modificar las características fotométricas, como el CCT y CRI la concentración de fósforo varía con respecto al medio dispersor. Lo anterior cambia la razón de fotones azul y amarillo dentro del encapsulante, por lo tanto, la transmitancia de la mezcla promueve una mayor dispersión de fotones que regresan al semiconductor y son absorbidos por el LED. La absorción de fotones en el semiconductor conduce a un incremento en la temperatura, por lo tanto, una disminución en la eficacia luminosa y vida útil; ya que, estos fotones no serán empleados efectivamente en la conversión de luz blanca.

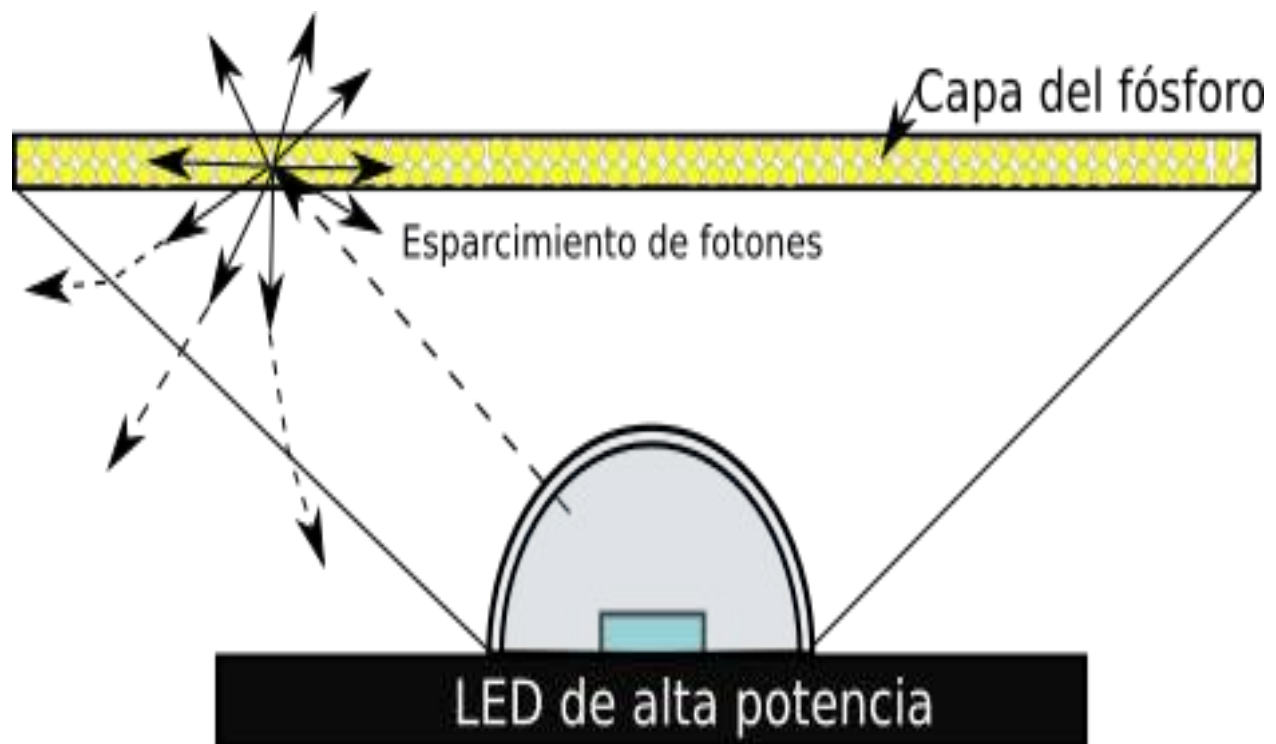


Figura 8. Esquema de configuración SPE [44].



En la configuración de fósforo remoto se ha sugerido emplear la configuración de extracción de fotones (SPE por sus siglas en inglés *Scattered Photon Extraction*) para acceder a una mejor extracción de luz y evitar que la luz regrese al diodo emisor. En la configuración SPE se ha empleado una capa de fósforo con silicón y colocado remotamente sobre el diodo emisor a cierta distancia, las mediciones a bajas corrientes muestran que la configuración SPE tiene una mayor extracción de luz comparada con el sistema comercial usual. En la Figura 8 se puede observar esquemáticamente cómo es que se implementó el sistema. En la configuración SPE se puede obtener una ventaja de al menos un 61 % comparada con la configuración usual (conformal), por lo que alejando la capa de fósforo del LED se puede acceder a un incremento en la eficacia luminosa y además prolongar la vida útil del sistema [44].

### 3.3 Colorimetría

La colorimetría es el conjunto de métodos dedicados a especificar, diferenciar y medir la apariencia de los colores.

Un color está definido por sus coordenadas X, Y, Z. Dando la posibilidad de presentar vectorialmente a los colores y utilizar las leyes del algebra lineal. Una de las características de los colores es la adición, debido a esto es posible generar ciertos colores a partir de la mezcla de otros.

Para poder determinar un color y diferenciarlo de otros, se utiliza un diagrama uniforme de colores como referencia; donde la diferencia de color, es equivalente a la distancia entre los puntos de coordenadas en el diagrama.

Existen dos diagramas bases de color, mediante los cuales se caracterizan los colores, dependiendo de lo que se desee medir. El espacio CIELAB, es usado para especificar los colores en materiales. Mientras que el CIELUV, es usado para especificar los colores de una fuente de luz. Ambos espacios son derivados del espacio maestro CIE 1931 XYZ [45].





### 3.3.1 Temperatura de color

Las fuentes de luz blanca toman como referencia la luz del día. Sin embargo, la luz del día varía a través del transcurso del mismo, este fenómeno está relacionado con el comportamiento de un cuerpo negro.

El cuerpo negro es una fuente de luz teórica, su espectro de emisión depende del tipo de radiación que incide sobre ella, por lo cual, su color solo dependerá de la temperatura. Todas las fuentes de luz tienen una temperatura de color correlacionada (CCT) al cuerpo negro, expresada en grados Kelvin. Dependiendo de la temperatura de color, la fuente de luz puede ser: cálida ( $\leq 3, 300$  K), neutral ( $3, 300$  K  $\leq T \leq 5, 300$  K) o fría ( $> 5, 300$  K).

Por ejemplo, una lámpara incandescente emite luz blanca cálida, con una temperatura de color de 2 500 K; mientras que la luz del sol por la mañana tiene un CCT de 5 000 K, que es una luz fría. Existen algunas fuentes de luz que pueden producir distintas temperaturas de color, como las lámparas fluorescentes que pueden emitir luz cálida (3000 K) y luz fría (5300 K) [45].

### 3.3.2 Cantidades fotométricas

El ojo humano es sensible a un rango específico de radiación que va de 360 a 830 nm y tiene un pico máximo de sensibilidad alrededor de 555 nm. Sin embargo, para iluminación longitudes de onda por debajo de 400 nm es despreciable y se toma en cuenta un rango de 400 a 700 nm. La CIE normalizó la eficiencia luminosa a partir de estos parámetros, tomando en cuenta la función sensibilidad visual  $V(\lambda)$ , esta función hace posible convertir el flujo de la radiación ( $\phi$ ), expresada en  $W \cdot nm^{-1}$ , a flujo luminoso  $\phi_v$  (lm).

$$\phi_v = 683 \int_{360nm}^{830nm} \phi(\lambda)V(\lambda)d\lambda \quad (1)$$



Mediante el flujo luminoso se pueden definir la intensidad luminosa, la luminancia y la iluminancia. La intensidad luminosa, ( $I$ ), en una dirección dada se define como el flujo emitido por una superficie sobre ángulo sólido (Estereorradián). La unidad común empleada es la candela (cd). La luminancia,  $L$ , de una superficie está definida como la cantidad de flujo luminoso por ángulo sólido o estereorradián por unidad de área ( $\text{cd m}^{-2}$ ). Por otro lado, la iluminancia,  $E$ , está dado por la cantidad de flujo luminoso incidente sobre unidad de área ( $\text{lux} = \text{lm/m}^2$ ).

El flujo luminoso se utiliza para determinar la eficiencia de un sistema de iluminación, ya que, la razón entre lúmenes y potencia consumida, da como resultado la eficacia luminosa (2), en donde  $P_e$  es la potencia requerida por el LED,  $V * I$ , voltaje por corriente de operación [45].

$$\eta_v = \frac{\phi_v}{P_e} \quad (2)$$

### 3.3.3 Índice de reproducción de color (CRI).

Es la propiedad de la fuente de luz para reproducir los colores reales o naturales de los objetos. El CRI es calculado usando como referencia ocho muestras en el espacio de color del CIE 1995 (Reporte No. 13.3-1995), cuando se ilumina con una fuente de luz (Boyce 2003). El espacio de colores CIE 1995 es usado porque las distancias entre los colores son perceptualmente iguales.

Los colores base se pueden encontrar en el libro de Munsell. Ocho colores base son usados para determinar el CRI. El cálculo se realiza comparando los colores reproducidos por una fuente de referencia con los reproducidos por la fuente prueba. En donde la fuente de luz de prueba necesita tener la misma temperatura de color que la fuente de luz de referencia.

El cuerpo negro es una fuente de referencia para determinar el CRI de fuentes por debajo de los 5 000 K. Para una fuente de iluminación un CRI muy bueno es mayor o igual que 90, uno bueno está por arriba de los 80 y una fuente pobre es caracterizada por CRI menores a 60 [CIE 95] [45].



## **CAPÍTULO 4**

### **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

En el siguiente capítulo se abordara la fabricación del soda lime con el objetivo de ser utilizado como recubrimiento de un fósforo, el cual es el principal mecanismo en la producción de luz blanca mediante la excitación de un LED de color azul.

#### **4.1 Fabricación de vidrio basado en sílice, cal y sosa (soda lime)**

El vidrio de basado en sílice, cal y sosa también llamado soda lime es uno de los vidrios más utilizados en la industria, en la fabricación de ventanas, botellas, pantallas, contenedores, etc. Este material se caracteriza por ser un vidrio resistente y maleable, por lo que, a pesar del tiempo y condiciones mantiene sus propiedades, lo que implica que puede ser reciclado y reutilizado. Su producción es relativamente económica, debido a que su componente principal es uno de los compuestos más comunes en la tierra, el óxido de silicio.

La composición química del vidrio de ventana es la siguiente: 15.5 % de Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 10.7 % de Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y 73.8 % de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), en porcentaje molar respectivamente; cada uno con una pureza del 99.99 %.

Para su elaboración, los compuestos fueron pesados en una báscula analítica digital y mezclados homogéneamente dentro de un vaso de precipitado. Posteriormente la mezcla precursora fue depositada dentro de un crisol de alúmina, y calentada dentro de un horno eléctrico (SENTRO TECH GRUP) a una temperatura de 1450 °C durante una hora, para fundir los materiales precursores del vidrio. La mezcla fundida se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez solidificada la mezcla, ésta es triturada y molida en un molino de bolas a 30 revoluciones por minuto durante 10 minutos, con la finalidad de obtener el vidrio en polvo. Este polvo de vidrio resultante de la molienda, servirá para contener el fósforo y formar el PiG.

## 4.2 Sinterizado de un PiG a base de vidrio de ventana

Se fabricaron pastillas con polvo de vidrio y fósforo con el objetivo de estudiar sus cualidades fotométricas y determinar si es posible obtener una mejor extracción de luz. Cada pastilla fue formada con un 98% de vidrio de ventana y un 2% del fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup> (HTY550 *PhosphorTech Cor*). Las pastillas fueron compactadas en una prensa hidráulica, a una presión de 5 MPa. En la Figura 9 se ejemplifica el proceso de formación de las pastillas para PiGs, obtenida de la prensa.

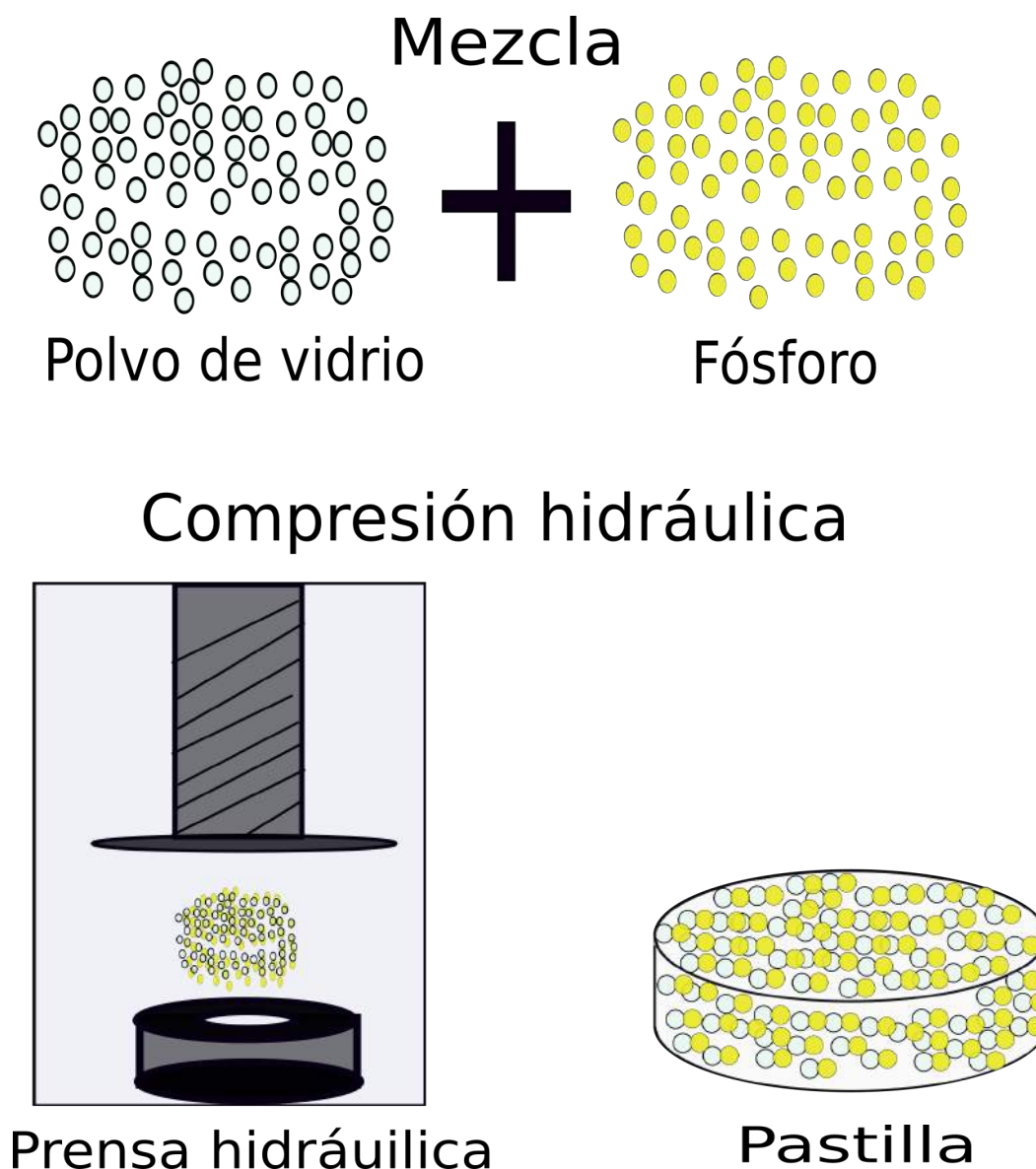


Figura 9. Síntesis de pastilla para PiG.



La pastilla fue sinterizada de acuerdo a la rampa de temperatura de la Figura 10, en donde el proceso inicial es colocar la pastilla dentro de un horno KSL-1200X MTI CORPORATION, posteriormente la rampa indica al horno que eleve la temperatura ambiente a 600°C a una razón de 30°C por minuto (20 min) y que se estabilice en 600°C por 30 min, después subirá a 1020°C a una razón de 30°C por minuto y se quedará 15 minutos. El proceso final tiene una duración de 80 min. Al final del proceso, el PiG se sacará del horno para dejarlo enfriar a una temperatura ambiente, alrededor de 10 min sobre un material aislante.

La Figura 11 b), muestra físicamente como es que el fósforo queda embebido dentro del vidrio, derivado de la temperatura de sinterizado, esto con el fin de lograr un material con alta cohesión.

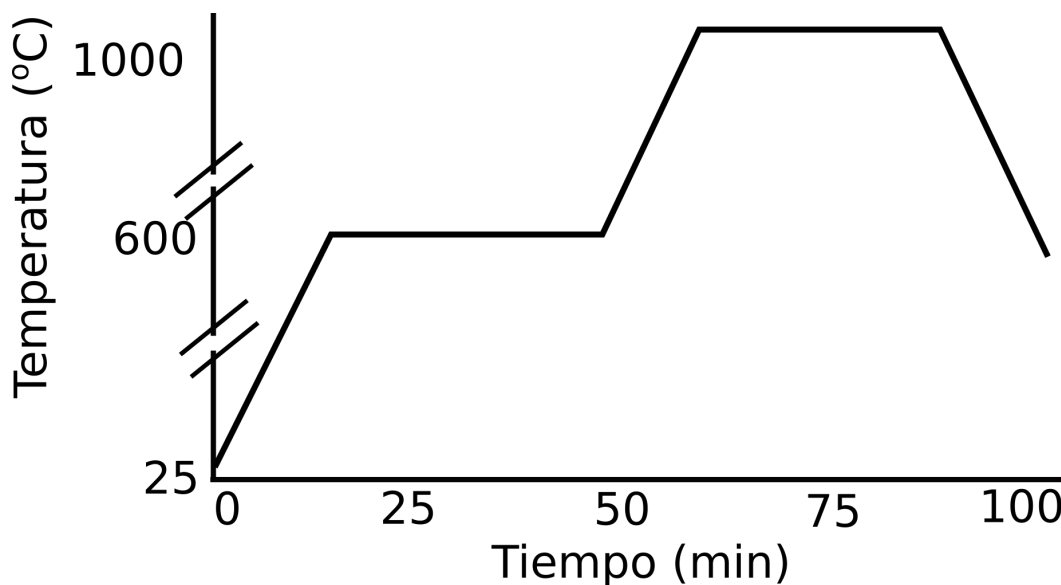


Figura 10. Rampa de temperatura para el sinterizado de PiG, con un proceso final de 80 min de duración.

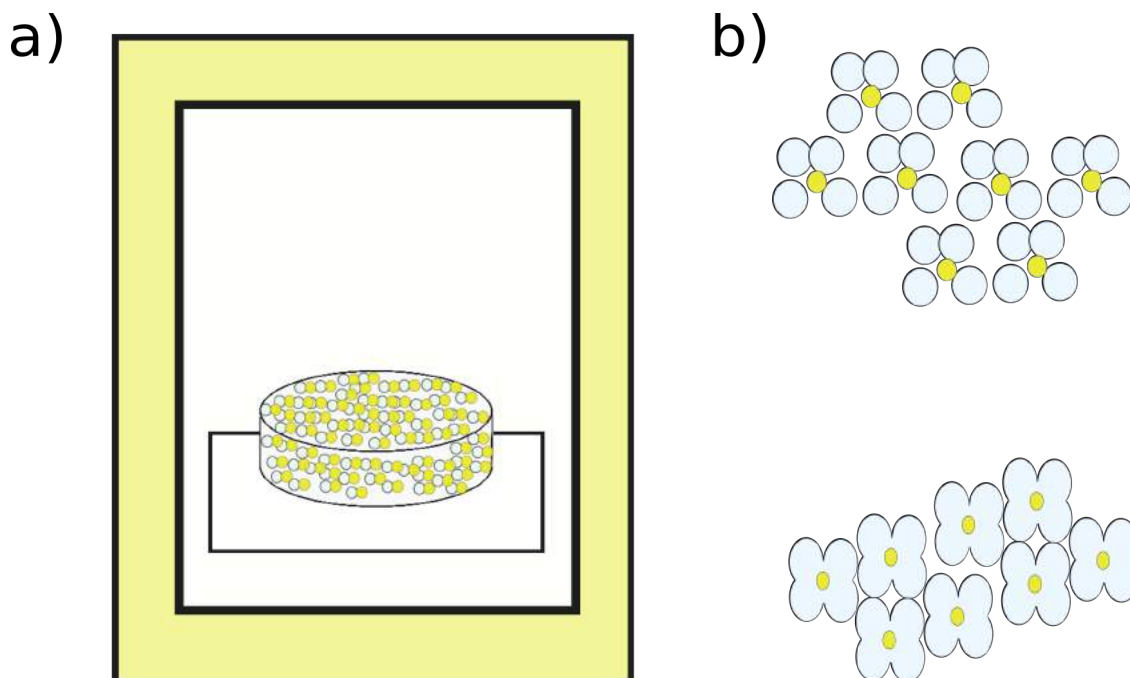


Figura 11. a) Sinterizado de pastilla. b) Difusión de vidrio sobre fósforo.

Al final del sinterizado la pastilla toma forma Semi esférica como la que se muestra en el inciso a) de la Figura 14. Cuando la temperatura de sinterizado es la adecuada la pastilla tenderá a comportarse como un líquido, debido a que el vidrio está próximo a fundirse y la tensión superficial de la pastilla determinará la forma final del PiG. Lo anterior permite formar un domo como el que se muestra en el inciso c) de la Figura 14, el cual fue fabricado en el taller óptico del Centro de Investigaciones en Óptica, utilizando una copa de diamante como la que se muestra en la Figura 12. La morfología cóncava fue fabricada utilizando la copa en un torno especial, el cual posee un eje que gira la muestra y la presiona sobre está para así devastar la superficie del PiG, ver **Figura 13**.



Figura 12. Copa con borde de diamante.



Figura 13. Torno con zoom en zona de maquilado.



La morfología b) de la Figura 14 fue fabricada en una cortadora con un disco de diamante, el PiG fue rebanado transversalmente para eliminar la parte superior semi esférica. Las muestras anteriores fueron pulidas y se mantuvieron a espesores similares con el fin de hacer una comparación.

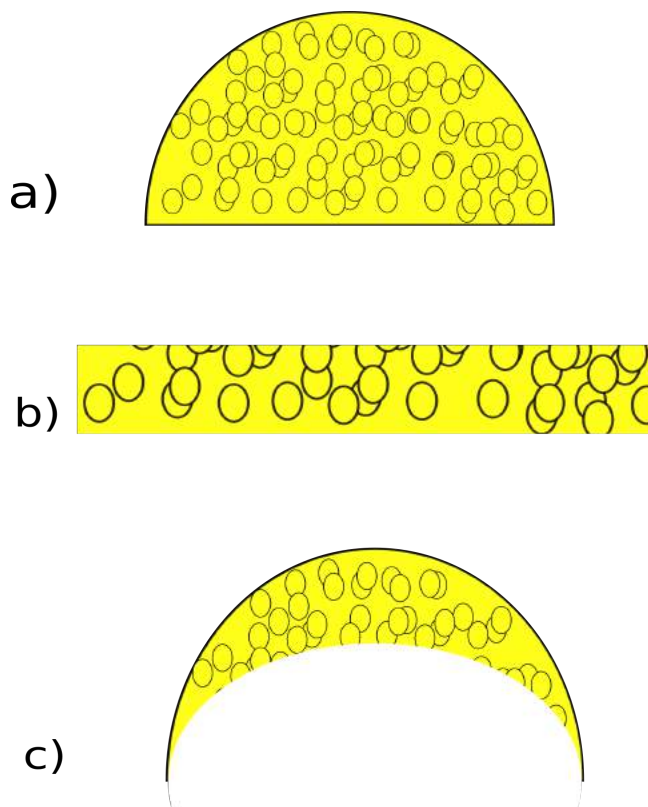


Figura 14. a) Pastilla después de sinterizado, b) Pastilla cortada en forma cilíndrica, c) Domo fabricado en base a la pastilla después del sinterizado.

En la Figura 15, se observa el arreglo de los WLEDs. Las muestras fueron colocadas sobre una base similar, con espesores, diámetros y distancias al LED iguales. Además, las bases fueron pintadas de color blanco, para evitar la absorción de luz del WLED, evitando pérdidas en la eficacia luminosa.



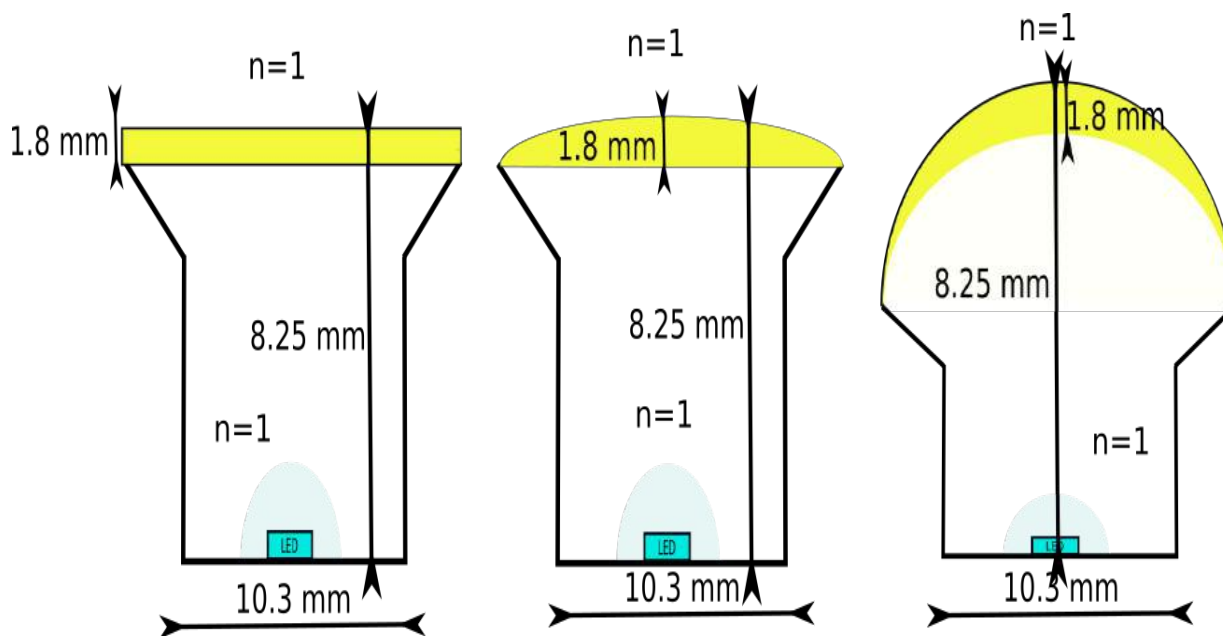


Figura 15. Diferentes morfologías de fósforos remotos basados en PIG.

El vidrio de ventana resultó ser uno de los vidrios más resistentes que se probaron para la modificación de la geometría. Otros vidrios como los boro silicatos, basados precisamente en Boro, presentaron menor resistencia mecánica; puesto que, al aplicar esfuerzo sobre estos vidrios, se fracturaban y resultaba complicado modificar su morfología.

### 4.3 Fabricación de vidrio de ventana con Boro

Existen diferentes métodos físicos y químicos para la fabricación de fósforo micro cristalino. Entre los principales métodos químicos se encuentran el sol-gel, coprecipitación y combustión. La ventaja de estos métodos es el tamaño de partícula que se puede llegar a obtener, ya que es posible controlar la medida de la partícula llegando hasta escalas nanométricas; por otro lado, requieren una serie de pasos muy largos en cuanto a tiempo, llegando a demorar días en la producción de cantidades pequeñas de fósforo; razón por la cual, estos métodos resultan poco eficientes para la producción de cantidades significativas de fósforo. Para la producción de fósforos mediante procesos físicos, el método más destacado es el de reacción de estado sólido



(SSR por sus siglas en inglés *Solid State Reaction*). Una reacción de estado sólido, es un proceso en el cual dos compuestos sólidos reaccionan por contacto superficial; sin embargo para llevar a cabo este proceso es necesario incrementar la temperatura para que reaccionen los compuestos. El método es rápido y económico; sin embargo para obtener una fase determinada y además, tiempos y temperatura exacta se vuelve complicado, ya que cualquier modificación altera la estructura del material.

Debido a su bajo costo y la factibilidad de producción en masa, el método de fabricación que se utilizó en la síntesis del material activo, fue la reacción de estado sólido (SSR).

Los compuestos primarios en la formación del YAG:Ce<sup>3+</sup>, son los siguientes: óxido de itria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de Cerio (CeO<sub>2</sub>) y óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sin embargo, la composición anterior es típica de un cerámico cristalino, que difícilmente se formaría a temperaturas bajas (<1600 °C). Modificando la estructura del granate con componentes vítreos, podría promover la baja de temperatura en la síntesis; sin embargo, la composición y estructura se vería modificada. Por otro lado cabe destacar que la composición anterior está patentada por la corporación Nichia, por lo cual, buscar alternativas que no entren en conflicto de interés, es de suma importancia para el desarrollo tecnológico en iluminación LED.

En la formación de fósforo micro cristalino vítreo (MC) los componentes vítreos pudieran promover una disminución al punto de fusión, debido a sus bajos puntos de fusión. El ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) promueve una disminución en el punto de fundición del material en donde esté presente. En este trabajo de investigación, se utilizaron concentraciones relativamente bajas de Óxido de cerio (0.04, 0.06 y 0.08 %), para promover el ahorro en cuanto a tierras raras utilizadas en la producción, y además garantizar un producto eficiente.

#### **4.4 Sinterizado de PiG a base de vidrio con boro.**

Se fabricaron pastillas de un gramo a base de polvo de vidrio con boro y una concentración de fósforo fija de 10% de YAG:Ce<sup>3+</sup>, para todas las muestras. Las



pastillas fueron formadas en una prensa hidráulica de tal manera que se formara una pastilla rígida. Se sinterizaron dentro de un horno con diferentes tratamientos térmicos para cada PiG, se elevó la temperatura de ambiente a 700 °C a una razón de 25 grados por minuto, y a los 700 °C se realizó un tratamiento térmico que duro de 10 a 65 min. La variación térmica fue para 4 PiGs con 10, 20, 30 y 65 min de tratamiento térmico. Las pastillas fueron rebajadas a un espesor de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  y pulidas por ambas caras. El producto final fue colocado en la modalidad de fósforo remoto en un LED azul de 2 mm como el que se muestra en la Figura 16.

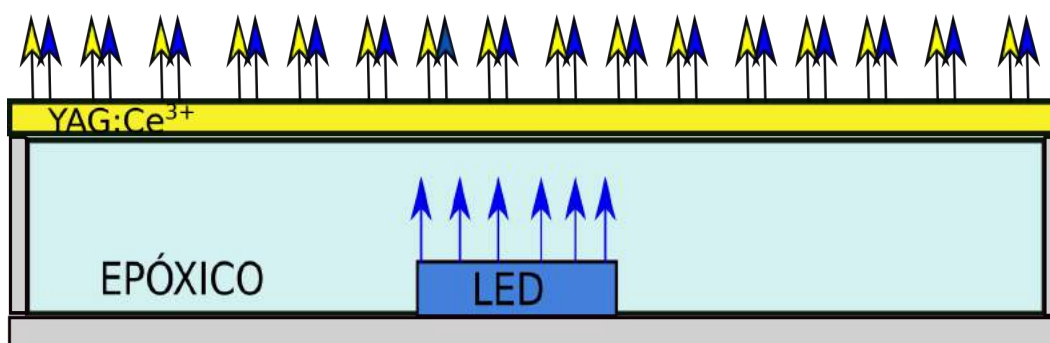


Figura 16. WLED en donde el fósforo conversor es un PiG.

#### 4.5 Fabricación de fósforo micro cristalino vítreo para WLED

El método de fabricación utilizado en la síntesis del material activo fue por reacción de estado sólido (SSR por sus siglas en ingles *Solid State Reaction*) debido a su bajo costo y la factibilidad de producción en masa.

Los diferentes métodos de fabricación que se utilizan en la síntesis de fósforos pueden llevarse a cabo mediante procesos químicos y físicos.

En la parte de síntesis química se encuentra el sol-gel, co-precipitación y combustión. Una de las ventajas de los métodos químicos es el tamaño de partícula, ya que se pueden obtener tamaños nanométricos y se puede controlar el tamaño de partícula; por otro lado los métodos químicos presentan una serie de pasos y pueden llegar a demorar incluso días en la producción de cantidades pequeñas de fósforo.



En la producción de fósforos por procesos físicos se encuentra el método por reacción de estado sólido, el cual es rápido y económico; sin embargo para obtener una fase determinada y además, tiempos y temperatura exacta se vuelve complicado, ya que cualquier modificación altera la estructura del material; otra desventaja es la baja tensión superficial del material en comparación con métodos químicos, por lo que la intensidad luminiscente del material en bulto obtenida por SSR se ve disminuida al pulverizar el material.

Los compuestos primarios en la formación del YAG:Ce<sup>3+</sup>, son los siguientes: óxido de itria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de Cerio (CeO<sub>2</sub>) y óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sin embargo, la composición anterior es típica de un cerámico cristalino, que difícilmente se formaría a temperaturas bajas (<1600°C). Modificando la estructura del granate con componentes vítreos, podría promover la baja de temperatura en la síntesis; sin embargo, la composición y estructura se vería modificada. Por otro lado cabe destacar que la composición anterior esta patentada por la corporación Nichia, por lo cual, buscar alternativas que no entren en conflicto de interés, es de suma importancia para el desarrollo tecnológico en iluminación LED.

En la formación de fósforo micro cristalino vítreo (MC) los componentes vítreos pudieran promover una disminución al punto de fusión, debido a sus bajo puntos de fusión. El ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) promueve una disminución en el punto de fundición del material en donde esté presente. En este trabajo de investigación, se utilizaron concentraciones relativamente bajas de Óxido de cerio (0.04, 0.06 y 0.08 %), para promover el ahorro en cuanto a tierras raras utilizadas en la producción, y además garantizar un producto eficiente.

#### **4.6 Caracterización fotométrica del WLED mediante una esfera integradora**

Las magnitudes fotométricas, flujo luminoso, CCT y CRI, del WLED fueron adquiridas utilizando una esfera integradora (*Labsphere*) de un metro de diámetro, operado con el software ilumina Plus 2100, alimentada con una fuente de voltaje OL83A a 20 mA y en geometría 4Pi de medición.



Una esfera integradora es un componente de medición que consiste en una cavidad esférica y su interior posee una capa de pintura altamente reflectora, los rayos incidentes sobre el interior son esparcidos por múltiples reflexiones y distribuidos de igual manera en cualquier punto de la esfera. En Figura 17 se muestra el modelo de la esfera integradora utilizada.



Figura 17. Esfera integradora de la marca *Labsphere*.

Debido a las características reflectoras de la esfera, el flujo total (Im) puede ser obtenido sin que dependa del ángulo de medición, así como las propiedades fundamentales de fuentes de iluminación; Siempre y cuando se mida en geometría  $4\pi$ .

#### **4.7 Imágenes con Microscopio Electrónico de barrido (SEM).**

Con el fin de estudiar los defectos superficiales del PiG, se tomaron imágenes con un Microscopio Electrónico de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM por sus siglas en inglés) JOEL JSM-7800F. Este tipo de técnica nos permite obtener imágenes de la morfología y estructura de los materiales, con buena resolución. Este método utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, las lentes son sustituidas por electroimanes, y las muestras se depositan sobre un conductor para



obtener mejor respuesta por parte del material. El SEM posee una gran profundidad por lo que se pueden seleccionar partes específicas del material.

Los electrones que son acelerados en el SEM tienen una alta energía cinética y cuando chocan con la muestra se generan varios efectos. Los efectos se traducen como señales y sirven para la medición del material. Los electrones secundarios son los que producen las imágenes; sin embargo existen otro tipo de electrones que participan en el estudio, los cuales son: electrones retro dispersados, electrones retro dispersados difractados y fotones (rayos X utilizados en análisis elemental del material). Los electrones secundarios y retro dispersados se usan para la generación de imágenes, los electrones secundarios se utilizan para mostrar morfología del material mientras que los retro dispersados son más valiosos para la formación de contrastes en la imagen [46].

La estructura fundamental del SEM es la siguiente

- Fuente de electrones
- Lentes electromagnéticas
- Base de muestra
- Detectores
- Dispositivo de salida
- Fuente de alimentación
- Sistema de vacío
- Sistema de refrigeración

#### **4.8 Caracterización espectroscópica del material**

Los espectros de emisión y excitación del material fueron tomados con un sistema de medición que cuenta con un fluorómetro SpectraPro 2300i, dos monocromadores; el de lectura de la marca SpectraPro 2300i con tres rejillas de difracción en un rango espectral de 200 – 2700 nm y el monocromador de excitación de la marca Acton SpectraPro 2150i. Además el sistema cuenta con un fotomultiplicador Hamamatsu R955 con respuesta de 200 – 900 nm como se muestra en la Figura 18. Como fuente



de excitación se utilizó una lámpara de Xenón, cuya extensión espectral va de 200 a 800 nm.

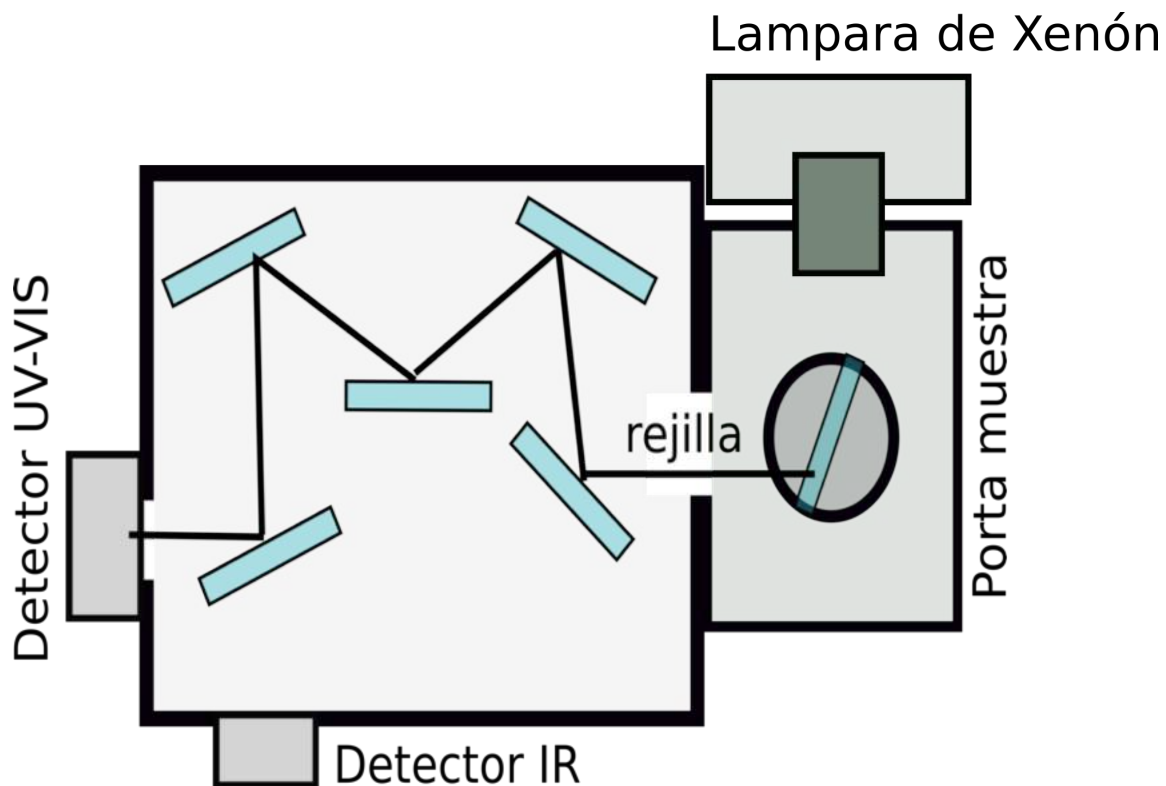


Figura 18. Diagrama de sistema de medición para espectros de emisión y excitación.



## CAPÍTULO 5

### Resultados

Como se ha comentado, en los años recientes ha habido un incremento en la producción de materiales luminiscentes para iluminación LED, sin embargo el fósforo más eficiente y versátil sigue siendo el  $\text{YAG:Ce}^{3+}$ . Dando por hecho que la temperatura causa problemas en el desempeño de un material luminiscente, se ha optado por usar vidrio como medio dispersor, dejando de lado a los materiales orgánicos. Por lo tanto en el presente trabajo de investigación, se propuso hacer una contribución al mejoramiento de los PiG.

A continuación se presentará un análisis de las propiedades luminiscentes del PiG variando la geometría y concentraciones del fósforo. También se hará el estudio de la uniformidad angular de la temperatura de color en las diferentes geometrías del PiG. Se estudiara la influencia del tratamiento térmico en PiG con una misma concentración de fósforo y como es que la cantidad de burbujas dentro del material pudiera promover una alta eficacia luminosa.

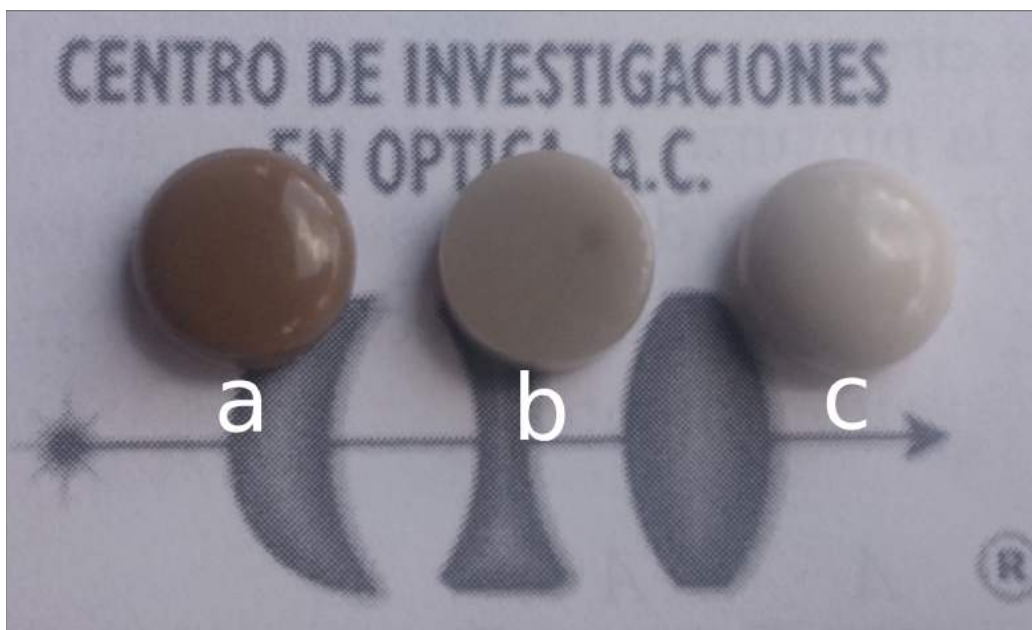


Figura 19. Sinterizado de PiG sin fósforo comercial  $\text{YAG:Ce}^{3+}$ , con diferente temperatura de síntesis. a)  $700^{\circ}\text{C}$ , b)  $900^{\circ}\text{C}$  y c)  $100^{\circ}\text{C}$ .





En la Figura 19 se observa el efecto de la temperatura de sinterizado en los PiG sin fósforo comercial, estos PiG están basados en vidrio de sílice. Como se mencionó anteriormente, el recocido de la pastilla es llevado a cabo en un horno eléctrico. Las temperaturas de síntesis modifican la estructura física de un material, en nuestro caso, vidrio. La pastilla sinterizada a una temperatura de 700°C tiene un color oscuro, este hecho podría indicar la transición de estado dentro del material. El vidrio posee una temperatura óptima en la que cambia de estado sólido a líquido, esta temperatura se denomina como temperatura de transición vítrea. Sin embargo, el color de la muestra podría deberse a contaminación y/o agentes orgánicos. La pastilla sinterizada a una temperatura de 900°C tiene un color gris, si comparamos con la muestra anterior se podría decir que la pastilla tiene un color más claro. La diferencia entre la muestra a) y b) en temperatura es de 200°C, por lo que es posible que agentes contaminantes se hallan eliminados de la pastilla y por lo tanto el color un cambio de color es reflejado en la muestra.

Conforme se aumenta la temperatura de sinterizado de las pastillas, la superficie del material comienza a ablandarse y su estado cambia de sólido a líquido. A pesar de ello, a temperaturas de alrededor de los 1000°C el material o polvo de vidrio que se encuentra más profundo en la pastilla no presenta este comportamiento. El calor que afecta la superficie del material es mayor que la temperatura dentro de la pastilla, por lo tanto la superficie tiende a comportarse físicamente como si se tratara de un líquido. Cuando un líquido se resiste a aumentar su superficie existe una fuerza tangencial en el borde del mismo que contrae dicha superficie, este efecto es conocido como tensión superficial. Las fuerzas de cohesión entre las moléculas del líquido son responsables de este comportamiento. En la muestra c) se puede observar que la superficie del material está completamente fundida y además su superficie tiende a comportarse como una esfera, este tipo de superficie disminuye el número de moléculas que están presentes en la superficie, por lo tanto la tendencia del sistema será disminuir su energía disminuyendo el área en un mínimo posible.



## 5.1 Cambio del ángulo de incidencia con respecto a la geometría del PiG

La reflexión total interna se da cuando la luz viaja de un medio con un índice de refracción mayor a uno menor. En el caso de los PiG, el índice de refracción del fósforo es de aproximadamente 1.8 y el del vidrio es de 1.5, por lo que en promedio se tiene un índice de refracción de 1.65 dentro de un PiG. Debido a lo anterior, la luz que viaja dentro del PiG experimenta reflexión total interna para ángulos mayores a  $37.3^\circ$  respecto al ángulo de incidencia, tomando en cuenta que afuera del PiG hay aire.

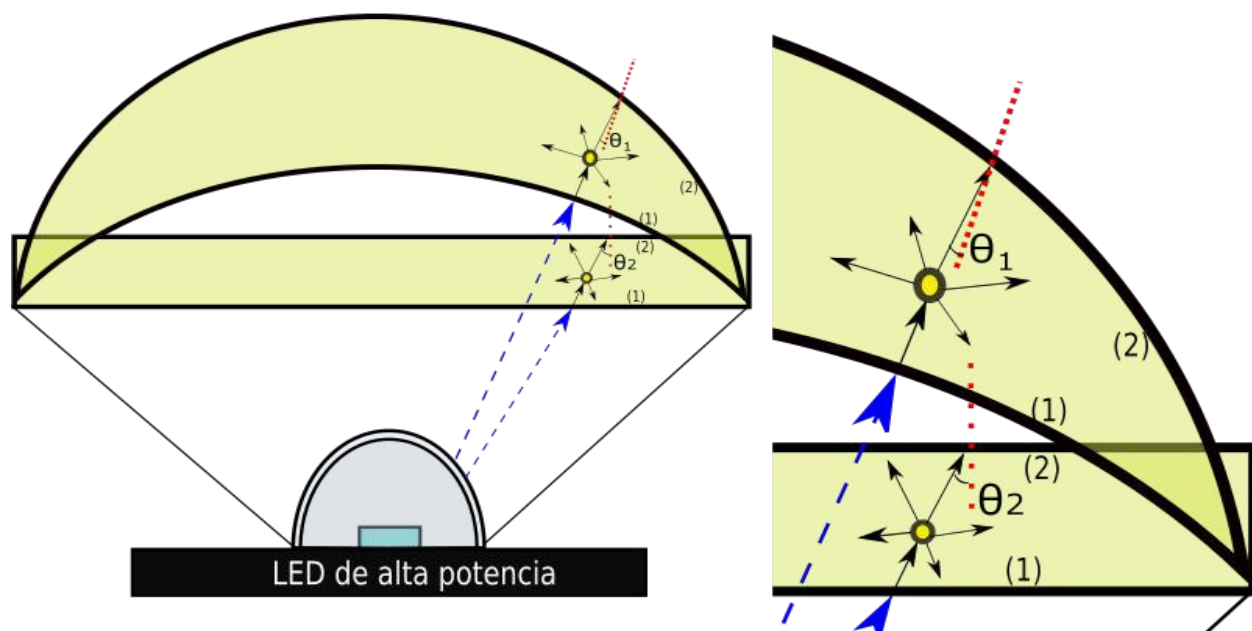


Figura 20. Modificación del ángulo de incidencia con respecto a la geometría del PiG.

En la Figura 20 se muestra la comparación entre la geometría de los PiG en domo y plano. Se analizó, en particular, un rayo de luz que viaja del LED azul hacia la superficie interna de cada PiG (1). Debido al cambio de índice de refracción, de menor a mayor, este rayo no será refractado y por lo tanto continuará recto dentro del PiG. Este rayo que viaja dentro del PiG interactuá con una partícula y esparcirá la luz en todas direcciones. La partícula con la que interactuá el haz puede ser: una burbuja de aire o un micro cristal de fósforo. Se asumirá que el único efecto de la luz con la partícula es el esparcimiento. Dicho lo anterior, se expondrá el caso del rayo que viaja



en la misma dirección que el incidente. En la superficie externa (2) del PiG, el ángulo incidente respecto a la normal será diferente para cada morfología. En la geometría en domo, el ángulo  $\theta_1$  será menor que el ángulo incidente  $\theta_2$  en comparación con la morfología PiG plano; debido a que el vector normal a la superficie en cada caso es diferente.

## 5.2 Efecto de la geometría en la CCT

En la Figura 21 se muestran tres PiG con diferente morfología, de izquierda a derecha se representa la geometría plana, Semi esférica y el domo. Cada muestra fue sinterizada al mismo tiempo para mantener características similares y así poder comparar una con la otra. El color amarillo es característico en cada una de las muestras, ya que esta coloración es otorgado por del fósforo  $\text{YAG:Ce}^{3+}$ . Si se aumentara la concentración de fósforo, el color de las muestras cambiaría a un amarillo más intenso, pero por otro lado las temperaturas de sinterizado también cambiarían, ya que la temperatura de fusión del fósforo y el vidrio son diferentes.



Figura 21. De izquierda a derecha se muestran PiG con diferente geometría, Plano, Semi esfera y domo.



En la Figura 22 se muestra el diagrama CIE para las tres morfologías. La temperatura de color es diferente para cada geometría, debido a que el espesor del PiG varía. La muestra con geometría plana presenta una temperatura de 6803 K, mientras que la muestra en domo y Semi esférica tienen una temperatura de 20, 000 K. La temperatura de color varió en las muestras anteriores, ya que el espectro de emisión contenía proporciones diferentes de color azul y amarillo. Las temperaturas de color predominantes en las fuentes de luz blanca, están determinadas por la razón de color azul y amarillo en el espectro de emisión. La probabilidad de obtener luz azul en el espectro de emisión, disminuirá conforme aumente la densidad por unidad de volumen de fósforo dentro un PiG.

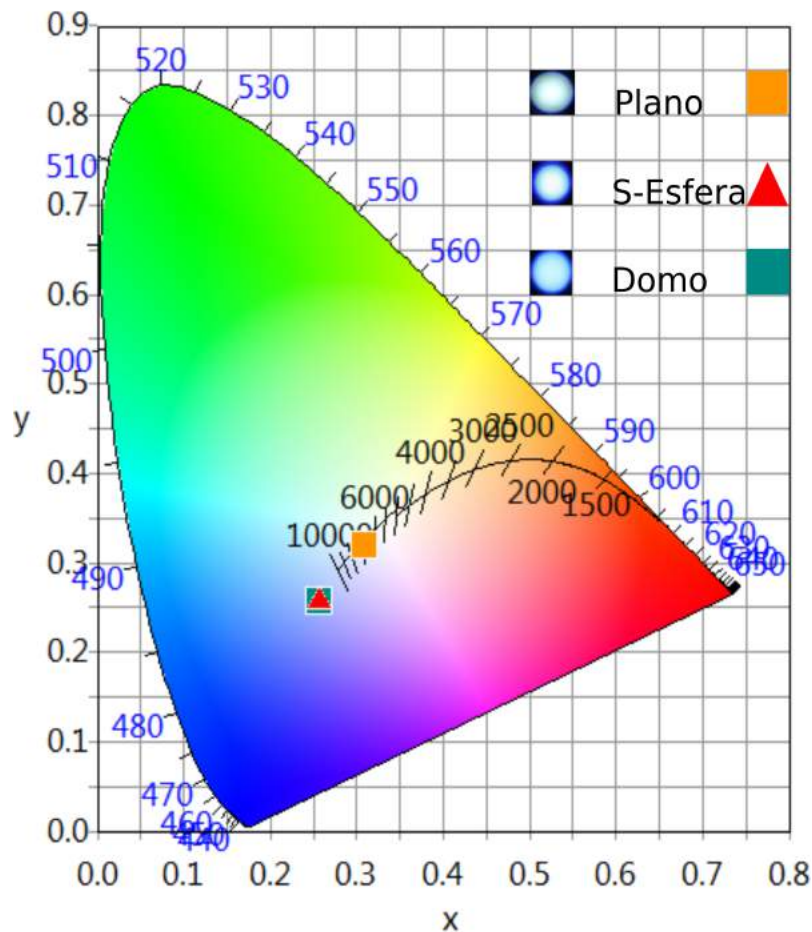


Figura 22. Diagrama CIE del WLED creado a partir del PiG Plano, Semi esfera y Domo.



### 5.3 Evaluación de la eficacia luminosa y CRI

La eficacia luminosa del PiG con geometría en Domo y plano son similares, sin embargo, el CRI y CCT son diferentes. La geometría en domo incrementa la extracción de luz azul, manteniendo a su vez la cantidad de luz amarilla en el espectro de emisión. Por otro lado, en el espectro de emisión del PiG plano se puede observar que comparado con el espectro de emisión de la geometría en domo se tiene una menor cantidad de luz azul y por lo tanto el CRI es menor.

En fuentes de luz LED, obtener CRI mayores a 80 representa una disminución considerable en la eficacia luminosa, por lo que es importante resaltar que la geometría en domo aumentó un 6.7% el CRI manteniendo la misma eficacia luminosa en comparación con el PiG plano. En el caso de la Semi esfera, la contribución de luz azul y amarilla es suficiente para obtener un CRI de 80.47, pero la eficacia luminosa es de apenas 66.53 lm/W debido a que la transmisión y extracción de fotones del PiG es menor comparada con las geometrías anteriores.

La geometría juega un papel muy importante en las características fotométricas de una fuente de luz, la Semi esfera cuenta con una estructura similar a la geometría en Domo, sin embargo la extracción de luz es mayor en el Domo, esto se debe a la doble estructura esférica que posee el PiG. Cuando la luz viaja del LED azul a la primera superficie esférica del Domo, la cantidad de fotones que regresan al chip es menor. La superficie interna del domo actúa como una lente convergente, este tipo de lentes tienden a recolectar la luz que incide sobre ellos, desviando los rayos incidentes hacia el foco, lo anterior se debe a que la luz es reflejada con diferentes ángulos, dado que la normal varía en cada punto de su superficie. Por otro lado, cuando la luz choca con una superficie plana, esta superficie tiende a comportarse como un espejo y la probabilidad de que la luz regrese por el mismo camino es mayor, es por esto que la extracción de luz incrementa al menos en un 30 % de la geometría de semi esfera al domo.



En la Tabla 1, se observan los resultados de eficacia luminosa respecto a cada geometría de PiG. La eficacia luminosa de la geometría en domo y el PiG plano son similares ver Figura 23, sin embargo el CRI es mayor para el domo. Los valores de CCT, representados mediante un guión (-) son muy grandes para ser reportados, e indican que el espectro de emisión de la fuente de luz es muy azul.

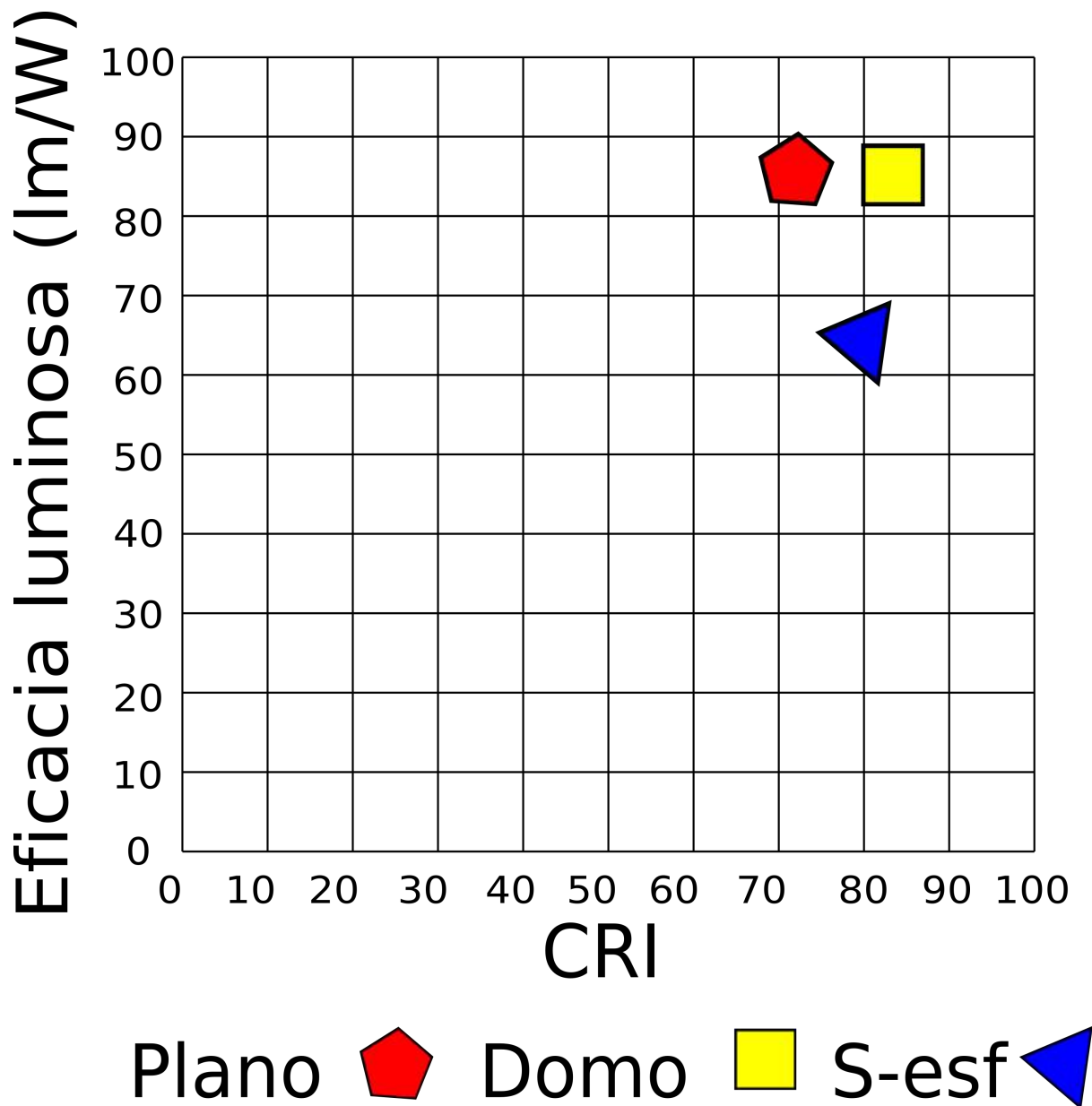


Figura 23. Eficiencia luminosa contra CRI respecto a cada geometría.



Tabla 1. Resultados de los PiG con diferentes morfologías.

| <b>PIG</b>  | <b>I ( mA )</b> | <b>Voltaje (V)</b> | <b>Flujo (lm)</b> | <b>CCT</b> | <b>CRI</b> | <b>Eficacia (lm/W)</b> |
|-------------|-----------------|--------------------|-------------------|------------|------------|------------------------|
| Plano       | 20              | 2.6                | 4.54              | 6803       | 71.69      | 87.3                   |
| Semi esfera | 20              | 2.6                | 3.46              | -          | 80.47      | 66.53                  |
| Domo        | 20              | 2.6                | 4.49              | -          | 80.48      | 86.34                  |

#### **5.4 Efecto del tratamiento térmico en la eficacia luminosa de los PiG hechos con vidrio de ventana y boro.**

Las magnitudes fotométricas, flujo luminoso, CCT y CRI, del WLED fueron adquiridas utilizando una esfera integradora (Lapsphere) de un metro de diámetro, alimentados con una fuente de voltaje OL83A a 5 mA y a temperatura ambiente. Los PiG fueron montados sobre un LED (445 nm) más pequeño (4 mm<sup>2</sup>) debido a que las muestras basadas en vidrio de ventana con boro resultaron ser frágiles y quebradizas, por lo que el obtener tamaños superiores a éste fue complicado.

En la Tabla 2 se muestran los resultados del WLED con diferente tratamiento térmico, en donde la duración del tratamiento varía desde 0 hasta 65 min a 700°C. La eficacia luminosa disminuyó considerablemente con el porcentaje de YAG:Ce<sup>3+</sup>, de 2 a 10% en el caso de los PiG con diferente morfología. El espesor de los PiG tuvo que ser disminuido hasta 300 µm, con el fin de obtener una muestra transparente que dejara pasar la luz azul del chip LED. La eficacia luminosa aumentó debido al tratamiento térmico, de 67 a 79.2 lm/W, cambiando solamente el tiempo de tratamiento térmico y disminuye conforme el tiempo aumenta; por lo que un tiempo óptimo de 30 minutos resultó ser el óptimo para una mejor extracción de luz. El comportamiento anterior puede derivarse en la modificación de tamaño y número de burbujas dentro del material.



Tabla 2. Resultados de WLED a diferente tiempo de tratamiento térmico.

| Tiempo de tratamiento térmico (min) | CCT | CRI   | Eficiencia (lm/W) |
|-------------------------------------|-----|-------|-------------------|
| 0                                   | -   | 80.22 | 67.0              |
| 10                                  | -   | 79.55 | 72.9              |
| 20                                  | -   | 78.92 | 73.8              |
| 30                                  | -   | 75.88 | 79.2              |
| 65                                  | -   | 78.57 | 77.9              |

### 5.5 Efecto de las burbujas en la eficacia luminosa

En la Figura 24 se observa el PiG de 2% de fósforo hecho con vidrio de ventana, el cual fue utilizado en el estudio de diferentes morfologías. Los cráteres que se logran ver en la imagen son burbujas que se formaron en el proceso de sinterizado, estas burbujas tienen diferente tamaño pero en promedio están en un rango de 100-150  $\mu\text{m}$ .

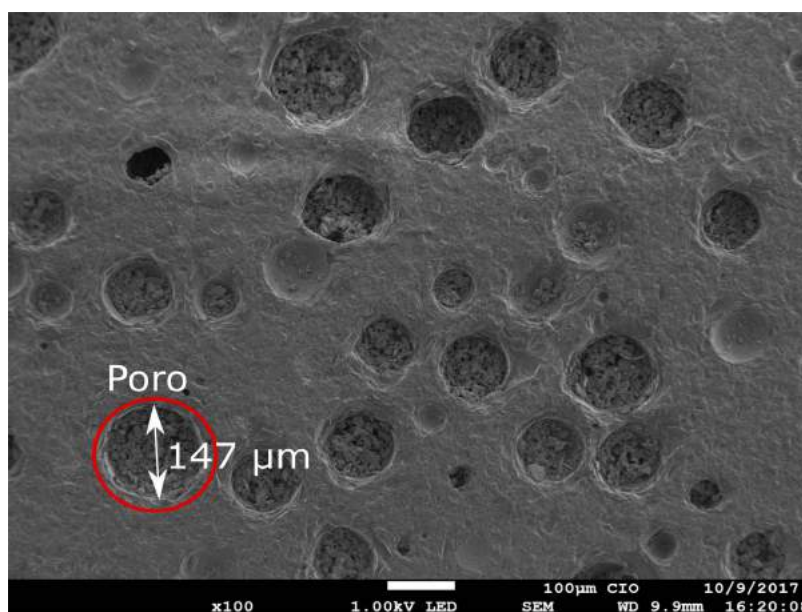


Figura 24. Burbujas en PiG con 2% de fósforo.





El hecho de tener burbujas pudiera afectar la extracción de luz, ya que cada burbuja representa un cambio en índice de refracción y por lo tanto esparcimiento dentro del material.

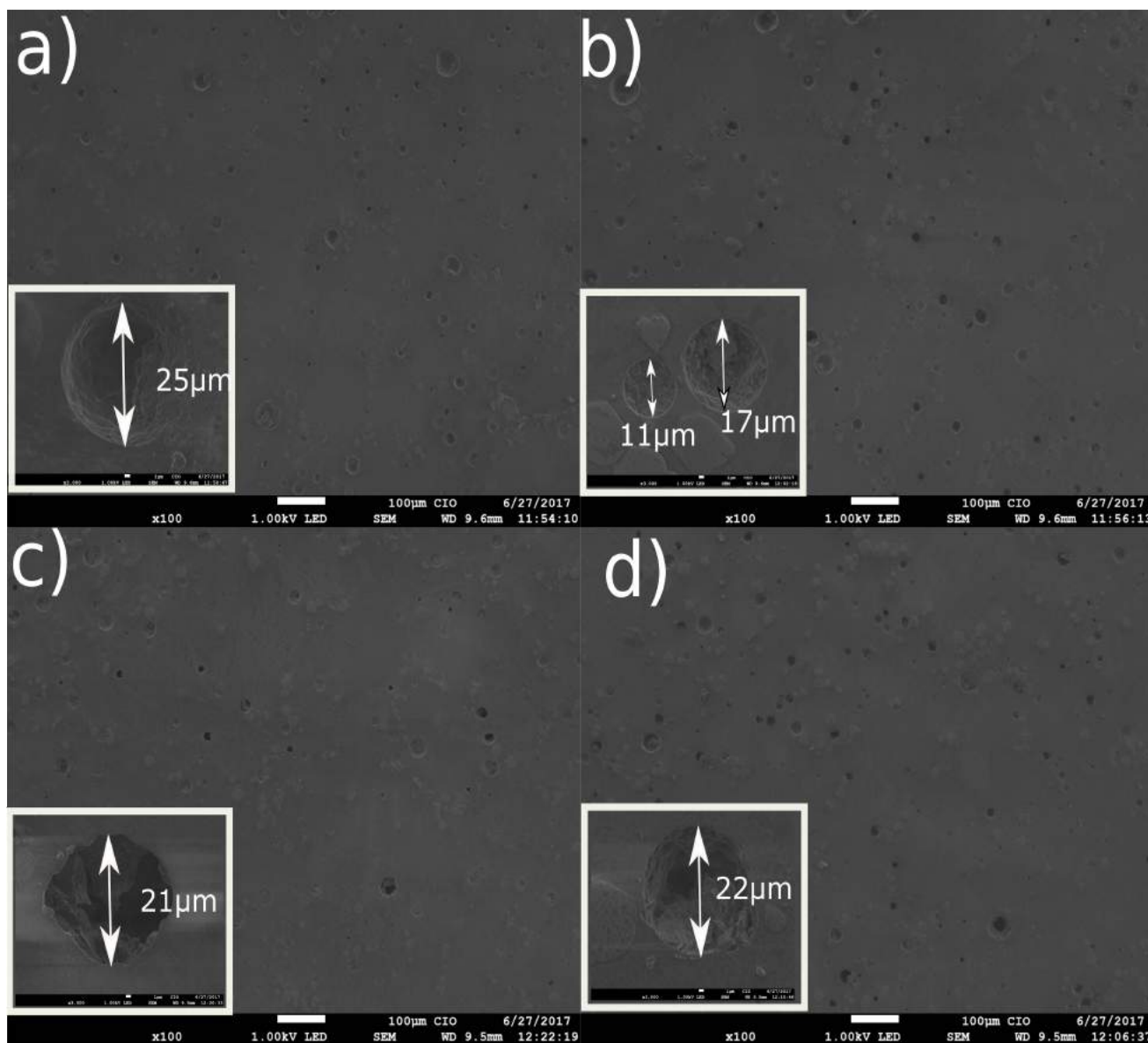


Figura 25. Burbujas de diferente diametro en imágenes SEM de PIGs con tratamiento térmico. a) 10 min, b) 20 min, c) 30 min y d) 65 min.

En la Figura 25 se comparan las imágenes SEM con diferente tratamiento térmico, en cada una de ellas las burbujas están presentes. Sin embargo, el tamaño de las burbujas disminuye de 25 a 11  $\mu\text{m}$ , modificando el tiempo de tratamiento térmico



de 10 a 20 min. El diámetro de las burbujas incrementa conforme nos alejamos de los 20 min de tratamiento térmico. El fenómeno de esparcimiento de una partícula esférica es explicado mediante la teoría de Mie, en donde la partícula es al menos diez veces la longitud de onda de la luz incidente o mayor. La luz esparcida representa una pérdida en cuanto a extracción de luz, por lo que una disminución en luz esparcida promoverá un incremento en la eficacia luminosa. Estudios demuestran que en un vidrio cerámico luminiscente, en el cual se ha incrementado el tamaño de cristal, aumenta también la eficacia luminosa y es atribuida a una disminución de la cantidad de luz esparcida dentro del material [47].

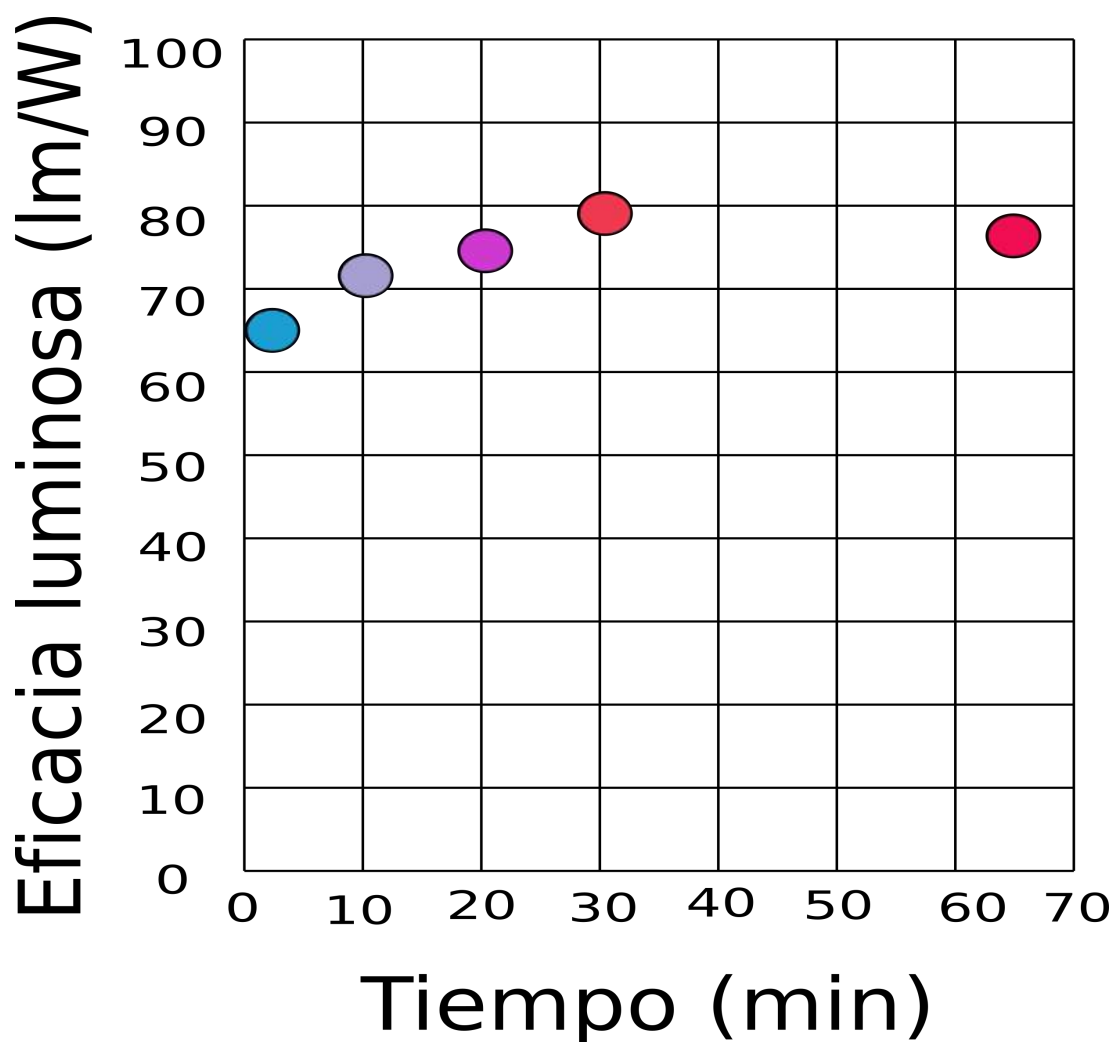


Figura 26. Eficacia luminosa contra tiempo de sinterizado.



En la Figura 26 se muestra el incremento en la eficacia luminosa respecto al tiempo de sinterizado, en donde se utilizó PiG con un 10% en peso del fósforo comercial YAG:Ce<sup>3+</sup>. Las burbujas que aparecen en el PiG se deben a la temperatura de sinterizado. Estas burbujas promueven el esparcimiento dentro del PiG, por lo que de éstas dependerá la cantidad de luz azul que atraviesa el material; por lo cual, una disminución en número de burbujas debería incrementar la eficacia luminosa así como una disminución en la cantidad de luz esparcida dentro del PiG [48]. El tamaño y cantidad de burbujas determinan entonces, la cantidad de esparcimiento dentro de un medio por donde la luz viaja.

En el caso de los PiG en donde el fósforo está inmerso dentro de un vidrio, la luz proveniente del LED azul excitara cada partícula de fósforo; sin embargo, cuando la densidad por unidad de área de fósforo es pequeña, la probabilidad de que un haz colisione con una partícula de fósforo disminuye. La presencia de burbujas dentro del PiG, aumenta el esparcimiento y también la probabilidad de excitar una partícula de fósforo.

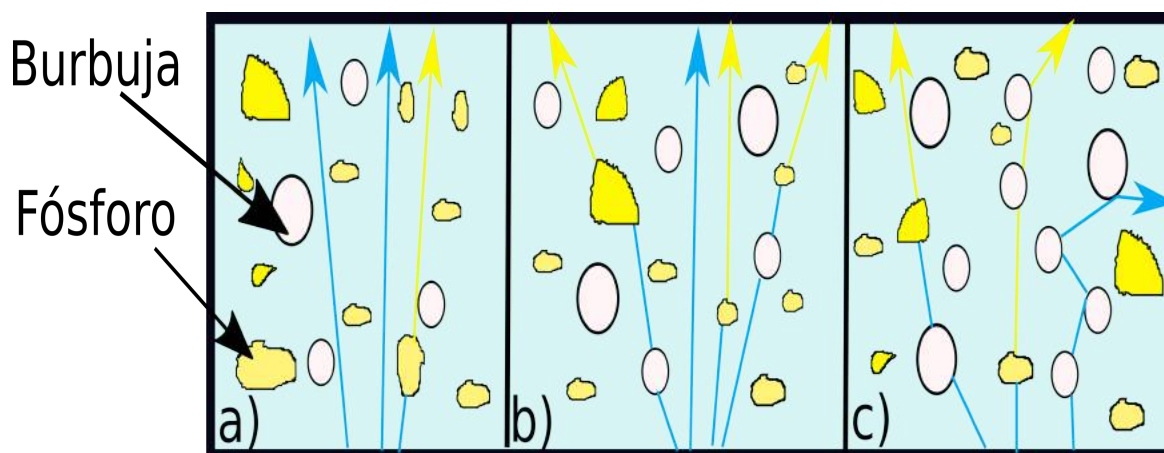


Figura 27. Esparcimiento dependiente de la cantidad de burbujas. Corte de un PiG con una cantidad a) Baja, b) Mediana, c) Grande de burbujas [49].



En la Figura 27 se ilustra el esparcimiento dentro del PiG debido a la cantidad de burbujas que se encuentran dentro. Con esto se muestran los posibles escenarios que ocurren cuando la luz viaja dentro del PiG.

En el apartado a), la cantidad de burbujas es baja, debido a ello la probabilidad de que un rayo colisione con una partícula de fósforo es menor; por lo tanto, la cantidad de luz azul transmitida será mayor. En el apartado b) donde se tiene una cantidad media de burbujas en el PiG, la proporción de luz azul y amarilla transmitida será equitativa. Para el apartado c), la luz azul tendrá una mayor interacción con las partículas de fósforo debido a la gran cantidad de burbujas presentes, y por lo tanto la luz transmitida será en su mayor parte amarilla. Para obtener una luminaria LED eficiente es necesario que exista un aprovechamiento eficaz de la luz LED azul, por lo tanto controlar la cantidad de fotones que excitan al fósforo dentro del PiG es importante. Debido a lo anterior es importante conservar una población media de burbujas dentro del PiG [49].

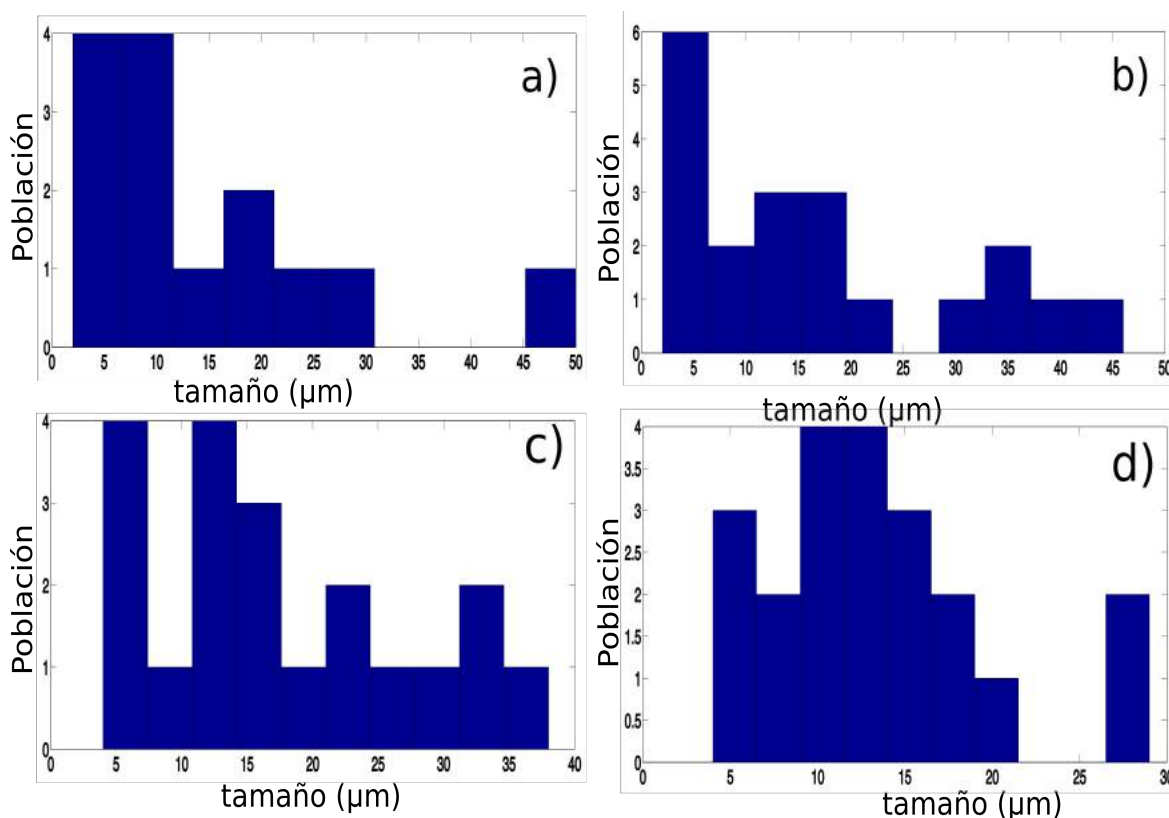


Figura 28. Histogramas de población contra tamaño de poro. a) 10, b) 20, c) 30 y d) 65 min.

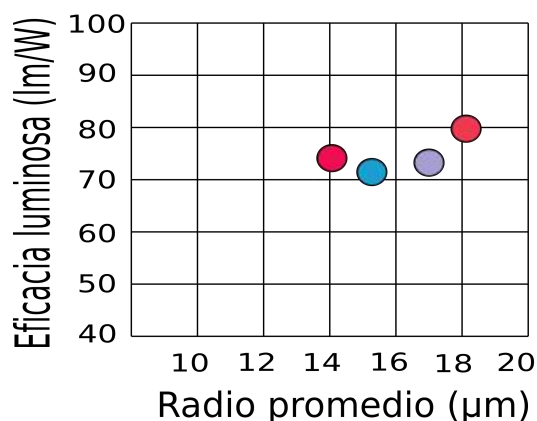


Figura 29. Eficacia luminosa contra radio de poros.

En la Figura 28 se muestra el histograma de cada una de los tratamientos térmicos, el análisis fue hecho para la población de poros versus contra el radio de los mismos. Como se observa en la Figura 29 la eficacia luminosa de los PiG es dependiente del radio promedio de las burbujas que contienen dentro. En el inciso a), para un tratamiento térmico de 10 min el radio promedio es de 15  $\mu\text{m}$ , para 20 min fue de 17  $\mu\text{m}$ , en 30 min es de 18  $\mu\text{m}$  y en 65 min fue de 14  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, el área que ocupan los poros en el tratamiento de 30 min es mayor que en los demás, lo que significa una mayor densidad de poros por área. Lo anterior incrementa la probabilidad de que un haz de luz choque contra una burbuja. Por lo tanto, el esparcimiento dentro del material aumenta en el PiG con un tratamiento térmico de 30 minutos.

### 5.6 Cambio del CCT respecto al ángulo

En los PiG con diferente morfología, se montó un experimento para determinar el cambio de temperatura de color respecto al ángulo. Se hicieron mediciones a diferentes ángulos, para comparar cada morfología de los PiG. El LED que se utilizó, fue un LED azul de 450 nm operando una corriente de 50 mA, a un voltaje de 2.7 Voltios. El arreglo experimental fue acomodado de acuerdo a la Figura 30, en donde la muestra fue rotada respecto al eje horizontal de la mesa óptica, para así determinar el espectro de emisión con respecto al ángulo.

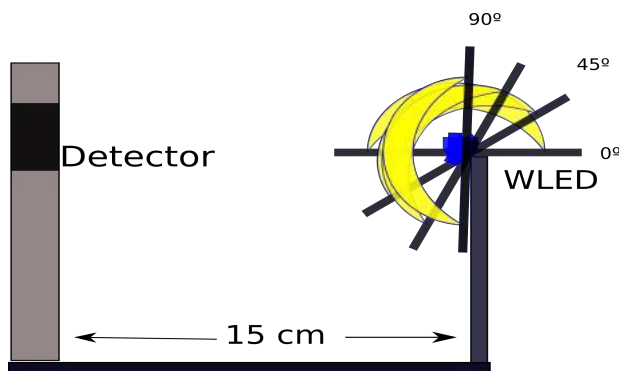


Figura 30. Arreglo experimental.

El espectro de emisión para un ángulo de  $90^\circ$  se muestra en la Figura 31, en donde el espectro dominante es para la morfología Semi esférica, y después la morfología en Domo. Cada espectro fue analizado con una rutina hecha en Matlab, en donde a partir del espectro de emisión determina las características fotométricas de la fuente de iluminación, el software se encuentra disponible en el sitio *Lighting Research Center* [50].

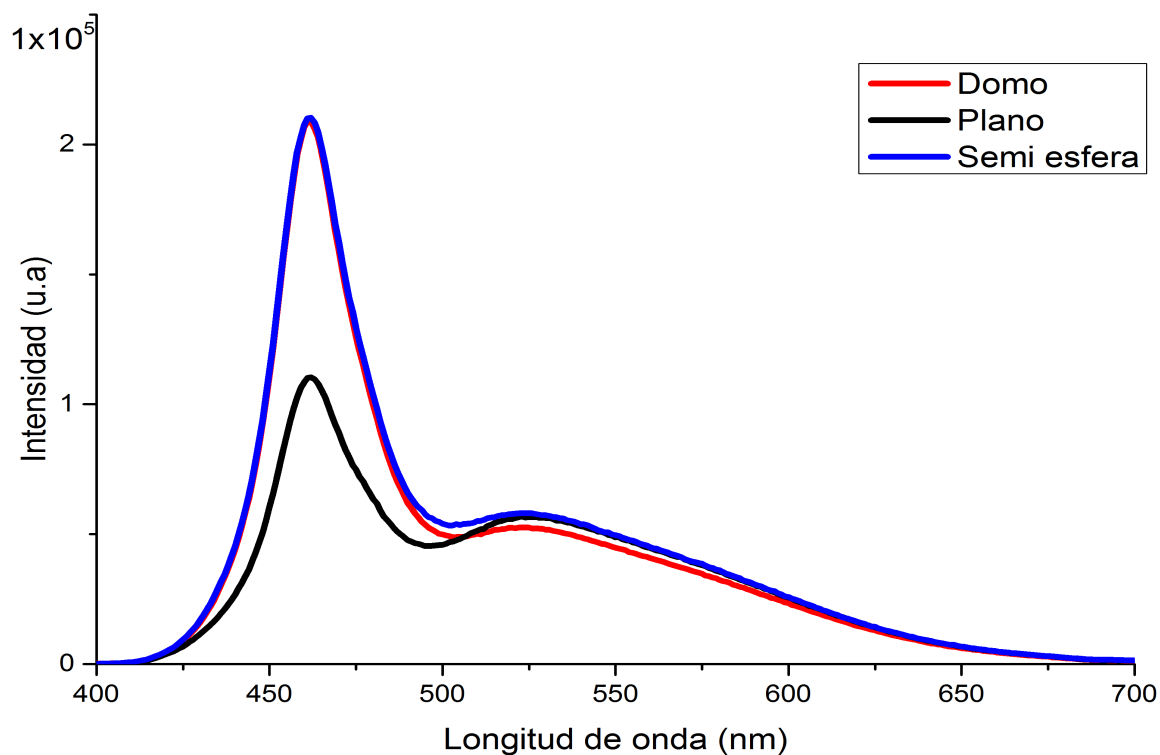




Figura 31. Espectro de emisión a un ángulo de  $90^\circ$  respecto al eje x.

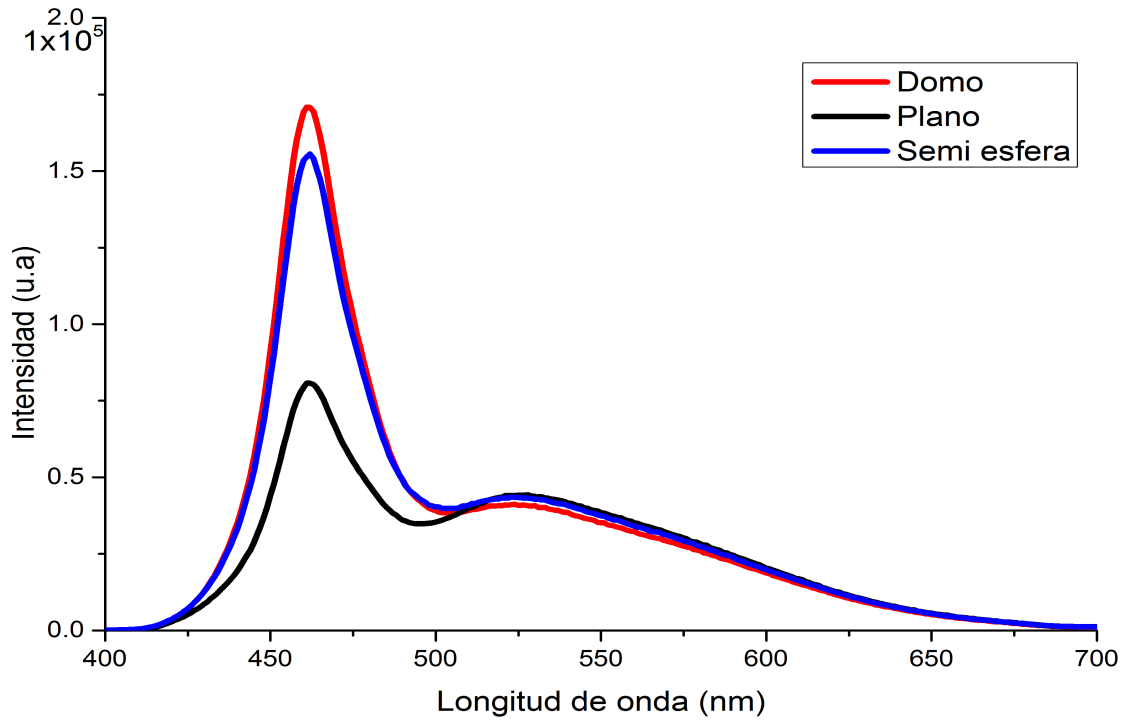


Figura 32. Espectro de emisión a un ángulo de  $40^\circ$  respecto al eje x.

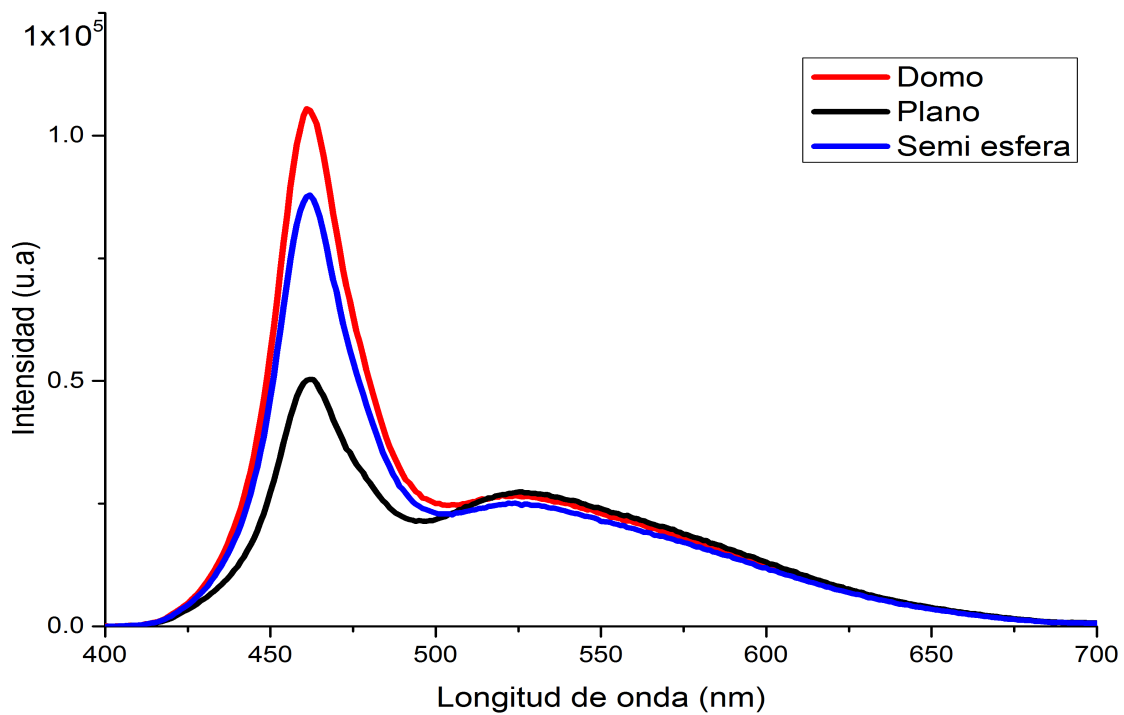


Figura 33. Espectro de emisión a un ángulo de  $20^\circ$  respecto al eje x.

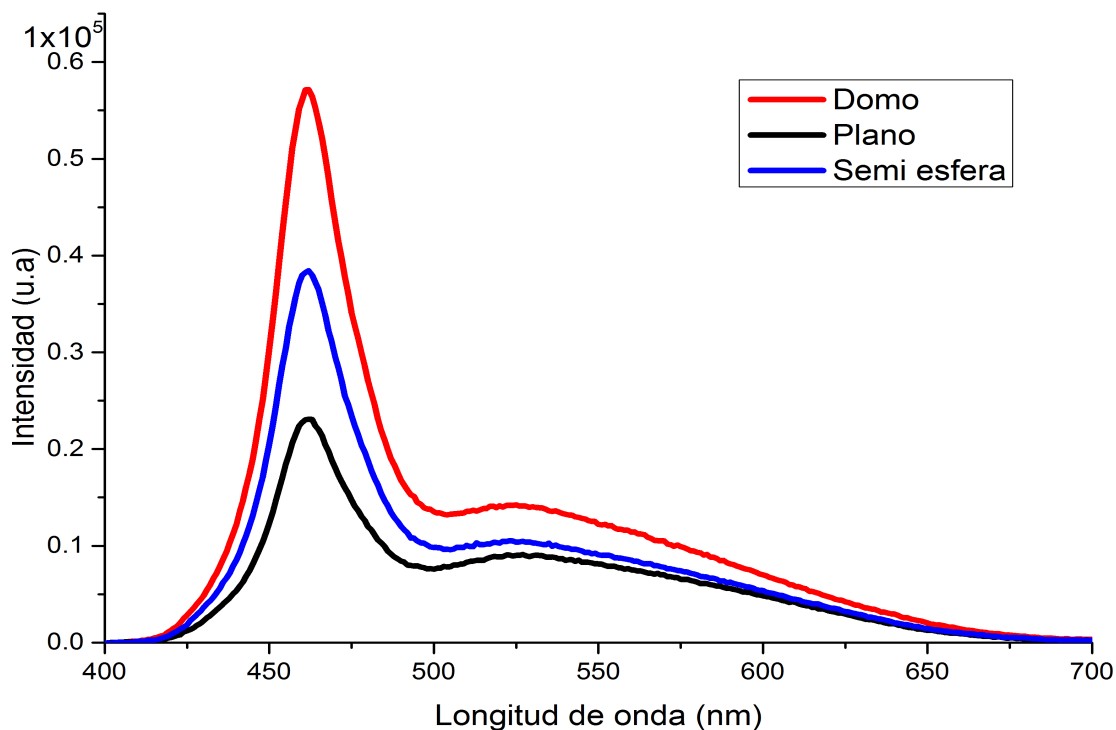


Figura 34. Espectro de emisión a un ángulo de  $0^\circ$  respecto al eje x.

En los espectros de emisión anteriores la razón de color azul y amarillo cambia dependiendo del ángulo. En fuentes de iluminación LED este defecto se debe a la geometría del material activo; sin embargo, el cambio de geometría es utilizado para solucionar la reabsorción de un fósforo a otro. Utilizar más de un fósforo incrementaría el CRI de un WLED, pero también la probabilidad de reabsorción. Una distribución homogénea de color con respecto al ángulo, es necesaria para obtener una fuente de luz blanca de calidad, por lo que obtener un alto CRI, alta eficacia luminosa y una distribución homogénea de color no siempre es posible y representa un problema en el área de iluminación de estado sólido. Lo anterior ha motivado modificar la geometría de fuentes de luz LED así como implementar óptica secundaria para corregir el problema. En la Figura 35 se muestra el cambio de CCT respecto al ángulo en la geometría estudiado anteriormente, la variación en la temperatura de color de la geometría en Domo, es menor comparada con las otras geometrías, por lo que representa una solución al problema anterior.



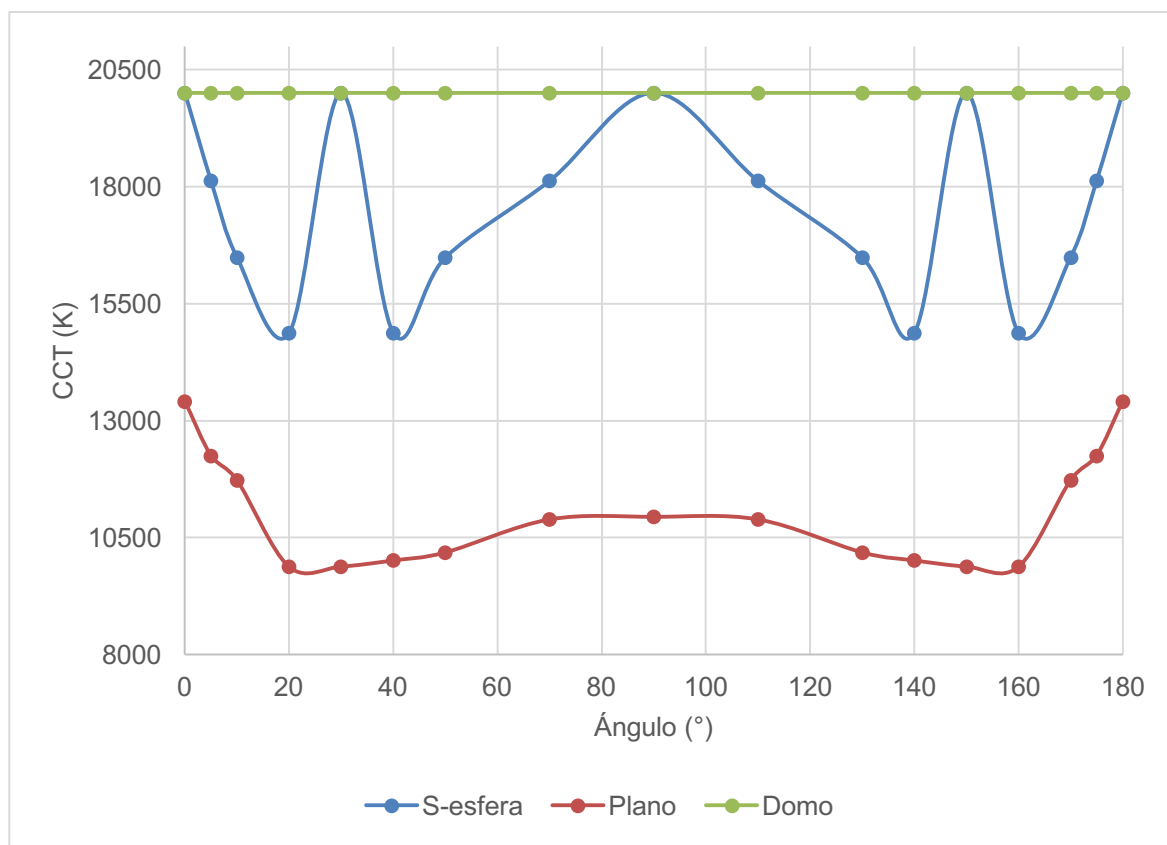


Figura 35. Variación angular del CCT para cada geometría de PiG.

## 5.7 Caracterización espectroscópica del Micro cristal vítreo

Con el propósito de crear nuevas formas de empaquetamiento se han fabricado PiG y fósforos remotos, el fin es disminuir el daño que podría causar la temperatura de LEDs de alta potencia en los materiales.

Como se ha mencionado anteriormente, los LEDs azules comerciales excitan una mezcla de epóxico y fósforo (usualmente  $\text{YAG:Ce}^{3+}$ ), sin embargo esta mezcla sufre un deterioro con la exposición a altas temperaturas disminuyendo la intensidad luminiscente del material activo. Debido a lo anterior surge interés en generar un fósforo resistente a temperaturas elevadas ( $<150^\circ\text{C}$ ).

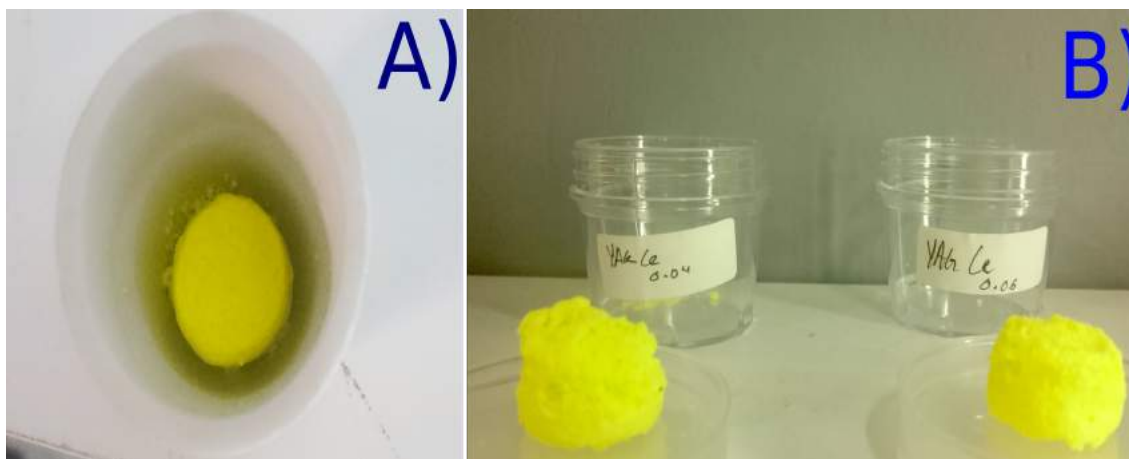


Figura 36. A) Fósforo micro cristalino al salir del horno dentro del crisol. B) Muestras en bulto con diferentes concentraciones de Cerio.

En la

Figura 36, se muestra el material obtenido por el método de reacción de estado sólido, una de las ventajas es que el material obtenido no se pega al crisol como se muestra en el inciso A), por lo que se puede reutilizar cuantas veces se necesite. En el inciso B), se observan dos muestras con diferentes concentraciones de Cerio, el color característico del material es amarillo, este color está relacionado a la cantidad de iones de  $Ce^{3+}$  incrustados dentro de la matriz, por lo que una mayor concentración incrementará el tono de amarillo en la muestra.

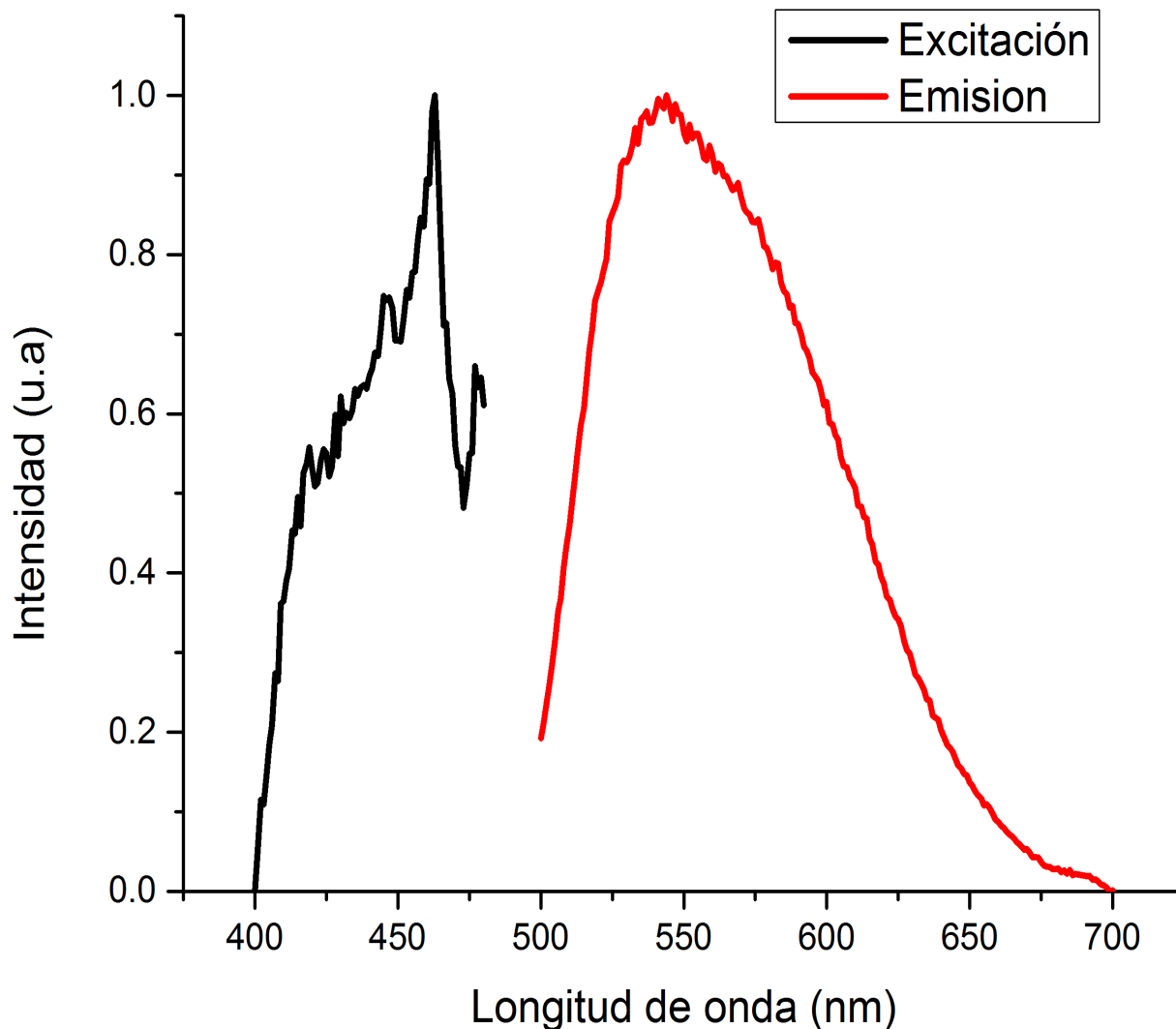


Figura 37. Espectro de emisión y excitación del YAG MC.

En la Figura 37 se observan los espectros de emisión y excitación del material obtenido. El material muestra una mayor sensibilidad de excitación en 460 nm, por otro lado la emisión luminiscente esta centrada en 545 nm. Lo anterior es característico de la transición  $Ce^{3+}:5d-4f$ , por lo tanto el material obtenido muestra un gran potencial para iluminación de estado sólido, pues la emisión y excitación están situadas de tal manera que una combinación con un LED azul produciría luz blanca, tal y como lo hace el polvo de  $YAG:Ce^{3+}$  comercial en los LED de luz blanca comerciales. Sin embargo, el material tiene la ventaja de estar presente en forma de bulto, por lo que se puede producir una oblea y utilizar en forma de fósforo remoto.



Una de las características físicas principales es la aparición de poros dentro del material, los poros disminuyen el área efectiva del material por lo que obtener una oblea del tamaño de un LED de alta potencia se vuelve una tarea difícil, por otro lado la porosidad en la muestra pudiera activar la transparencia del material y por lo tanto incrementar la extracción de luz, disminuyendo el esparcimiento dentro del material.



## CONCLUSIONES

- Se fabricaron alternativas de encapsulantes para iluminación LED de alta potencia, sintetizando vidrios y micro cristales vítreos.
- Se estudiaron las propiedades luminiscentes de los PiG de 2 % de fósforo con diferente morfología (Domo, Semi esfera y plano), los cuales fueron excitados con un LED azul (465 nm), las pruebas de concepto muestran una máxima eficacia luminosa de 86 lm/W con un CRI de 80.4 para la muestra en forma de Domo y con una variación mínima del CCT con respecto al ángulo.
- La alta temperatura de color indica que la muestra debería contener una mayor concentración de fósforo y esto incrementaría el CRI disminuyendo la temperatura de color a un óptimo para una fuente de luz blanca.
- El PiG en forma de Domo mostró ser candidato en la implementación de iluminación LED y/o en el diseño para luminarias LED, pues su construcción en base a vidrio le da robustez y una vida útil bastante amplia comparada con los encapsulantes orgánicos.
- Se logró el diseño de un vidrio con bajo punto de fusión para usarse en el sinterizado del PiG a baja temperatura ( $< 700^{\circ}\text{C}$ ).
- Se obtuvo un incremento en la eficacia luminosa de 91.2 lm/W utilizando 10% del fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup>, y se incrementó la intensidad a 145 lm/W utilizando un tratamiento térmico de 20 min a 700 °C.
- En las muestras con tratamiento térmico se determinó que una población media de burbujas puede incrementar la eficacia luminosa.
- Utilizando el método por reacción de estado sólido, se logró obtener un fósforo luminiscente micro cristalino vítreo con emisión centrada en el amarillo (545 nm), atribuida a la transición 5d-4f del Ce<sup>3+</sup> en un granate de YAG. El espectro de excitación tiene un máximo en 460 nm, por lo que el material puede ser aplicado en iluminación LED. El material fabricado mostro ser resistente a la temperatura y a esfuerzos mecánicos, además de presentarse físicamente en bulto tiene la característica de poder formar fósforos remotos para la creación de un dispositivo WLED.



- Con los materiales obtenidos se logró conseguir dispositivos WLED compuestos principalmente de materiales inorgánicos, lo que representa un paso adelante en la sustitución de materiales orgánicos y por lo tanto incrementar la vida útil de un sistema LED.
- El incremento en la eficacia luminosa de 145 lm/W utilizando PiG de 300  $\mu\text{m}$  en un sistema WLED, coloca al método como una alternativa eficiente y duradera debido a su estructura y resistencia basada en vidrio de ventana.
- Las características físicas de los PiG sugieren versatilidad en el diseño de iluminación LED, puesto que pueden modificar parámetros fotométricos como lo es el CCT, CRI y eficacia luminosa.



## **PERSPECTIVAS A FUTURO**

Como trabajo futuro se espera poder medir la eficiencia cuántica de las muestras fabricadas para poder compararlas con sistemas comerciales y de ser posible medir el deterioro en el sinterizado de los PiG.

Se espera obtener muestras más eficientes, modificando el vidrio utilizado en el sinterizado de los PiG. Incrementar el porcentaje de fósforo en el PiG con geometría en Domo para aumentar la eficacia luminosa.

Crear un PiG en domo con diferentes radios de curvatura interna y determinar el óptimo para una mejor la extracción de luz.

Construir una luminaria LED compuesta con varios PiG de geometría de domo, con el objetivo de extraer mejor la luz y disminuir la variación del CCT con el ángulo.

Probar alternativas de sinterizado, utilizando un láser de CO<sub>2</sub> en PiG con vidrio de ventana, con el objetivo de introducir la tecnología PiG al sector comercial.

Se propone construir fósforos remotos a partir del micro cristal vítreo obtenido y de ser posible implementarlos en la fabricación de WLED.



## **REFERENCIAS**

- [1] “World Power consumption | Electricity consumption | Enerdata.” [Online]. Available: <https://yearbook.enerdata.net/electricity/electricity-domestic-consumption-data.html>. [Accessed: 10-Oct-2017].
- [2] J. P. Holdren, “Population and the energy problem,” *Popul. Environ.*, vol. 12, no. 3, pp. 231–255, Mar. 1991.
- [3] S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, “Prospects for LED lighting,” *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 4, pp. 180–182, Apr. 2009.
- [4] M. Bessho and K. Shimizu, “Latest trends in LED lighting,” *Electron. Commun. Jpn.*, vol. 95, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2012.
- [5] R. V. Steele, “The story of a new light source,” *Nat. Photonics*, vol. 1, no. 1, pp. 25–26, Jan. 2007.
- [6] “How LEDs are eliminating mistakes in the operating room (MAGAZINE).” [Online]. Available: <http://www.ledsmagazine.com/articles/print/volume-14/issue-5/features/healthcare-lighting/how-leds-are-eliminating-mistakes-in-the-operating-room.html>. [Accessed: 12-Sep-2017].
- [7] R. C. Morrow, “LED Lighting in Horticulture,” *HortScience*, vol. 43, no. 7, pp. 1947–1950, Dec. 2008.
- [8] “Automotive LED Lighting Driver | Light Emitting Diode | Lighting,” *Scribd*. [Online]. Available: <https://es.scribd.com/document/105910008/Automotive-LED-Lighting-Driver>. [Accessed: 10-Oct-2017].
- [9] U. Kaufmann *et al.*, “Single Chip White LEDs,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 192, no. 2, pp. 246–253, Aug. 2002.
- [10] J. Schanda, P. Csuti, and F. Szabó, “Laboratory Measurement of Optical Properties of LEDs,” in *Thermal Management for LED Applications*, Springer, New York, NY, 2014, pp. 167–196.
- [11] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, “Candela-class high-brightness





InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 13, pp. 1687–1689, Mar. 1994.

[12] Y. Shimizu, K. Sakano, Y. Noguchi, and T. Moriguchi, “Light emitting device with blue light led and phosphor components,” US20040000868 A1, 01-Jan-2004.

[13] Y.-H. Won, H. S. Jang, K. W. Cho, Y. S. Song, D. Y. Jeon, and H. K. Kwon, “Effect of phosphor geometry on the luminous efficiency of high-power white light-emitting diodes with excellent color rendering property,” *Opt. Lett.*, vol. 34, no. 1, p. 1, Jan. 2009.

[14] “CIE - INTERNATIONAL COMMISSION ON ILLUMINATION.” [Online]. Available: [http://www.cie.co.at/index.php/index.php?i\\_ca\\_id=303](http://www.cie.co.at/index.php/index.php?i_ca_id=303). [Accessed: 10-Jul-2017].

[15] D. A. Steigerwald *et al.*, “Illumination with solid state lighting technology,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 8, no. 2, pp. 310–320, Apr. 2002.

[16] T. Erdem, S. Nizamoglu, X. W. Sun, and H. V. Demir, “A photometric investigation of ultra-efficient LEDs with high color rendering index and high luminous efficacy employing nanocrystal quantum dot luminophores,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 1, pp. 340–347, Jan. 2010.

[17] C.-C. Sun *et al.*, “Packaging efficiency in phosphor-converted white LEDs and its impact to the limit of luminous efficacy,” *J. Solid State Light.*, vol. 1, no. 1, Dec. 2014.

[18] S.-C. Yang *et al.*, “Failure and degradation mechanisms of high-power white light emitting diodes,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 50, no. 7, pp. 959–964, Jul. 2010.

[19] “Rapid Degradation of Mid-Power White-Light LEDs in Saturated Moisture Conditions - IEEE Journals & Magazine.” [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7194773/citations>. [Accessed: 01-Sep-2017].

[20] D. Tao, Y. Q. Li, and S. Cheng, “Nano-YAG:Ce phosphor compositions and their methods of preparation,” Mar. 2012.

[21] Y. Wang *et al.*, “Recent development in rare earth doped phosphors for white light emitting diodes,” *J. Rare Earths*, vol. 33, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2015.

[22] D.-H. Lee, J.-Y. Joo, and S.-K. Lee, “Modeling of reflection-type laser-driven white lighting considering phosphor particles and surface topography,” *Opt. Express*,



vol. 23, no. 15, pp. 18872–18887, Jul. 2015.

[23] J. Chen, Y. Liu, L. Mei, H. Liu, M. Fang, and Z. Huang, “Crystal structure and Temperature-Dependent Luminescence Characteristics of  $\text{KMg}_4(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$  phosphor for White Light-emitting diodes,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9673, Apr. 2015.

[24] A. Setlur, “Phosphors for LED-based solid-state lighting,” *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 18, pp. 32–36, Dec. 2009.

[25] P. Von Dollen, S. Pimputkar, and J. S. Speck, “Let There Be Light—With Gallium Nitride: The 2014 Nobel Prize in Physics,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 51, pp. 13978–13980, Dec. 2014.

[26] D. Mateika, E. Völkel, and J. Haisma, “Lattice-constant-adaptable crystallographics,” *J. Cryst. Growth*, vol. 102, no. 4, pp. 994–1013, Jun. 1990.

[27] Z. Xia and A. Meijerink, “Ce<sup>3+</sup>-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 275–299, 2017.

[28] H. Liang, J. Shi, Q. Su, S. Zhang, and Y. Tao, “Spectroscopic properties of Ce<sup>3+</sup> doped MBPO5 (M=Ca, Sr, Ba) under VUV excitation,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 1, pp. 180–184, Jul. 2005.

[29] Y. Shimomura, T. Honma, M. Shigeiwa, T. Akai, K. Okamoto, and N. Kijima, “Photoluminescence and Crystal Structure of Green-Emitting  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  Phosphor for White Light Emitting Diodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 1, pp. J35–J38, Jan. 2007.

[30] A. A. Setlur, W. J. Heward, Y. Gao, A. M. Srivastava, R. G. Chandran, and M. V. Shankar, “Crystal Chemistry and Luminescence of Ce<sup>3+</sup>-Doped  $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si,Ge})_3\text{O}_{12}$  and Its Use in LED Based Lighting,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 3314–3322, Jul. 2006.

[31] W. T. Hong *et al.*, “Color rendering improvement of the YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphors by co-doping with Gd<sup>3+</sup> ions,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 2204–2208, Feb. 2016.

[32] V. Bachmann, C. Ronda, and A. Meijerink, “Temperature Quenching of Yellow Ce<sup>3+</sup> Luminescence in YAG:Ce,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 10, pp. 2077–2084, May



2009.

[33] W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*. CRC Press, 2006.

[34] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes (Second Edition, 2006)*. E. Fred Schubert, 2006.

[35] S. Fujita, A. Sakamoto, and S. Tanabe, "Luminescence Characteristics of YAG Glass #x2013;Ceramic Phosphor for White LED," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 14, no. 5, pp. 1387–1391, Sep. 2008.

[36] H. Ji *et al.*, "New  $Y_2BaAl_4SiO_{12}:Ce^{3+}$  yellow microcrystal-glass powder phosphor with high thermal emission stability," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 41, pp. 9872–9878, 2016.

[37] S. C. Allen and A. J. Steckl, "A nearly ideal phosphor-converted white light-emitting diode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 14, p. 143309, Apr. 2008.

[38] Y. K. Lee, J. S. Lee, J. Heo, W. B. Im, and W. J. Chung, "Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 15, pp. 3276–3278, Aug. 2012.

[39] L. Yang, M. Chen, Z. Lv, S. Wang, X. Liu, and S. Liu, "Preparation of a YAG:Ce phosphor glass by screen-printing technology and its application in LED packaging," *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 13, pp. 2240–2243, Jul. 2013.

[40] J. B. Talbot, "Electrophoretic Deposition of Phosphors for Information Displays and Solid State Lighting," in *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, Springer, New York, NY, 2012, pp. 267–294.

[41] J. K. Han *et al.*, "Phosphor Development and Integration for Near-UV LED Solid State Lighting," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. R3138–R3147, Jan. 2013.

[42] H.-T. Huang, C.-C. Tsai, and Y.-P. Huang, "Conformal phosphor coating using pulsed spray to reduce color deviation of white LEDs," *Opt. Express*, vol. 18, no. 102, pp. A201–A206, Jun. 2010.

[43] "Strongly Enhanced Phosphor Efficiency in GaInN White Light-Emitting Diodes



Using Remote Phosphor Configuration and Diffuse Reflector Cup,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 5L, p. L649, May 2005.

[44] “Extracting phosphor-scattered photons to improve white LED efficiency - Narendran - 2005 - physica status solidi (a) - Wiley Online Library.” [Online]. Available: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.200510015/full>. [Accessed: 27-Sep-2017].

[45] Patrick Mottier, *LEDs for Lighting Applications*, 2009th ed. Wiley.

[46] “Scanning Electron Microscopy (SEM),” *Techniques*. [Online]. Available: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html). [Accessed: 27-Oct-2017].

[47] S. Fujita, Y. Umayahara, and S. Tanabe, “Influence of light scattering on luminous efficacy in Ce:YAG glass-ceramic phosphor,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 118, no. 1374, pp. 128–131, 2010.

[48] Y. Kim, S. Kim, F. Iqbal, H. Yie, and H. Kim, “Effect of transmittance on luminescence properties of phosphor-in-glass for LED packaging,” *Opt. Express*, vol. 23, no. 3, pp. A43–A50, Feb. 2015.

[49] S. Kim, H. Yie, S. Choi, A. Sung, and H. Kim, “Pore characteristics for improving luminous efficacy of phosphor-in-glass,” *Opt. Express*, vol. 23, no. 24, pp. A1499–A1511, Nov. 2015.

[50] [Online]. Available: [http://www.lrc.rpi.edu/programs/nlpiip/lightinganswers/lightsources/scripts/NLPIP\\_LightSourceColor\\_Script.m](http://www.lrc.rpi.edu/programs/nlpiip/lightinganswers/lightsources/scripts/NLPIP_LightSourceColor_Script.m). [Accessed: 27-Nov-2017].