



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
POSGRADO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

**ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE FOSFATO DE Zn-Li-Al ACTIVADO CON Tb<sup>3+</sup>  
y Eu<sup>3+</sup> PARA APLICACIONES DE LEDs BLANCOS.**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

**HEIDI ISELA FRANCISCO RODRIGUEZ**

DIRECTOR DE TESIS:

**DR. ULISES SINHUÉ ALEJANDRO CALDIÑO GARCÍA**

SINODALES

PRESIDENTE: DR. ABRAHAM NEHEMÍAS MEZA ROCHA

SECRETARIO: DR. GERARDO MUÑOZ HERNÁNDEZ

VOCAL: DR. ULISES SINHUÉ ALEJANDRO CALDIÑO GARCÍA

IZTAPALAPA, CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2019

## Dedicatorias

A mi madre, Martha

Gracias a su ayuda y apoyo logre cumplir esta meta.

A mis hijos, Angel y Sharon

Por ser mi fuente de inspiración y motivación para seguir superándome.

A mi esposo, Eduardo

Por acompañarme y estar a mi lado durante todo este tiempo en el que he trabajado en esta tesis.

## Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa por abrirme sus puertas y darme una formación académica.

A mi asesor de tesis, el Dr. Ulises Sinhue Alejandro Caldiño García por permitirme trabajar con él, además de su tiempo y apoyo, así como el haber compartido sus conocimientos para la elaboración de mi tesis.

A mis sinodales, el Dr. Gerardo Muñoz Hernández y el Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha, por sus comentarios, sus valiosas correcciones y su tiempo, para que lograra culminar mi trabajo de tesis.

A los profesores que me dieron catedra durante mi carrera, por sus palabras y motivación.

A mi familia, quienes me han apoyado y por haber creído en mí.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

## CONTENIDO

<b>Resumen.....</b>	<b>I</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I. Fundamentos Teóricos.....</b>	<b>3</b>
1.1. Grupo de las tierras raras.....	3
1.2. Estados electrónicos de los iones Tb <sup>3+</sup> y Eu <sup>3+</sup> .....	3
1.2.1. Ion Tb <sup>3+</sup> .....	4
1.2.2. Ion Eu <sup>3+</sup> .....	5
1.3. Regiones espectrales en el visible.....	7
1.4. Fotoluminiscencia.....	7
1.4.1. Proceso de absorción y emisión.....	8
1.4.2. Corrimiento Stokes.....	9
1.4.3. Tiempo de vida media ( $\tau$ ).....	10
1.5. Razón de distribución espectral.....	11
1.6. Relajación cruzada.....	11
<b>CAPITULO II. Transferencia de energía.....</b>	<b>13</b>
2.1. Transferencia de energía entre iones sensor-activador.....	13
2.2. Descripción de un proceso de transferencia de energía.....	15
2.3. Eficiencia de la transferencia de energía.....	18

<b>CAPITULO III. Análisis fotométrico.....</b>	<b>19</b>
3.1. Diagrama de cromaticidad CIE.....	20
3.2. Coordenadas de cromaticidad.....	20
3.3. Temperatura de color correlacionada (CCT).....	22
3.4. Pureza de color (CP).....	24
<b>CAPITULO IV. Resultados Experimentales.....</b>	<b>26</b>
4.1. Elaboración de la muestra y detalles experimentales.....	26
4.2. Fósforo vítreo de Zinc-Litio-Aluminio activado con Tb <sup>3+</sup> .....	29
4.3. Fósforo vítreo de Zinc-Litio-Aluminio activado con Eu <sup>3+</sup> .....	35
4.4. Fósforo vítreo de Zinc-Litio-Aluminio activado con Tb <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup> .....	38
4.5. Análisis Fotométrico para los vidrios de Zinc-Litio-Aluminio activados con Tb <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> y Tb <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup> .....	49
<b>Conclusiones.....</b>	<b>54</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>56</b>

## RESUMEN

En el presente trabajo se analizan los espectros de absorción, los espectros de emisión/excitación y tiempos de decaimiento para los vidrios de fosfato de Zinc-Litio-Aluminio dopados con  $Tb^{3+}$  (LAZT) y  $Eu^{3+}$  (LAZE). A partir de los niveles de energía correspondientes a los iones de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , se asigna la etiqueta a cada banda registrada en el espectro, esto se lleva a cabo de acuerdo a la longitud de onda, la cual tiene asociado un valor de energía.

Para el vidrio dopado con  $Tb^{3+}$ , excitando en 350 nm, se observó una emisión global verde con coordenadas de cromaticidad (0.285,0.585), con una pureza de color de 65.6%; para el vidrio dopado con  $Eu^{3+}$ , excitando en 393 nm, se reportó [14] una emisión global rojizo naranja con coordenadas de cromaticidad (0.638,0.354), con una pureza de color del 97.6%.

Los procesos de emisión radiativa y no-radiativa, que se observan en los espectros de los vidrios empleados, constituyen el mecanismo más habitual de desexcitación de un determinado estado excitado.

También se utiliza un vidrio de fosfato de Zinc-Litio-Aluminio codopado con  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  (LAZTE), para comparar los resultados de los vidrios dopados LAZT y LAZE con el vidrio codopado LAZTE.

Como se verá más adelante, en el estudio del vidrio codopado  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  existe una vía alternativa de relajación, el cual se le conoce como: proceso de transferencia de energía de un ion a otro ion vecino. Para este vidrio se observó una emisión de color que puede ser ubicado desde un rojizo naranja con una excitación de 318 nm, un blanco cálido excitando en 359 nm, hasta un blanco neutral excitando en 340 nm.

Se determina que la emisión del terbio  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  es muy atractiva por su capacidad para lograr acción láser verde de estado sólido [1] y que el vidrio codopado (LAZTE) es un buen material para la obtención de luz blanca, el cual puede ser útil para aplicaciones en dispositivos W-LEDs

## INTRODUCCIÓN

Los vidrios de óxidos son materiales muy versátiles que pueden ser activados con iones de tierras raras debido a su amplio rango de transparencia, índice de refracción isotrópico, bajas pérdidas de propagación, y sobre todo la facilidad para prepararlos [2]. En consecuencia ellos han contribuido al desarrollo de fibras ópticas [3], láseres [4], amplificadores ópticos [4,5], guías de onda ópticas [6], pantallas ópticas [7] y dispositivos emisores de luz blanca [8]. Actualmente los diodos emisores de luz blanca (W-LEDs) proporcionan una manera económica y eficiente, de la energía de iluminación, tanto en el hogar como en la industria, debido a sus ventajas de alta eficiencia luminosa, larga vida, buena estabilidad, respuesta rápida y son amigables con el medio ambiente, lo que los hace muy adecuados para la sustitución de las lámparas incandescentes convencionales y las lámparas fluorescentes [7].

La historia de los diodos emisores de luz (LEDs) se remonta hace más de un siglo, cuando se encuentra la primera observación, en el año de 1907 por Henry Joseph Round, descubre que los materiales inorgánicos pueden encenderse cuando se aplica una corriente eléctrica y crea el primer diodo semiconductor. Fue hasta 1962 que se desarrollaron los primeros LEDs visibles por el físico Nick Holonyak. En la década de los 70 surge la llegada de los LEDs rojos, verdes y amarillos, los cuales se utilizaron en pantallas numéricas y en aplicaciones de señalización. Posteriormente para el año 1990 el investigador japonés Shuji Nakamura desarrolló el primer LED de luz azul y un LED eficiente en la región verde del espectro (diodo InGaN) [7,9].

Una de las formas más habituales de la producción de fuentes de estado sólido para emisores de luz blanca, debido a su flexibilidad y alto potencial de afinar el color emitido, ha sido utilizar un fósforo vítreo como convertidor de luz monocromática de un LED azul o Ultravioleta a luz blanca [10].

Los diodos emisores de luz en la región ultravioleta cercano (NUV-LEDs) basados en InGaN [11] o AlGaIn [12] son algunas de las más adecuadas fuentes NUV por su buena eficiencia para excitación de fósforos y apropiada separación espectral entre la excitación NUV y la emisión visible. Las características más sobresalientes de tales fuentes luminiscentes, conocidos como pc-WLEDs (fósforo convertidor de LED blanco) son: la estabilidad y calidad de su color. Estas fuentes han logrado una eficiencia luminosa de 265 lm/W aproximadamente, el triple de las lámparas fluorescentes [13]. Entre los vidrios de óxidos, los fosfatos han demostrado ser excelentes anfitriones para incorporar activadores absorbentes de luz NUV-azul para aplicaciones en pc-WLEDs, debido a su alta transparencia en la región NUV-azul [14]. Entre tales activadores, los iones de  $Tb^{3+}$  pueden absorber la radiación NUV-azul, y además pueden actuar como eficientes donadores de tal radiación a iones aceptores tales como  $Eu^{3+}$  [15],  $Sm^{3+}$  [16] y el  $Dy^{3+}$  [17].

Por otro lado, los vidrios de fosfatos poseen temperatura de fusión baja, y un coeficiente de expansión térmica alto [18,19]; sin embargo, su poca estabilidad química es un fuerte inconveniente para muchas aplicaciones [19,20]. Se ha encontrado que los enlaces  $Al_2O_3$  mejora la estabilidad química de los vidrios de fosfato [20]. Además, también se ha reportado que la combinación de litio y aluminio en estos materiales mejora la alta transparencia y estabilidad térmica, lo que los hace muy atractivos para aplicaciones optoelectrónicas, fotónicas y pc-WLEDs [21]. Considerando todas estas perspectivas, y dada la importancia actual de encontrar nuevos fósforos para el diseño de dispositivos ópticos (laser verde), y fuentes de luz de color rojizo-anaranjado o blanco, una investigación espectroscópica de vidrios de fosfato de zinc-litio-aluminio dopados individualmente con  $Tb^{3+}$ , y codopados con  $Tb^{3+} / Eu^{3+}$ , es el objetivo de este trabajo.

## CAPITULO I. Fundamentos Teóricos.

### 1.1. Grupo de las tierras raras.

El grupo de los elementos químicos denominados tierras raras está formado por el grupo de los lantánidos, además de Escandio e Itrio y los actínidos, cuyos elementos se ubican en el bloque "f" de la Tabla periódica. El grupo de los lantánidos tienen radios iónicos muy parecidos, además de tener propiedades que se encuentran estrechamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas  $[Xe]6s^24f^n$ , donde  $n$  varía de 1 a 14. Los estados  $4f^n$  se encuentran apantallados por los orbitales más externos  $5s^2$  y  $5p^6$ . Los compuestos de los lantánidos tienen una gran cantidad de aplicaciones, muchas de las cuales se relacionan con las propiedades ópticas asociadas con las transiciones  $f - f$ . Por sus propiedades estos iones pueden ser utilizados como impurezas para ser introducidos en una red huésped, proporcionándole nuevas propiedades ópticas a ésta. Su principal estado de oxidación suele ser  $3+$ , y su configuración electrónica va como  $[Xe]4f^n$ . En tal estado presentan transiciones ópticas relativamente eficientes dentro del nivel  $4f$ , el cual es insensible a la influencia de los alrededores debido al efecto de apantallamiento. La mayoría de estos iones producen una eficiente luminiscencia con espectros compuestos por líneas asociadas con la transición  $4f \rightarrow 4f$  en la región visible a infrarroja. Los números cuánticos que satisfacen al orbital f son: número cuántico principal  $n = 4$ , número cuántico de momento angular  $l = 3$ , número cuántico magnético  $m_l = \{+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3\}$ ; es decir, el estado energético está degenerado siete veces [22].

### 1.2. Estados electrónicos de los iones $Tb^{3+}$ y $Eu^{3+}$ .

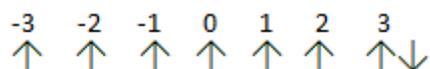
Los estados electrónicos se etiquetan introduciendo los números cuánticos  $L$  y  $s$ , que corresponden al momento angular orbital y momento angular de espín, respectivamente, de cada electrón; sus valores son  $L=0, 1, 2, 3$ , etcétera, los cuales se representan por S, P, D, F, etc. La interacción espín-órbita ( $J$ ) juega un papel

importante que permite describir a los estados electrónicos completamente, usando la notación  $^{2s+1}L_J$ ; dicho número cuántico forma los valores  $J = |L + s|, |L + s - 1|, \dots, |L - s|$ . Para saber cuál estado electrónico es de menor energía se toma  $J_+ = |L + s|$  si la capa cuántica está ocupada más del 50% o  $J_- = |L - s|$  si la capa cuántica está ocupada al 50% o menos.

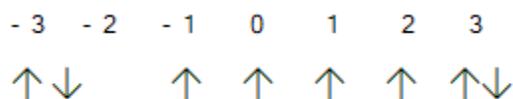
### 1.2.1. Ion $Tb^{3+}$

Su configuración electrónica es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^8 5s^2 5p^6$ . Este ion tiene 8 electrones libres en la capa de valencia. Si se hace la descripción de sus estados electrónicos, al nivel  $4f^8$  le corresponde  $l=3$ ,  $m_l=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ . La capa cuántica se llena cumpliendo la regla de Hund: “Cuando más de un orbital posee la misma energía, los electrones ocuparan orbitales separados y lo harán con espines paralelos  $\uparrow\uparrow$ ”, principio formulado por el físico Friedrich Hund, y el principio de exclusión de Pauli que establece que: “No más de dos electrones pueden ocupar un solo orbital, y si dos de ellos lo ocupan, entonces sus espines deberán estar apareados”, enunciado por el físico Wolfgang Ernst Pauli.

Una posibilidad de acomodar los electrones para determinar el estado fundamental es:



Con 6 electrones desapareados,  $s=3$ , y con  $L=3$  le corresponde la letra F, la multiplicidad de espín  $2s+1=7$ , y la interacción espín-órbita  $J_+ = |L + s| = 6$  y  $J_- = |L - s| = 0$ . Por lo tanto, como la capa está ocupada con más del 50% de electrones el estado fundamental se denota como  ${}^7F_6$ , y se sigue con los estados  ${}^7F_j$  con  $j=5, 4, 3, 2, 1, 0$ . Cuando se hace el reacomodo de electrones dentro de la misma capa cuántica, se puede obtener otro estado electrónico para el ion  $Tb^{3+}$ , por ejemplo, si ahora el arreglo es de la forma:

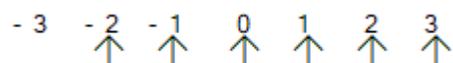


Para este caso hay 4 electrones desapareados, para el cual  $s=2$ , y con  $L=2$  le corresponde la letra D. La multiplicidad de espín  $2s+1=5$  y la interacción espín-órbita es  $J_+ = 4$  y  $J_- = 0$ . De esta manera se logra el primer estado electrónico excitado para el ion  $Tb^{3+}$ , etiquetado como  $^5D_4$ , continuando con los estados excitados  $^5D_j$  con  $j=3,2,1,0$ . Si se sigue este análisis es posible conocer los siguientes estados electrónicos excitados del  $Tb^{3+}$ . Se trata de una transición prohibida, basándose en dos propiedades:

- La regla de Laporte, “una transición es prohibida si solo implica una redistribución de electrones dentro de un mismo tipo de orbitales de una misma capa cuántica”.
- Existe un cambio de multiplicidad de espín.

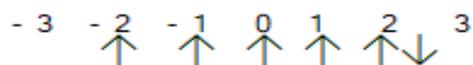
### 1.2.2. Ion $Eu^{3+}$

Su configuración electrónica es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$  con 6 electrones libres en la capa de valencia. Se hace el mismo análisis que el anterior, y se obtiene:



Se obtienen los valores  $s=3$ , y  $L=3$ . Por lo tanto, le corresponde la letra F, multiplicidad de espín  $2s+1=7$ , y la interacción espín-órbita  $J_+ = 6$  y  $J_- = 0$ . La capa está ocupada menos del 50%, por lo que el estado fundamental se describe por  $^7F_0$ , y se sigue con los estados  $^7F_j$  con  $j=1, 2, 3, 4, 5, 6$ .

Por ejemplo, si se desea encontrar el primer estado excitado, se hace un reacomodo de electrones. Otra posibilidad será:



Se muestra que hay 4 electrones desapareados, para la cual  $s=2$ , y con  $L=2$  le corresponde la letra D, multiplicidad de espín  $2s+1=5$ , y la interacción espín-orbita  $J_+ = 4$  y  $J_- = 0$ . Por lo tanto, el primer estado excitado se etiqueta como  ${}^5D_0$ , continuando con los estados excitados  ${}^5D_j$  con  $j=1, 2, 3, 4$ . Se trata de una transición prohibida de acuerdo a las propiedades antes mencionadas. De esta manera se obtiene el diagrama de niveles de energía (Fig. 1.1) para los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ .

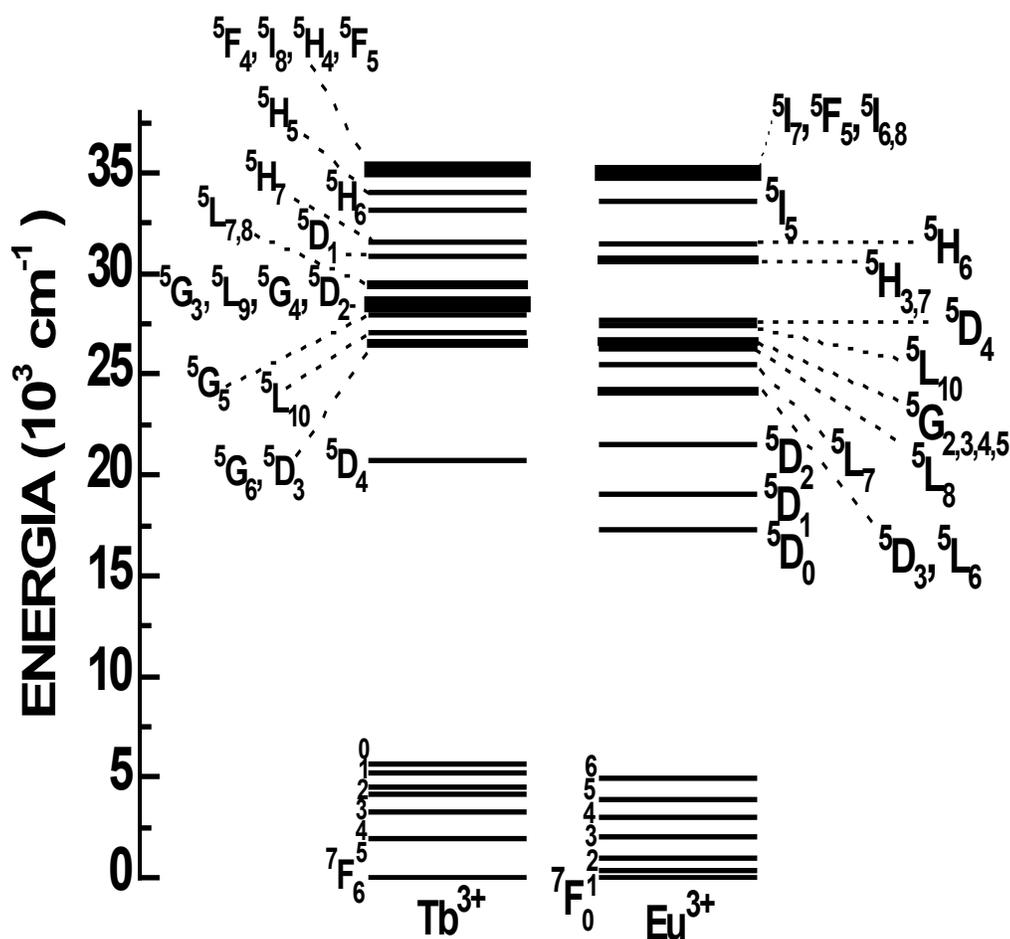


Fig. 1.1. Diagrama de niveles de energía correspondiente a los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ .

### 1.3. Regiones espectrales en el visible.

El espectro electromagnético, clasifica diferentes tipos de radiación electromagnética dependiendo de su longitud de onda. Tradicionalmente se divide en regiones espectrales conocidas como: rayos gamma, rayos X, radiación ultravioleta, luz visible, radiación infrarroja, ondas de radio y microondas.

La región visible es una de las regiones del espectro electromagnético que el ojo humano es capaz de percibir. A la radiación electromagnética en este rango de longitud de onda se le conoce como luz visible el cual se divide según su longitud de onda en las siguientes regiones [23]:

Color	$\lambda(\text{nm})$
Violeta	390-455
Azul	455-492
Verde	492-577
Amarillo	577-597
Naranja	597-622
Rojo	622-700

### 1.4. Fotoluminiscencia.

La luminiscencia es el proceso mediante el cual un electrón que se encuentra en el estado excitado pasa a un estado de menor energía liberando el excedente de energía en forma de fotones.

Cuando se lleva al electrón de su estado fundamental a un estado excitado y la fuente de excitación son fotones, a este fenómeno luminiscente se le conoce como fotoluminiscencia.

El decaimiento o relajación entre los niveles de energía de un ion excitado puede ser radiativo y no radiativo. Cuando se trata de una transición no radiativa, la diferencia de energía entre dos niveles es muy pequeña, la energía excedente puede transformarse en otros tipos de energía, por ejemplo: calor, corriente eléctrica, etcétera. Las transiciones no radiativas ocurren frecuentemente a escalas de tiempo más cortas que las transiciones radiativas. Si la diferencia de energía entre dos niveles es suficientemente grande, tal que permite la emisión de fotones, se trata de una transición radiativa.

#### **1.4.1. Proceso de absorción y emisión.**

La absorción describe el proceso cuando un electrón que se encuentra en su estado fundamental absorbe un fotón de energía  $h\nu$ , lo que le permite hacer una transición a uno de los estados excitados del ion correspondiente a dicha energía.

El espectro de absorción muestra la fracción de la radiación electromagnética incidente que un material absorbe dentro de un rango de longitudes de onda, es decir, registra las transiciones desde el estado fundamental a estados de mayor energía.

El proceso de emisión sucede cuando el ion se encuentra en estado excitado (una vez que absorbe energía) y decae a un estado de menor energía o al estado fundamental, y como resultado se obtiene la emisión de un fotón. La emisión puede ser espontánea o estimulada.

En un espectro de emisión, se muestra el estudio de la emisión luminiscente, en el que se fija una longitud de onda de excitación, la cual equivale a la energía que absorbe el ion, para lograr la transición a algún estado excitado, y decaer de forma radiativa y no radiativa dando como resultado una composición espectral de la luz emitida.

### 1.4.2. Corrimiento Stokes.

Los estudios del matemático y físico George Gabriel Stokes revelan que la longitud de onda de la luz emitida será mayor (menor energía) que la longitud de onda de la luz absorbida (mayor energía). La diferencia de energía es una medida de lo que se conoce como corrimiento Stokes, se determina de la siguiente manera:

$$\Delta E(cm^{-1}) = E_{abs} - E_{emi},$$

donde  $E_{abs}$  es la energía de la luz absorbida y  $E_{emi}$  es la energía de la luz emitida.

Para explicar este corrimiento se utiliza el esquema de coordenadas configuracional donde se muestra que sucede en realidad en este proceso cuando se habla de un sistema de dos niveles.

Un electrón, que se encuentra en una posición de equilibrio  $Q_0$  en el estado fundamental, es llevado al estado excitado absorbiendo una energía  $h\nu_{abs}$  cuya posición final es la misma que su posición inicial. Tal electrón, ya en el estado excitado, se relaja por un proceso no radiativo, obteniendo una posición  $Q_0'$ , de la cual emite con una energía  $h\nu_{emi}$  hasta llegar al estado fundamental conservando la misma posición. Finalmente, el electrón se relaja dentro del mismo estado electrónico a la mínima posición de equilibrio en el estado fundamental, ver Fig. 1.2.

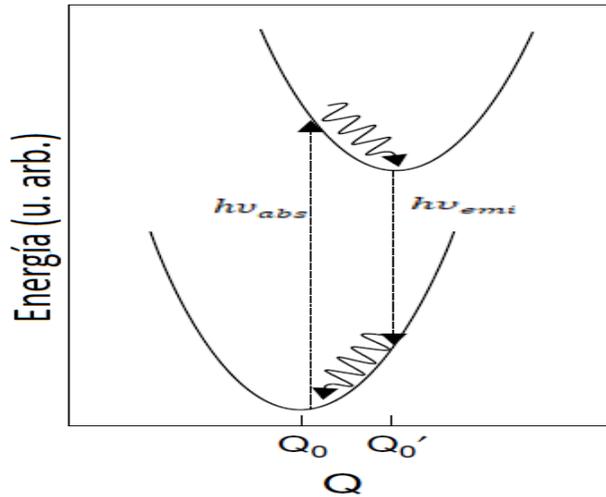


Fig. 1.2. Esquema de coordenada configuracional que representa el corrimiento Stokes.

### 1.4.3. Tiempo de vida media ( $\tau$ ).

La emisión espontánea o inducida de un cuanto de energía (como un fotón o un fonón) por lo general ocurre poco después de que el ion haya sido promovido al estado excitado. El ion excitado decae a un estado de menor energía a través de un decaimiento radiativo o un decaimiento no radiativo. La intensidad de luz emitida sigue una ley de decaimiento exponencial dada de la siguiente manera:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1.1)$$

donde  $I(t)$  es la intensidad de emisión al tiempo  $t$ ,  $I_0$  es la intensidad inicial ( $t=0$ ) y  $\tau$  es la vida media, que representa el tiempo en que la intensidad emitida se reduce a  $I_0/e$ , y puede obtenerse a partir de la pendiente de la recta resultante de la gráfica  $\log I(t)$  vs  $t$ . Es importante notar que este valor de  $\tau$  proporciona el tiempo de decaimiento total (decaimiento radiativo y no radiativo).

Si la curva de decaimiento de la emisión de iones excitados no sigue una función exponencial, se calcula un tiempo promedio de decaimiento  $\tau_m$  para la vida media, que se obtiene a través de la siguiente relación [1]:

$$\tau_m = \frac{\int t I(t) dt}{\int I(t) dt} \cdot \quad (1.2)$$

### 1.5. Razón de distribución espectral.

La razón de distribución espectral de las intensidades de emisión proporciona información sobre la viabilidad de una transición para alcanzar la emisión estimulada.

La distribución espectral experimental,  $\beta_{\text{exp}}$ , se estima a partir de la ecuación:

$$\beta_{\text{exp}} = \frac{\int_a^b I(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty I(\lambda) d\lambda} \quad (1.3)$$

Para calcular dicha distribución se considera el cociente de intensidad integrada de cada transición, entre la intensidad integrada total de las emisiones. La suma de las intensidades integradas de cada transición debe dar 100%.

### 1.6. Relajación cruzada.

El proceso de relajación cruzada (Fig. 1.3) se puede observar, cuando el vidrio de muestra es dopado con diferentes concentraciones de impurezas (Fig. 1.4). Si el material fue dopado con una baja concentración de impurezas, en este caso se utiliza el  $\text{Tb}^{3+}$ , los iones dentro del material estarían más alejados unos de otros y tendrían poca posibilidad de realizar este proceso de relajación cruzada, y por lo tanto emiten desde el nivel  ${}^5\text{D}_3$  y entonces en el espectro de emisión logramos ver estas bandas. Solo aquellos iones de  $\text{Tb}^{3+}$  que estén más cerca unos de otros logran tal proceso, de manera que los iones que se encuentran en el nivel de energía  ${}^5\text{D}_3$  se relajan al nivel emisor  ${}^5\text{D}_4$ .

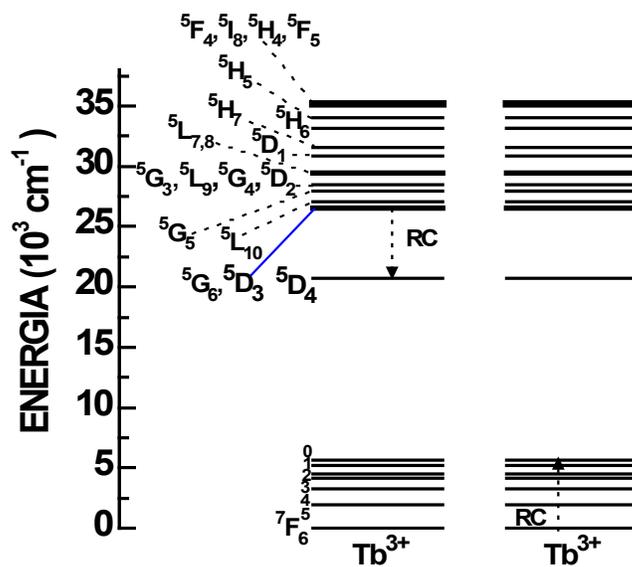


Fig. 1.3. Diagrama de niveles de energía del  $Tb^{3+}$  que muestra el proceso de relajación cruzada (RC).

En el caso que se tengan altas concentraciones de  $Tb^{3+}$ , los iones estarían más unidos lo que les permite realizar el proceso de relajación cruzada ( ${}^5D_3 + {}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4 + {}^7F_0$ ), como se muestra en la Fig. 1.3. Por lo tanto en el espectro de emisión (ver Fig. 1.4) se observa que las emisiones del nivel  ${}^5D_4$  son de mucho mayor intensidad que las bandas de emisión del nivel  ${}^5D_3$ .

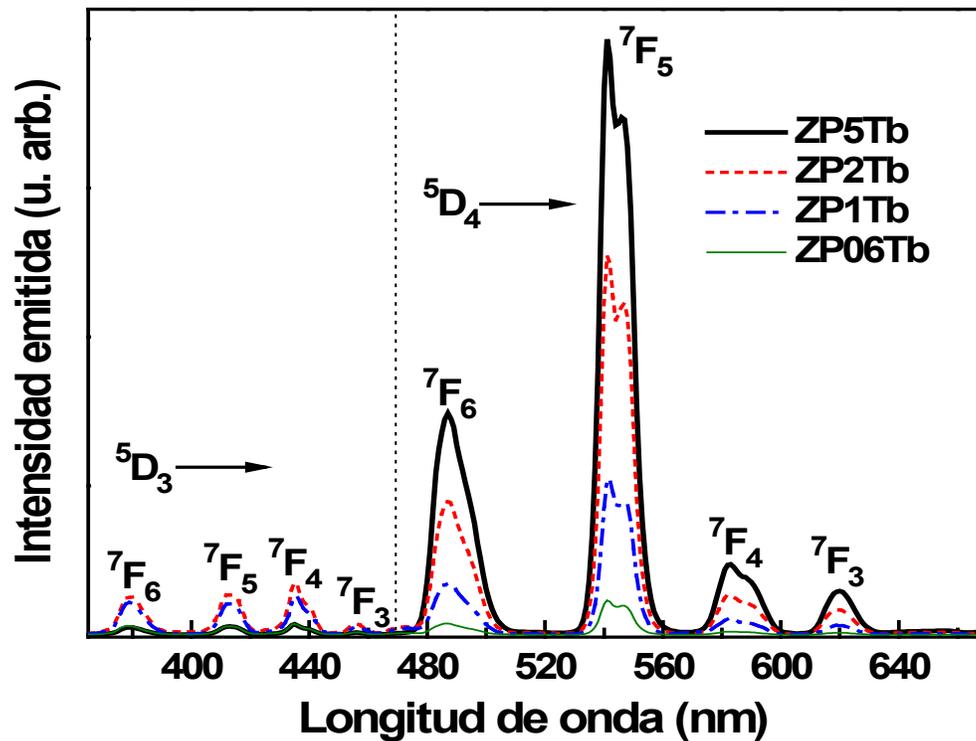


Fig. 1.4. Espectro de emisión de los vidrios de fosfato de zinc dopados con diferentes concentraciones de Tb<sup>3+</sup>. Los vidrios fueron excitados en 350 nm. La figura fue tomada de la referencia [1].

## CAPITULO II. Transferencia de energía.

### 2.1. Transferencia de energía entre iones sensor-activador.

El proceso de transferencia de energía, tiene lugar cuando un ion recibe radiación electromagnética, la cual absorbe permitiendo la transición a uno de los estados excitados. Posteriormente, al relajarse, la energía de excitación puede viajar dentro

del sólido del ion que absorbe la energía, conocido como ion sensor, al ion encargado de emitir, conocido como ion activador.

Este proceso se clasifica en dos diferentes tipos de mecanismos: Transferencia de energía radiativa y Transferencia de energía no radiativa (ver Fig. 2.1). El proceso de transferencia de energía radiativa es un mecanismo de reabsorción radiativa en donde el ion sensor emite un fotón real de energía  $h\nu$  que es absorbido por el ion activador, y el cual posteriormente emite. En este tipo de mecanismo es necesario que el sensor tenga transiciones permitidas. Un ejemplo es la transferencia de energía radiativa del ion sensor ( $\text{Ce}^{3+}$ ), que tiene transiciones permitidas, al ion activador ( $\text{Dy}^{3+}$ ). Como se puede ver en la fig. 2.2, en la región donde existe excitación del  $\text{Dy}^{3+}$  hay una reabsorción del  $\text{Ce}^{3+}$ , se puede observar este fenómeno en el espectro de emisión del  $\text{Ce}^{3+}$  aproximadamente en una longitud de onda de 450 nm [24].

El segundo mecanismo ocurre por un proceso resonante mecánico-cuántico donde se transfiere la energía de excitación del ion sensor al ion activador mediante el intercambio de un fotón virtual vía una interacción eléctrica multipolar (dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo o cuadrupolo-cuadrupolo), o por una interacción de tipo de intercambio.

Para que ocurra la transferencia de energía no radiativa se debe cumplir con las siguientes condiciones: i) el ion sensor debe ser un buen absorbedor de radiación, ii) que la distancia de interacción sensor-activador no sea mayor que la distancia crítica de transferencia de energía y iii) que bandas de emisión del sensor traslapen significativamente con bandas de absorción (excitación) del activador.

La distancia crítica de transferencia de energía es definida como la separación sensor-activador tal que la razón de transferencia de energía entre sensores y activadores  $P_{s-a}$  es igual a la razón de decaimiento de sensores en ausencia de activadores  $(1/\tau_s^0)$ .

$$P_S - a = \frac{1}{\tau_s^0} \text{ (Distancia de interacción crítica de transferencia de energía).}$$

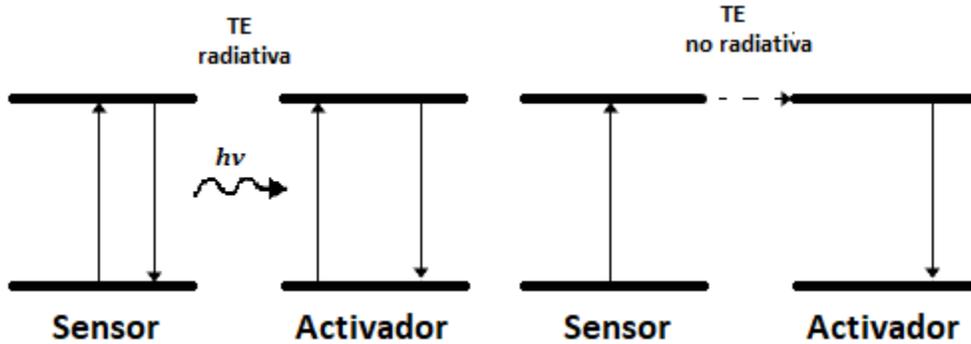


Fig. 2.1. Diagrama que explica los mecanismos de transferencia de energía radiativa (izquierda) y no radiativa (derecha).

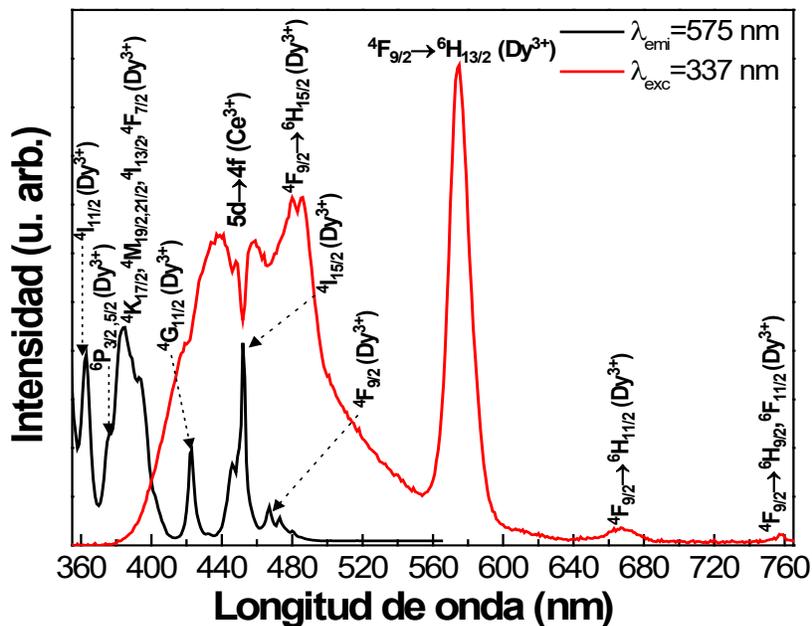


Fig. 2.2. Espectro de emisión del vidrio ZNCeDy excitado en 337 nm en traslaje con espectro de excitación del vidrio ZNDy monitoreado en 575 nm. La figura fue tomada de la referencia [24].

## 2.2. Descripción de un proceso de transferencia de energía.

A partir de medidas experimentales se puede estimar la razón de transferencia de energía, la cual nos permite obtener información del tipo de interacción entre el ion

sensor y el ion activador, así como la distancia de interacción entre los iones que intervienen en el proceso de transferencia de energía.

La probabilidad o razón de transferencia de energía sensor-activador  $P_{s-a}$  a través de una interacción eléctrica dipolo-dipolo (d-d) está dado por:

$$P_{s-a}^{d-d} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_a}{4\pi n^4 \tau_s^0} \left( \frac{1}{R_{s-a}} \right)^6 \Omega \quad (2.1)$$

donde  $R_{s-a}$  es la distancia de interacción entre el ion sensor y el ion activador,  $Q_a$  es la absorbancia integrada del ion activador,  $n$  es el índice de refracción de la muestra,  $\hbar$  es la constante de Dirac,  $c$  es la velocidad de la luz,  $\tau_s^0$  es la vida media intrínseca, es decir, la vida media de la emisión del sensor en ausencia del activador,  $\Omega$  es la integral de traslape.

A través de una interacción eléctrica dipolo-cuadrupolo (d-q), la probabilidad o razón de transferencia de energía sensor-activador se expresa como:

$$P_{s-a}^{d-q} = \frac{3\hbar^4 c^4 f_q \lambda_s^2 Q_a}{4\pi n^4 \tau_s^0 f_d} \left( \frac{1}{R_{s-a}} \right)^8 \Omega \quad (2.2)$$

donde  $\lambda_s$  es la posición de longitud de onda de la emisión del sensor,  $f_q$  y  $f_d$  son las resistencias de oscilador de las transiciones dipolar y cuadrupolar eléctricas, respectivamente, del ion activador.

De acuerdo con Dexter [25], la razón de transferencia de energía es proporcional a la integral de traslape espectral  $\Omega$  entre las funciones de forma de línea normalizadas de la emisión del sensor  $F_s(E)$  y de la absorción del activador  $F_a(E)$ :

$$\Omega = \int [F_s(E)F_a(E)/E^4] dE. \quad (2.3)$$

Para determinar el mecanismo dominante que tiene lugar en la transferencia de energía sensor-activador se utiliza el modelo de Inokuti-Hirayama [26]. En el caso de interacción multipolar eléctrica, y asumiendo que la transferencia de energía desde el sensor al activador es mucho más rápida que la difusión de la energía entre iones sensores, la evolución temporal de la intensidad de emisión se ajustó a través de la siguiente expresión [26]:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_s^0} - \gamma_s t^{3/S}\right), \quad (2.4)$$

donde  $I_0$  es la intensidad inicial en  $t=0$ ,  $\tau_s^0$  es la vida media intrínseca,  $\gamma_s$  es el parámetro de transferencia de energía directa del sensor al activador y  $S$  es el parámetro de interacción multipolar.

Toma valores de  $S = 6, 8$  y  $10$  para interacciones eléctricas dipolo-dipolo (d-d), dipolo-cuadrupolo (d-q) y cuadrupolo-cuadrupolo (q-q), respectivamente.

La distancia de interacción sensor-activador crítica de transferencia de energía  $R_C$  y el parámetro  $\gamma_s$  están relacionados de la siguiente forma [14]:

$$\gamma_s = \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right) \rho \left(\frac{R_C}{\tau_s^{0^{1/S}}}\right)^3 \quad (2.5)$$

Donde  $\rho$  es la concentración de iones activadores y  $\Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right)$  es la función gama de Euler's, con valores de 1.77, 1.43 y 1.30 para  $S = 6, 8$  y  $10$ , respectivamente.

Si se trata de una distribución aleatoria de iones ( $D_{azar}$ ) se utiliza la concentración total de iones  $\rho_{total}$  (sensores más activadores). Suponiendo que hay un ion en el centro de una esfera de radio  $R$ , entonces

$$\rho_{total} \frac{4\pi R^3}{3} = 1. \quad (2.6)$$

La distancia más corta entre tal distribución de iones está dado por  $D_{azar} = 2R$ . Por lo tanto, la distancia de interacción promedio se puede calcular a partir de la relación [27]:

$$D_{azar} = 2 \left( \frac{3}{4\pi\rho_{total}} \right)^{1/3} \quad (2.7)$$

### 2.3. Eficiencia de la transferencia de energía.

La probabilidad de emisión de los iones sensores excitados ( $1/\tau_s$ ) aumenta con la transferencia de energía no radiativa a los iones activadores  $P_{s-a}$  de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_s^0} + P_{s-a}. \quad (2.8)$$

La probabilidad de transferencia de energía  $P_{s-a}$  puede ser expresada en términos de los tiempos de decaimiento del sensor, en presencia del activador,  $\tau_s$ , y en ausencia del activador,  $\tau_s^0$ :

$$P_{s-a} = \frac{1}{\tau_s} - \frac{1}{\tau_s^0}. \quad (2.9)$$

Tomando en cuenta que la eficiencia  $\eta$  de la transferencia de energía puede definirse como la razón de la probabilidad de transferencia y la probabilidad de emisión del sensor:

$$\eta = \frac{P_{s-a}}{1/\tau_s}. \quad (2.10)$$

Entonces de las ecuaciones (2.9) y (2.10),  $\eta$  se puede expresar en términos de los tiempos de decaimiento del sensor [28]:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_s^o} . \quad (2.1)$$

### **CAPITULO III. Análisis fotométrico.**

El análisis fotométrico es un estudio cuantitativo del color emitido por una muestra, su temperatura de color correlacionada y pureza de color, a partir del espectro de emisión.

### 3.1. Diagrama de cromaticidad CIE 1931.

Es un diagrama en el que se trazan en sólo dos dimensiones las coordenadas de cromaticidad de los triestímulos de color ideados por la CIE para definir sus espacios de color, Fig. 3.1. La frontera externa del diagrama es el nicho espectral, cuyas longitudes de onda en nanómetros. Fue establecido en 1931 por la Comisión Internacional de Luminiscencia ó Comission Internationale de l'Éclairage (CIE), basándose en una serie de experimentos realizados a finales de los años 1920 por W. David Wright y John Guild. El diagrama de cromaticidad es una herramienta para especificar cómo el ojo humano experimentará la luz recibida de un determinado espectro de emisión.

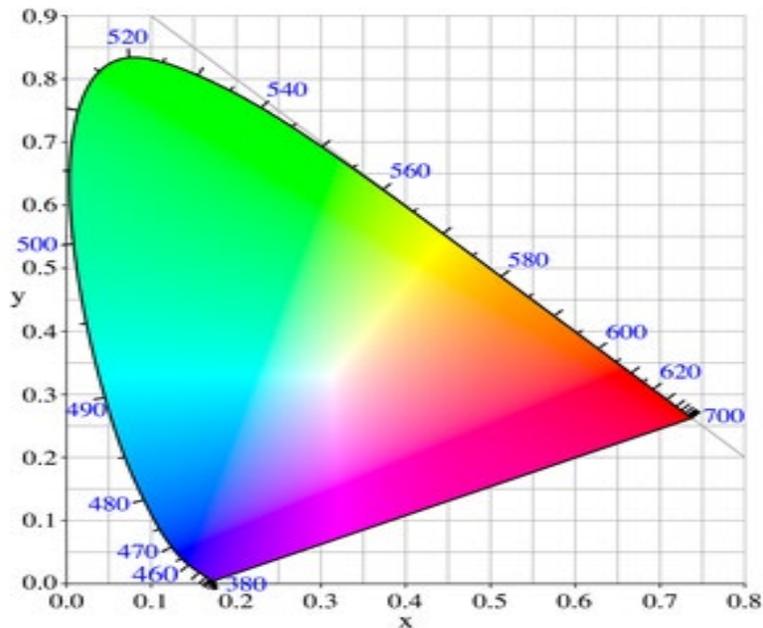


Fig. 3.1. Diagrama de cromaticidad CIE 1931.

### 3.2. Coordenadas de cromaticidad.

El sistema CIE de determinación del color se basa en la elección de tres primarios imaginarios como colores patrón para la formación por mezclas aditivas de todos los demás colores del espectro. Un principio enunciado por Newton (1672), reafirmado por Young (1802) y verificado en la práctica, afirma que cualquier color

puede ser igualado por la suma de tres colores primarios convenientemente elegidos, así el color desconocido puede especificarse por esas cantidades llamadas valores triestímulos (fig. 3.2).

Los valores triestímulos son las cantidades de los tres colores primarios (rojo, verde y azul) que permiten describir un estímulo cromático. Los triestímulos CIE 1931 se llaman X, Y, Z.

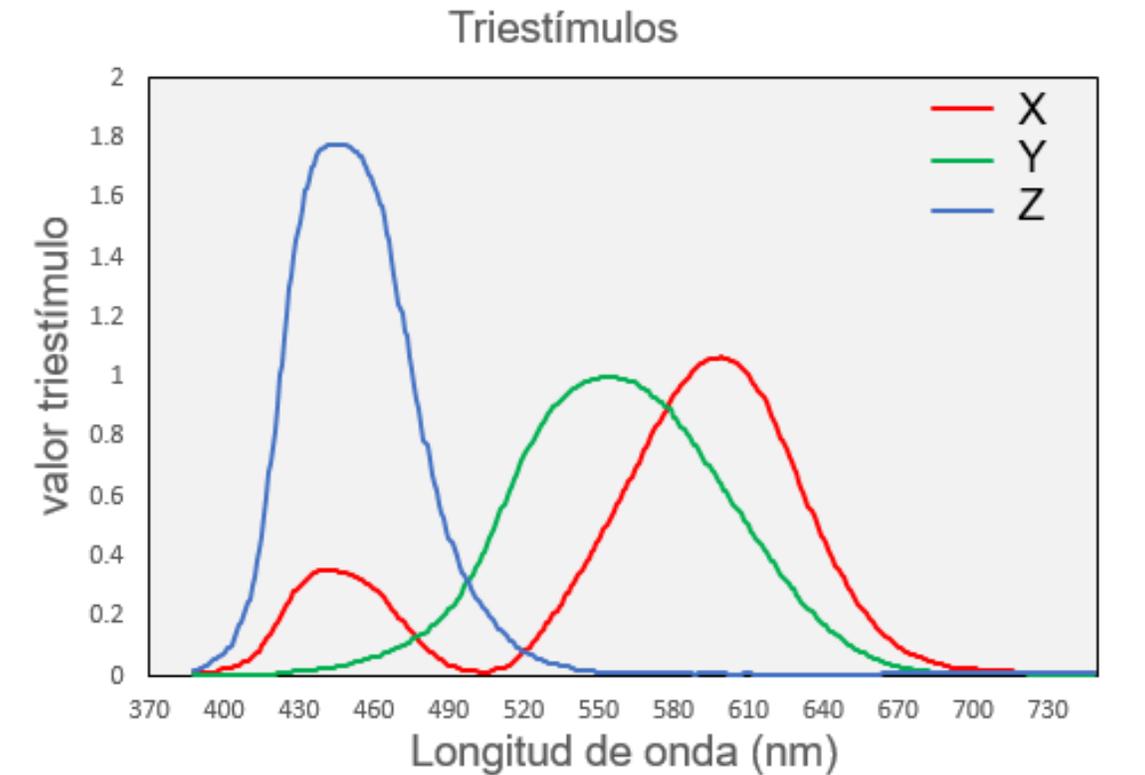


Fig. 3.2. Valores triestímulos CIE 1931.

La CIE estandarizó un procedimiento para obtener dos valores cromáticos x e y a partir de los valores triestímulos X,Y,Z, llamadas coordenadas de cromaticidad, que se obtienen por medio de las relaciones:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} , y = \frac{Y}{X+Y+Z} . \quad (3.1)$$

De esta manera un color puede mostrarse en un sistema cartesiano (diagrama de cromaticidad) como un punto de coordenadas  $(x, y)$ .

### 3.3. Temperatura de color correlacionada (CCT).

La temperatura de color de una fuente de luz se define comparando su color dentro del espectro luminoso con el de la luz que emitiría un cuerpo negro calentado a una temperatura determinada. Por este motivo esta temperatura de color se expresa en Kelvin, a pesar de no reflejar expresamente una medida de temperatura, es una forma simplificada de describir las propiedades espectrales de una fuente de luz. Dado que es un solo valor, la CCT ha liderado la industria de la iluminación como indicador para informar la apariencia del color de la luz emitida por las fuentes artificiales. Convencionalmente, de acuerdo a la escala de la CCT (ver fig. 3.3), es denominada luz blanca cálida aquella fuente que presenta una temperatura por debajo de los 4000 K (apariciencia amarillenta), luz blanca neutra la que se encuentra entre los 4000<5000 K, y luz blanca de día o fría aquella que presenta una CCT por encima de los 5000 K.

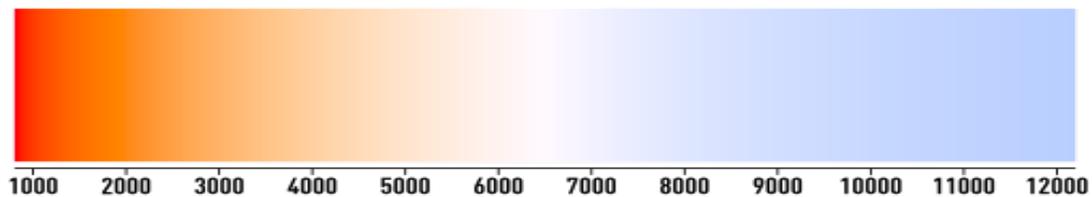


Fig. 3.3. Color de un cuerpo negro entre 800 y 12000 K.

La tabla 3.2 muestra varios tipos de fuente de luz con su correspondiente temperatura de color. Se muestran los rangos de temperatura en grados Kelvin y su respectivo tipo de fuente.

Tabla 3.2. Tipos de fuentes de luz con sus correspondientes temperaturas de color correlacionada.

Grados Kelvin	Tipo de fuente de luz
1700-1800	Llama
1850-1930	Llama de vela
2000-3000	Sol: al amanecer o al atardecer
2500-2900	Bulbos de tungsteno del hogar
3000	Lámpara de tungsteno 500W-1kW
3200-3500	Luces de cuarzo
3200-7500	Luces fluorescentes
3275	Lámpara de tungsteno 2kW
3380	Lámpara de tungsteno 5kW, 10kW
5000-5400	Luz del Sol: directa al mediodía
5500-6500	Luz del día (sol + cielo)
5500-6500	Bruma
6000-7500	Cielo nublado
6500	Monitor RGB
7000-8000	Área de sombra al aire libre
8000-10000	Cielo parcialmente nublado

Para calcular la temperatura de color se utiliza la *ecuación de McCamy* que hace uso de las coordenadas de cromaticidad  $(x, y)$  a partir de la siguiente ecuación [29]:

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.6n + 5520.33. \quad (3.2)$$

Donde

$$n = \frac{x - 0.332}{y - 0.186}.$$

Se trata de la pendiente de una recta que se forma entre un punto  $(x, y)$  y el epicentro de la convergencia que se encuentra en el diagrama de cromaticidad en el punto  $(0.332, 0.186)$ .

### 3.4. Pureza de color (CP).

La saturación, colorido o pureza es la intensidad de un matiz específico se basa en la pureza del color. Un color muy saturado tiene un color vivo e intenso, mientras que un color menos saturado parece más descolorido y gris.

La pureza de color puede ser estimada a partir del promedio pesado de las coordenadas de color  $(x, y)$  de la emisión de la muestra relativas a las coordenadas CIE1931  $(x_i = 0.3101, y_i = 0.3162)$  del iluminante de la fuente standard C y las coordenadas de la longitud de onda dominante  $(x_d, y_d)$  relativas a las coordenadas  $(x_i, y_i)$ , ver fig. 3.4, de acuerdo a la siguiente relación [30]:

$$CP = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2+(y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2+(y_d-y_i)^2}} \times 100\%. \quad (3.3)$$

Donde  $(x_d, y_d)$  son aquellas coordenadas de la longitud de onda monocromática del espectro que tienen el mismo color al de la fuente de luz, es decir, las coordenadas  $(x_d, y_d)$  se ubican en la misma recta que conecta los puntos del iluminante C y del color de la muestra. La longitud de onda dominante se determina de la intersección de dicha recta con el locus exterior de puntos a lo largo del borde espectral del diagrama de cromaticidad CIE1931.

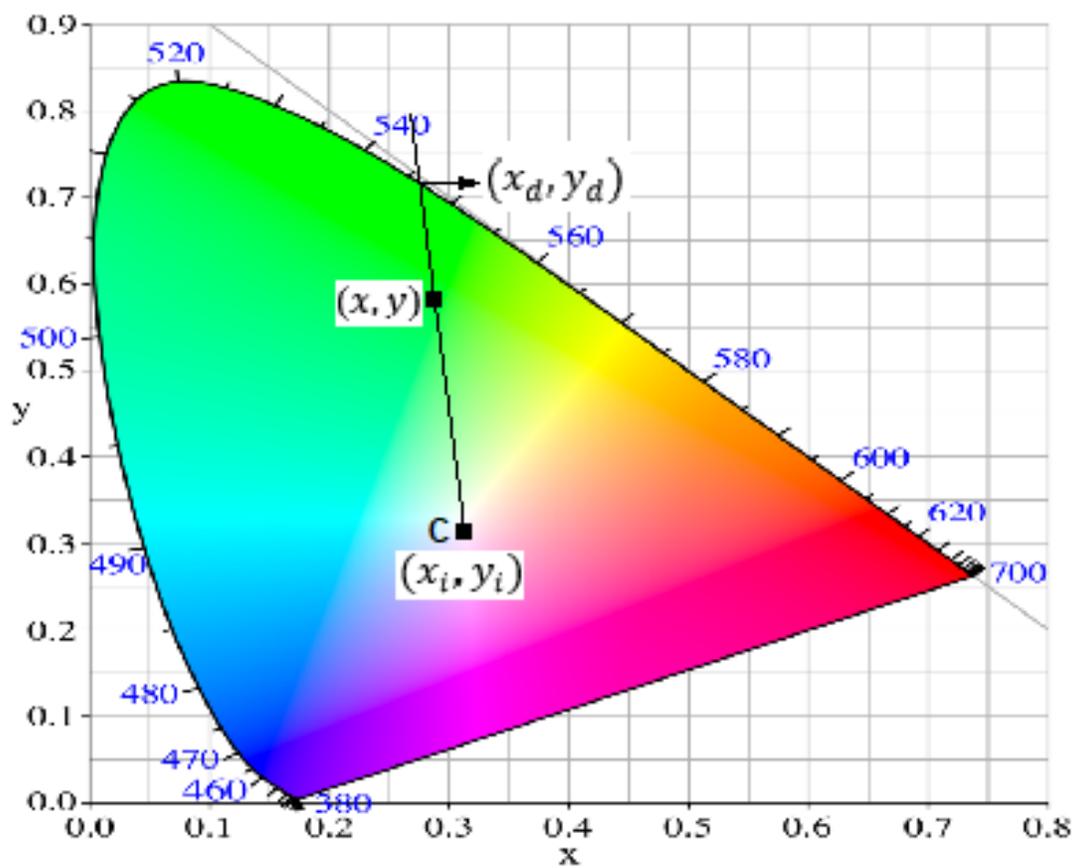


Fig. 3.4. Coordenadas de cromaticidad CIE1931 mostrando las coordenadas que se requieren para calcular la pureza de color ( $CP$ ).

## CAPITULO IV. Resultados Experimentales

### 4.1. Elaboración de la muestra y detalles Experimentales.

Las composiciones molares de los vidrios de fosfato de Zinc-Litio-Aluminio estudiados son:

5.0 Li<sub>2</sub>O-5.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39.0 ZnO-50.0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-1.0 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

5.0 Li<sub>2</sub>O-5.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39.0 ZnO-50.0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-1.0 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y

5.0 Li<sub>2</sub>O-5.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-39.0 ZnO-50.0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-1.0 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1.0 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Estos vidrios serán referidos en lo sucesivo como LAZT, LAZE y LAZTE, respectivamente.

Los vidrios de fosfato se prepararon por reacción de estado sólido usando ZnO, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Las mezclas resultantes se fundieron a una temperatura de 1100 °C y el fundido se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. La masa fundida se vació sobre un molde de cobre. Los vidrios obtenidos fueron transparentes en forma de una gota aplanada de 6 mm de diámetro con 4.3 mm de espesor máximo. Por este motivo no fue necesario cortar ni pulir las muestras para mediciones de excitación, fotoluminiscencia y tiempos de decaimiento. Los vidrios fueron calentados (envejecidos) durante 5h a 350 °C para dar estabilidad estructural y térmica.

Los espectros de absorción se registraron mediante un espectrofotómetro Cary 5000. Los principales elementos de un espectrofotómetro se muestran en Fig. 4.1:

a) Una fuente de luz, usualmente se usa una lámpara de deuterio para el rango espectral ultravioleta y una lámpara de tungsteno para los rangos espectrales visible e infrarrojo.

b) Un monocromador, que se utiliza para seleccionar una sola frecuencia de todas las que proporciona la fuente.

- c) Un porta muestras.
- d) Un detector de luz, para medir la intensidad de cada haz después de que pasa por la muestra.
- e) Una computadora, para registrar y mostrar el espectro de absorción.

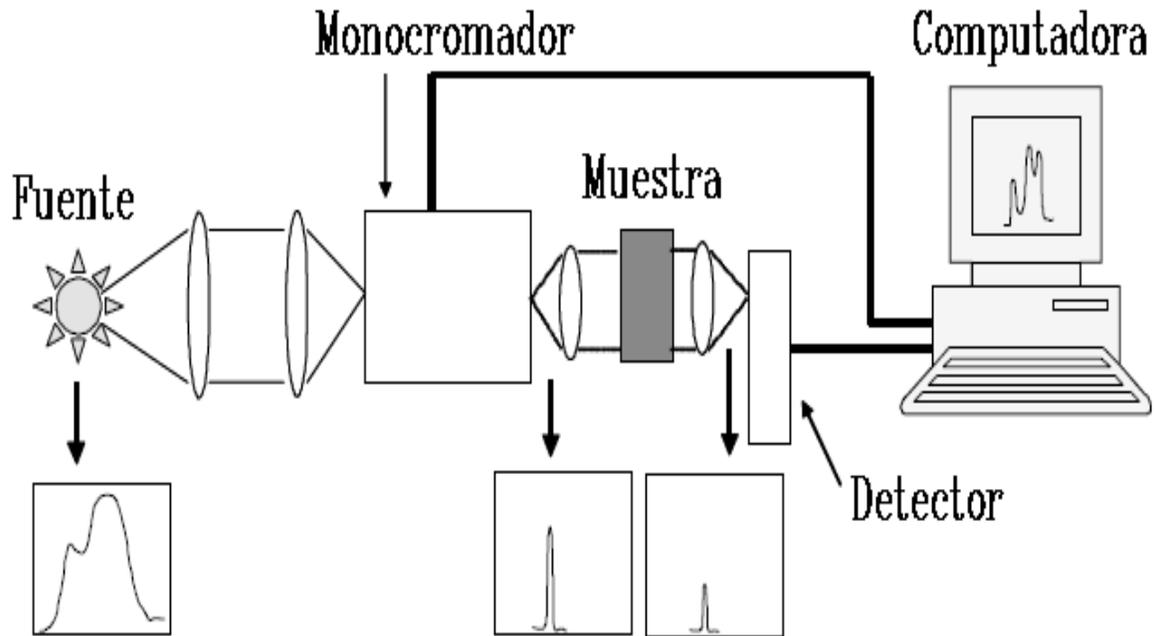


Fig. 4.1. Espectrofotómetro de haz simple.

Las mediciones de fotoluminiscencia se efectuaron en un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3-23 equipado con una lámpara de Xe de emisión continua de 450 W para el modo de luminiscencia, y con una lámpara de Xe pulsada para el modo de fosforescencia. Las curvas de tiempo de decaimiento se registraron en el modo de fosforescencia con un tiempo de retardo de 0,01 ms, después del pulso de excitación de 3  $\mu$ s de ancho medio, y una ventana para la fosforescencia de la muestra de 5 ms.

Los principales elementos de un espectrofluorímetro se muestran en la Fig. 4.2. Tales elementos son:

Una fuente que manda el haz pasando por un monocromador de excitación, tal que la intensidad de la luz inicial atraviesa la muestra, y la luz emitida por la muestra es recolectada por una lente de enfoque y analizada por medio de un segundo monocromador de emisión, seguido por un detector (fotomultiplicador) conectado a un ordenador. Dos tipos de espectros pueden ser obtenidos, i) espectro de emisión y ii) espectro de excitación.

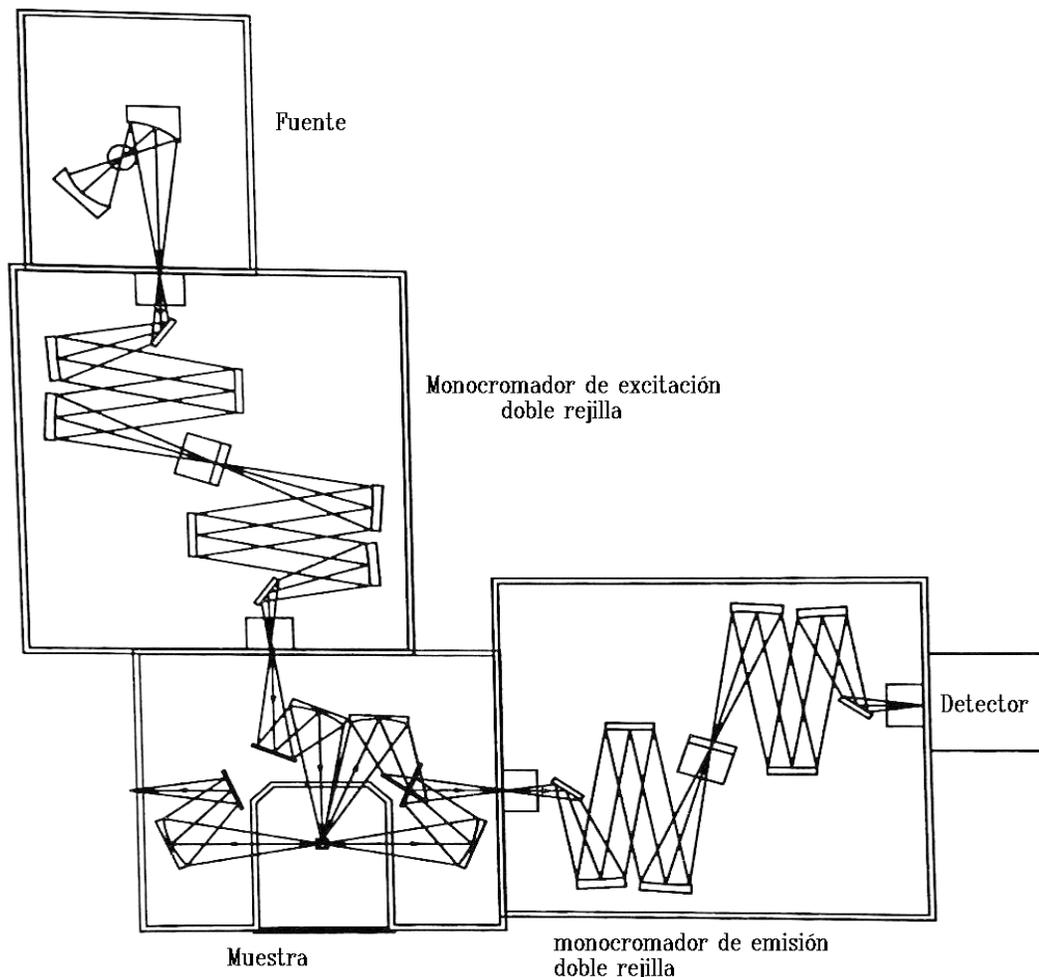
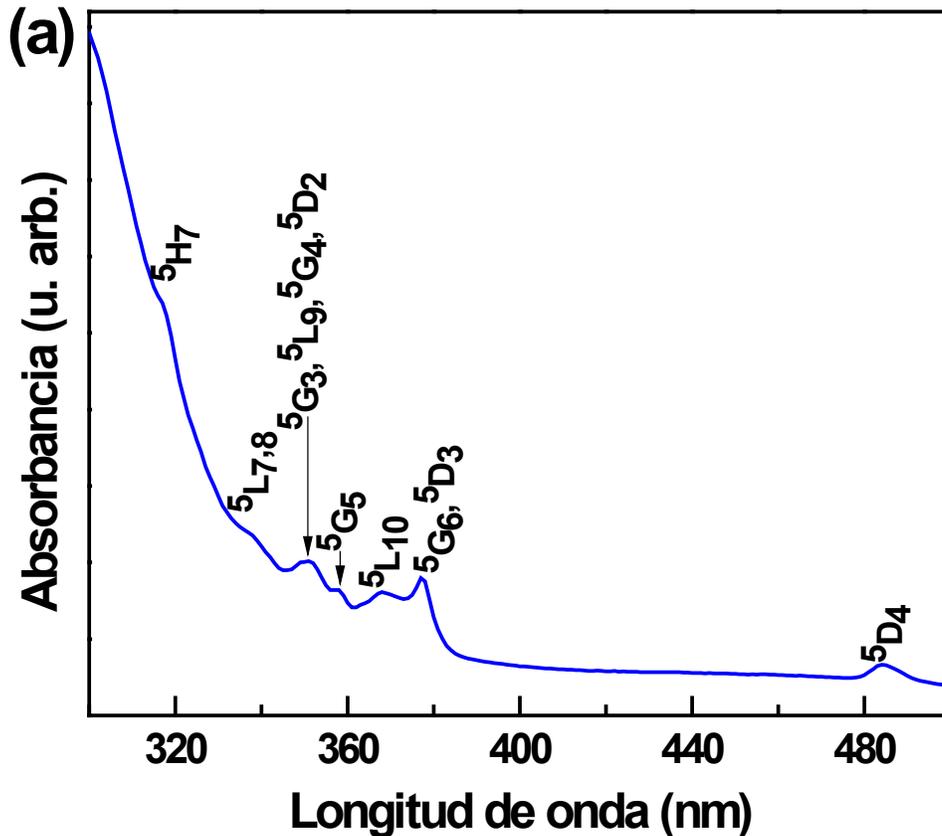


Fig. 4.2. Espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3-22.

#### 4.2. Fósforo vítreo de Zinc-Litio-Aluminio activado con Tb<sup>3+</sup>.

En las Fig. 4.3 (a) y Fig. 4.3 (b) se muestran el espectro de absorción registrado para el vidrio LAZT en la región espectral UV-Visible (300 a 500 nm) y en la región espectral IR (1600 a 2400 nm), respectivamente. No se observan bandas de absorción en el rango 500 a 1600nm. Diez bandas son identificadas desde el estado base  $^7F_6$  a varios estados excitados del Tb<sup>3+</sup>:  $^5H_7$  (317 nm),  $^5L_7 + ^5L_8$  (339 nm),  $^5G_3 + ^5L_9 + ^5G_4 + ^5D_2$  (350 nm),  $^5G_5$  (357 nm),  $^5L_{10}$  (368 nm),  $^5G_6 + ^5D_3$  (377 nm),  $^5D_4$  (484 nm),  $^7F_0$  (1767 nm),  $^7F_1 + ^7F_2$  (1934 nm) y  $^7F_3$  (2222 nm) [31]. Todas estas transiciones surgen de interacciones de dipolos eléctricos inducidas de acuerdo con las reglas de selección  $|\Delta L| \leq 6$  and  $|\Delta J| \leq 6$ ,  $|\Delta S| = 0$  para las bandas que se encuentran en la región IR y  $|\Delta S| \leq 2$  para las bandas que se encuentran en la región UV-Visible [32].



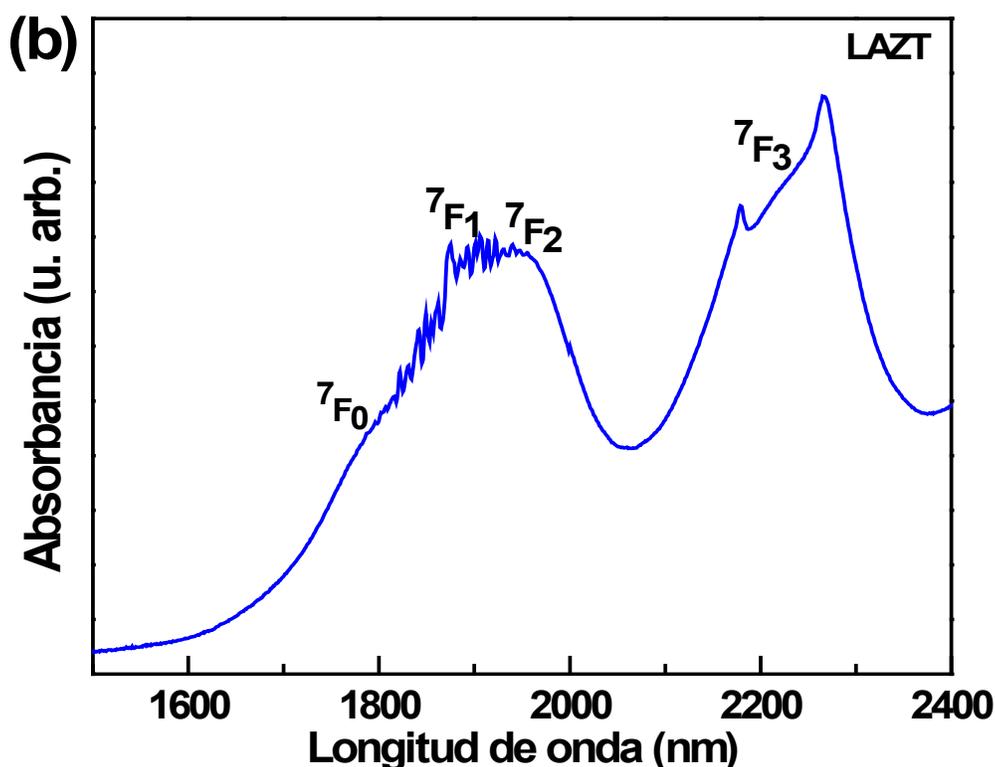


Fig. 4.3. Espectros de absorción del  $Tb^{3+}$  del vidrio LAZT, en el rango a) 300-500 nm y b) 1600-2400 nm.

El espectro de emisión del fósforo vítreo LAZT, excitado en 350 nm dentro de la banda de transición  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_3, {}^5L_9, {}^5G_4, {}^5D_2$ , se muestra en la Fig. 4.4 (a). El espectro consiste de bandas de emisión ultravioleta-azul desde el nivel  ${}^5D_3$  a los multipletes  ${}^7F_6$  (380 nm),  ${}^7F_5$  (413 nm),  ${}^7F_4$  (435 nm) y  ${}^7F_3$  (456 nm), de bandas de emisión verde-amarilla-roja desde el nivel  ${}^5D_4$  a los multipletes  ${}^7F_6$  (487 nm),  ${}^7F_5$  (542 nm),  ${}^7F_4$  (583 nm),  ${}^7F_3$  (619 nm),  ${}^7F_2$  (655 nm),  ${}^7F_1$  (669 nm) y  ${}^7F_0$  (681 nm). Las emisiones ultravioleta- azul son debidas a una lenta relajación no radiativa del nivel  ${}^5D_3$  al nivel  ${}^5D_4$ . Tal relajación no radiativa es promovida por la excitación desde el nivel  ${}^7F_6$  al nivel  ${}^7F_0$  mediante un proceso de relajación cruzada como consecuencia de una resonancia entre las transiciones  ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$  y  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ . Entonces en los fósforos con alto contenido de  $Tb^{3+}$  las emisiones ultravioleta-azul son apagadas por transferencia de energía entre los iones de terbio por un proceso de relajación

cruzada:  ${}^5D_3+{}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4+{}^7F_0$  [16]. En el fósforo LAZT las emisiones  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3}$  son débiles comparada con las emisiones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3}$  debido a un pequeño proceso de relajación cruzada generado por una significativa concentración de  $Tb^{3+}$ . La emisión global conduce a una tonalidad verde con coordenadas de cromaticidad CIE1931,  $x = 0.285$  y  $y = 0.585$ .

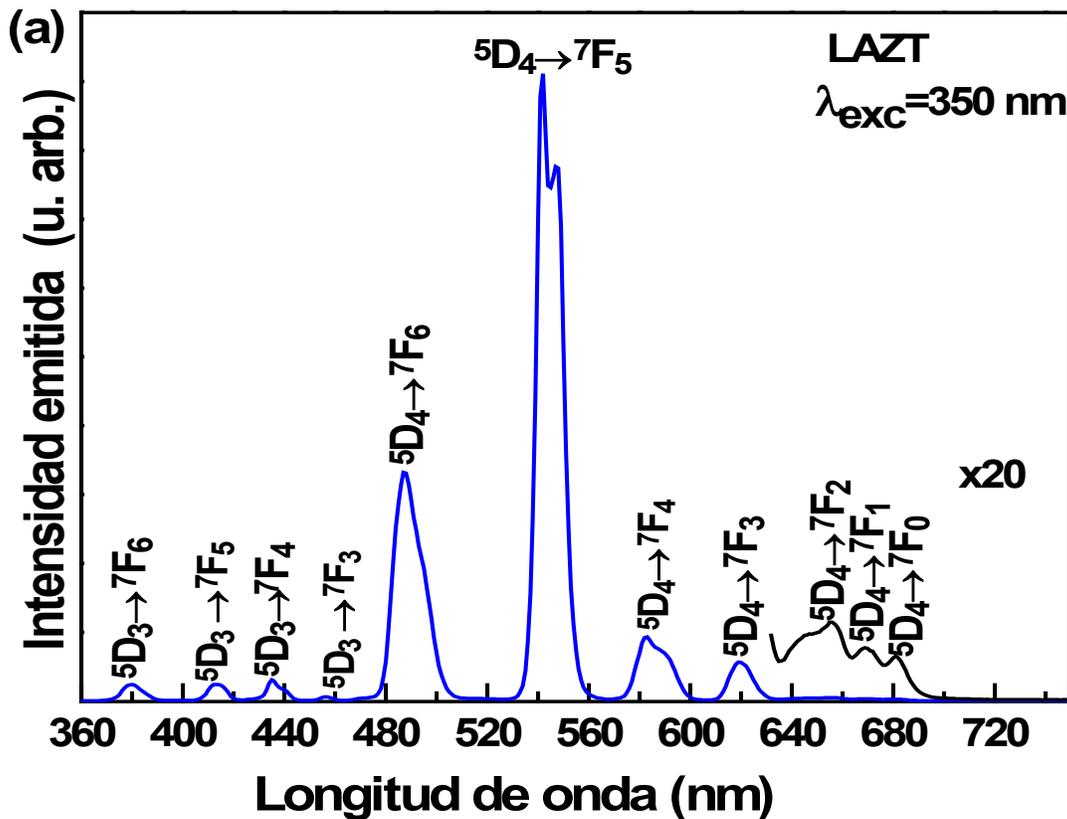


Fig. 4.4(a). Espectro de emisión del fósforo vítreo LAZT excitado en 350 nm.

El espectro de excitación fue monitoreado en 542 nm, dentro de la banda de emisión más intensa (transición  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), ver Fig. 4.4 (b). El espectro exhibe bandas centradas en 285, 295, 303, 317, 324, 340, 351, 358, 369, 377 y 483 nm, que están asociados con las transiciones desde el estado fundamental  ${}^7F_6$  a los niveles

excitados ( $^5F_4$ ,  $^5I_8$ ,  $^5H_4$ ,  $^5F_5$ ),  $^5H_5$ ,  $^5H_6$ ,  $^5H_7$ ,  $^5D_1$ , ( $^5L_7$ ,  $^5L_8$ ), ( $^5G_3$ ,  $^5L_9$ ,  $^5G_4$ ,  $^5D_2$ ),  $^5G_5$ ,  $^5L_{10}$ , ( $^5G_6$ ,  $^5D_3$ ) y  $^5D_4$ , respectivamente [31].

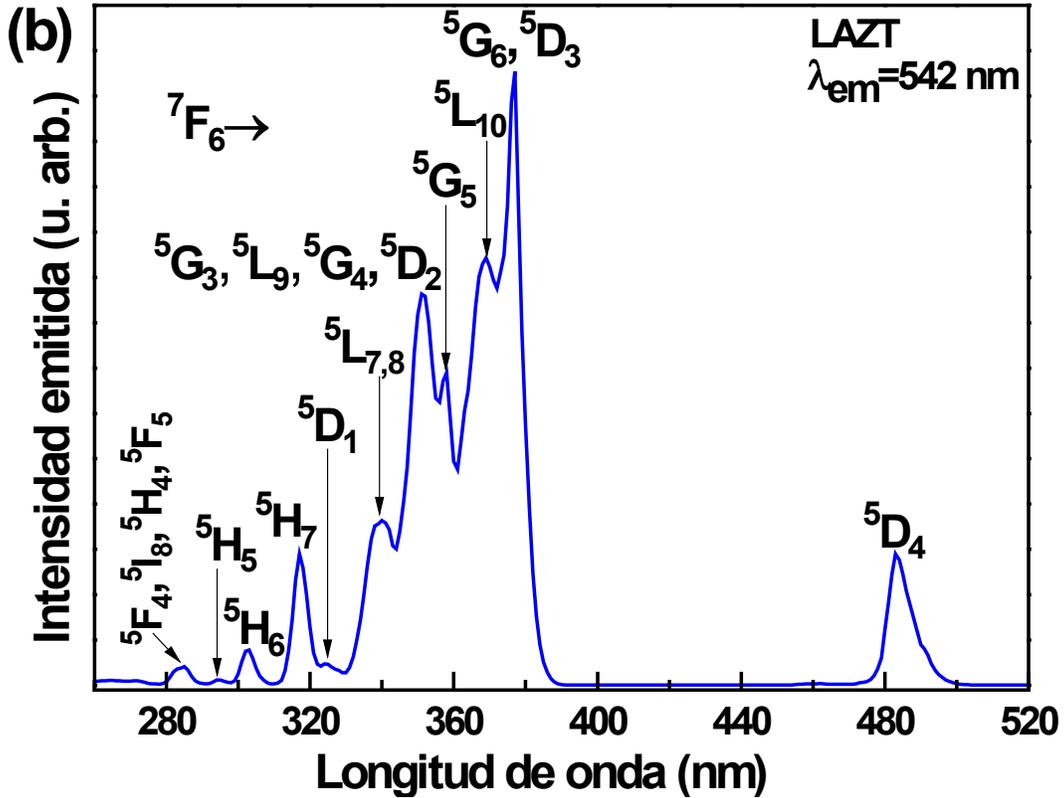


Fig. 4.4(b). Espectro de excitación del vidrio LAZT monitoreado en 542 nm.

La distribución espectral experimental,  $\beta_{exp}$ , de las emisiones del nivel  $^5D_4$  del  $Tb^{3+}$ , se estimaron a partir de la ecuación (1.3) para cada transición, es decir, se considera el cociente de intensidad integrada de cada transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3,2,1,0}$  entre la intensidad integrada total de las emisiones del nivel  $^5D_4$  (460-720 nm). La suma de las intensidades integradas de cada transición debe dar 100%. La distribución espectral experimental de las emisiones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3,2,1,0}$  resultaron ser 26.9%, 60.2%, 8.0%, 3.7%, 0.6% y 0.2% (se muestran los resultados en la tabla 1).

Por lo que la transición verde  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  podría alcanzar la emisión estimulada láser teniendo en cuenta que presenta la razón  $\beta_{\text{exp}}$  más alta (0.60) entre las otras emisiones desde el nivel  ${}^5D_4$ .

Tabla 1. Distribución espectral experimental para las emisiones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3,2,1,0}$ .

Transición	$\beta_{\text{exp}}$
${}^5D_4 \rightarrow$	
${}^7F_6$	0.269
${}^7F_5$	0.602
${}^7F_4$	0.080
${}^7F_3$	0.037
${}^7F_2$	0.006
${}^7F_1$	0.002
${}^7F_0$	0.002

Las vidas medias del decaimiento de los niveles  ${}^5D_3$  y  ${}^5D_4$  del  $\text{Tb}^{3+}$  fueron medidas de las emisiones azul  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$  (435 nm) y verde  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (541 nm), con excitación de 350 nm. La curva de decaimiento de la emisión azul no sigue una función exponencial, ver Fig. 4.5 (a), de modo que un tiempo promedio de decaimiento  $\tau_{\text{av}}$  del nivel  ${}^5D_3$  resultó con un valor de 0.31 ms conforme a la ecuación (1.2). El decaimiento de la emisión verde pudo ser ajustado por una función exponencial de acuerdo a la ecuación (1.1), con un valor de vida media de 2.92 ms.

El corrimiento Stokes en el vidrio LAZT se presenta en la banda de excitación asociada a la transición  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  centrada en 483 nm y la banda de emisión  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  centrada en 487 nm, ver Fig. 4.5 (b). La diferencia de energía es entonces:

$$\Delta E = \frac{1}{483 \times 10^{-7} \text{ cm}} - \frac{1}{487 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 170 \text{ cm}^{-1}.$$

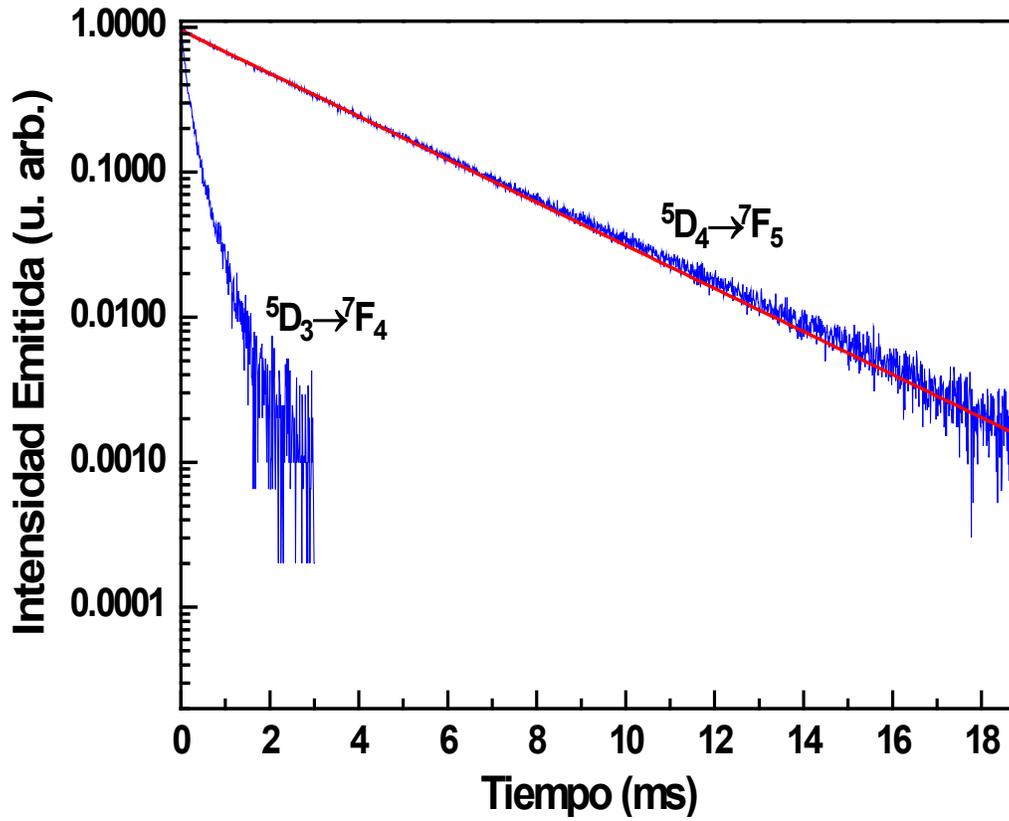


Fig. 4.5(a). Vida media del decaimiento de las emisiones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ( $\lambda_{em} = 541 \text{ nm}$ ) y  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$  ( $\lambda_{em} = 435 \text{ nm}$ ) en el vidrio LAZT excitado en 350 nm.

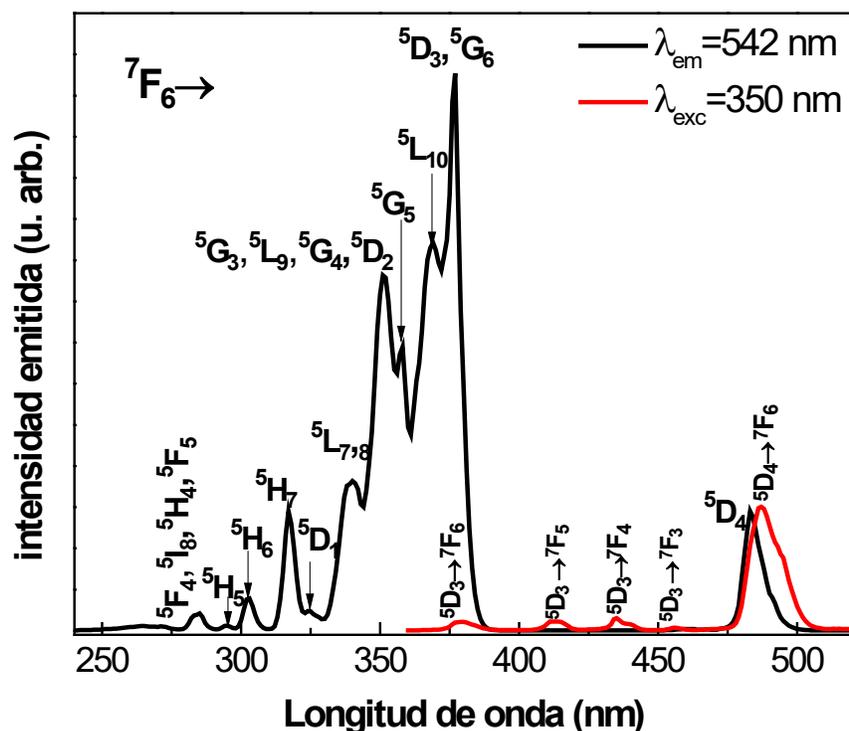


Fig. 4.5(b). Espectros de excitación y emisión del vidrio LAZT que muestra la medida del corrimiento Stokes del  $Tb^{3+}$ .

### 4.3. Fósforo vítreo de Zinc-Litio-Aluminio activado con $Eu^{3+}$ .

El espectro de absorción del vidrio LAZE (Fig. 4.6), registrado en la región espectral UV-Visible (280 nm a 560 nm), muestra nueve bandas identificadas debido a las transiciones de los estados excitados del  $Eu^{3+}$ :  $^5I_5$  (297 nm),  $^5H_6$  (318 nm),  $^5D_4$  (362 nm),  $^5G_{2,3,4,5}$  (375 nm),  $^5L_8$  (382 nm),  $^5L_7$  (393nm),  $^5D_3 + ^5L_6$  (415 nm),  $^5D_2$  (465 nm) y  $^5D_1$  (533 nm).

El espectro de emisión, excitado en 393 nm dentro de la absorción predominante  $^5L_7$ , exhibe emisiones del  $Eu^{3+}$  centradas en 577, 591, 611, 651 y 700 nm, asociadas con las transiciones electrónicas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , respectivamente, Fig. 4.7 (a). Tales emisiones ocurren después de la relajación no

radiativa desde el estado  ${}^5L_7$  al estado  ${}^5D_0$  mediante los niveles intermedios ( ${}^5D_3, {}^5L_6$ ),  ${}^5D_2$  y  ${}^5D_1$ .

El espectro de excitación fue monitoreado en 611 nm, dentro de la banda de emisión más intensa (transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ). El espectro exhibe bandas centradas en 286, 298, 318, 326, 362, 365, 375, 382, 393, 414, 464, 525 y 578 nm, debido a las transiciones desde el estado fundamental  ${}^7F_0$  a los niveles excitados ( ${}^5I_7, {}^5F_5, {}^5I_6, {}^5I_8$ ),  ${}^5I_5$ ,  ${}^5H_6$ , ( ${}^5H_3, {}^5H_7$ ),  ${}^5D_4, {}^5L_{10}$ , ( ${}^5G_2, {}^5G_3, {}^5G_4, {}^5G_5$ ),  ${}^5L_8, {}^5L_7$ , ( ${}^5D_3, {}^5L_6$ ),  ${}^5D_2, {}^5D_1, {}^5D_0$ , respectivamente, Fig. 4.7 (b). También se observan bandas centradas en 303, 400, 472, 532 y 587 nm, las cuales se deben a transiciones desde el estado  ${}^7F_1$  a los niveles excitados  ${}^5I_5, {}^5L_7, {}^5D_2, {}^5D_1, {}^5D_0$ , respectivamente [14].

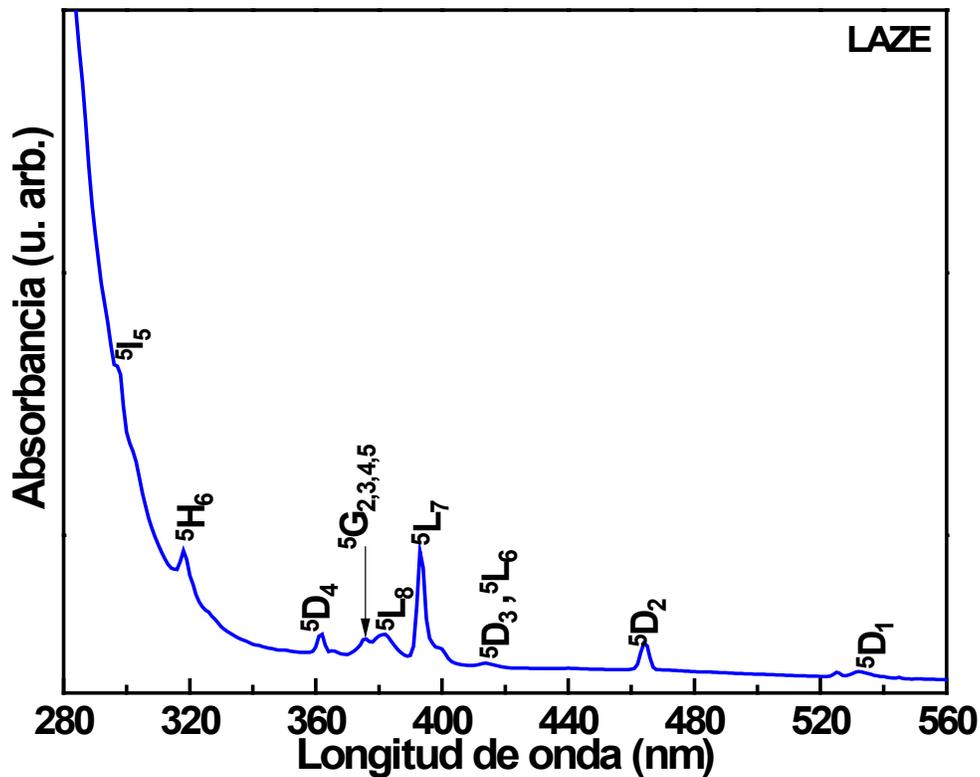


Fig. 4.6. Espectro de absorción en la región 280-560 nm del vidrio LAZE.

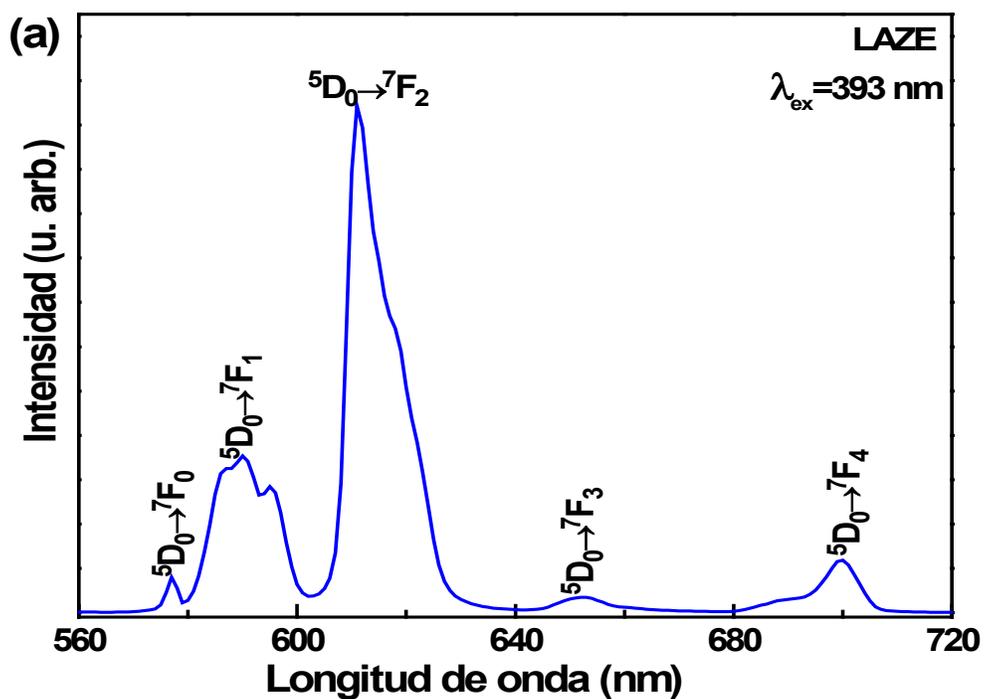


Fig. 4.7(a). Espectro de emisión del vidrio LAZE excitado en 393 nm.

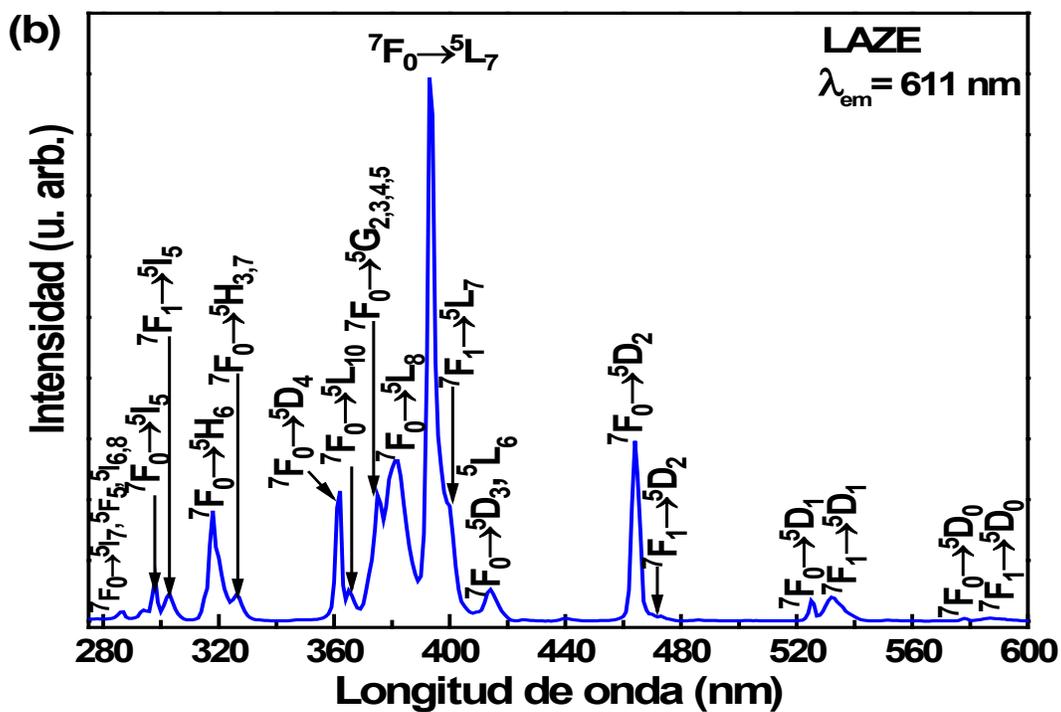


Fig. 4.7(b). Espectro de excitación del vidrio LAZE monitoreado en 611 nm.

#### 4.4. Fósforo vítreo de Zinc-Litio-Aluminio activado con Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>.

El espectro de emisión del fósforo vítreo LAZTE, excitado en 340 nm dentro de la banda de transición del terbio  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{7,8}$ , se muestra en la Fig. 4.8 (a). Los iones Eu<sup>3+</sup> no pueden ser excitados en 340 nm (energía de 29412 cm<sup>-1</sup>) como puede apreciarse en el diagrama de niveles de energía (Fig. 4.9). Sin embargo, las emisiones de europio  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$  son observadas, además de las emisiones de terbio  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3}$  y  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,5}$ . También se muestra en la Fig. 4.8 (a) el espectro de emisión del fósforo LAZTE excitado en 318 nm, que le corresponde una energía de 31446 cm<sup>-1</sup>. En esta energía los iones de Eu<sup>3+</sup> son excitados, y se puede observar que las bandas de emisión de Eu<sup>3+</sup> son más intensas. Se registró también el espectro de emisión para una excitación del Tb<sup>3+</sup> en 359 nm, con energía de 27855 cm<sup>-1</sup>, donde a pesar de que los iones de Eu<sup>3+</sup> no pueden ser excitados, emisiones del europio son observadas. Esto denota una transferencia de energía del Tb<sup>3+</sup> al Eu<sup>3+</sup>. Las más intensas emisiones de Eu<sup>3+</sup> ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ ) y de Tb<sup>3+</sup> ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,5}$ ) dan como resultado una tonalidad blanca amarillenta con coordenadas de cromaticidad CIE1931  $x = 0.405$  y  $y = 0.483$ .

La Fig. 4.8 (b) muestra el espectro de excitación del vidrio LAZTE monitoreado en 700 nm, dentro de la banda de emisión del Europio  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , en donde no existe emisión del Tb<sup>3+</sup>. El espectro exhibe, además de las transiciones del europio  $4f^6 \rightarrow 4f^6$ , las transiciones del terbio  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{7,8}$ ,  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_3, {}^5L_9, {}^5G_4, {}^5D_2$ ,  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6, {}^5D_3$  y  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ . Por lo tanto, la excitación de Eu<sup>3+</sup> a través de Tb<sup>3+</sup> en 340 nm, y la presencia de bandas de excitación de Tb<sup>3+</sup> en el espectro de excitación monitoreado en la emisión de Eu<sup>3+</sup> en 700 nm, revelan una transferencia de energía del Tb<sup>3+</sup> al Eu<sup>3+</sup>.

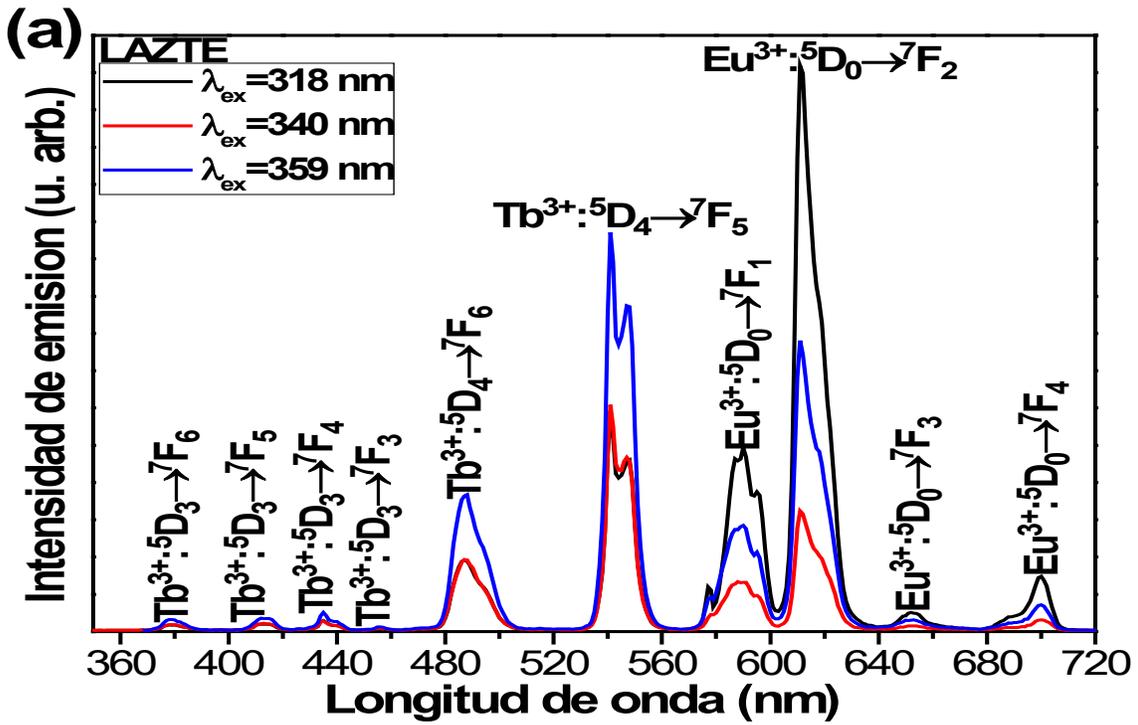


Fig. 4.8(a). Espectro de emisión del vidrio LAZTE excitado en 318, 340 y 359 nm.

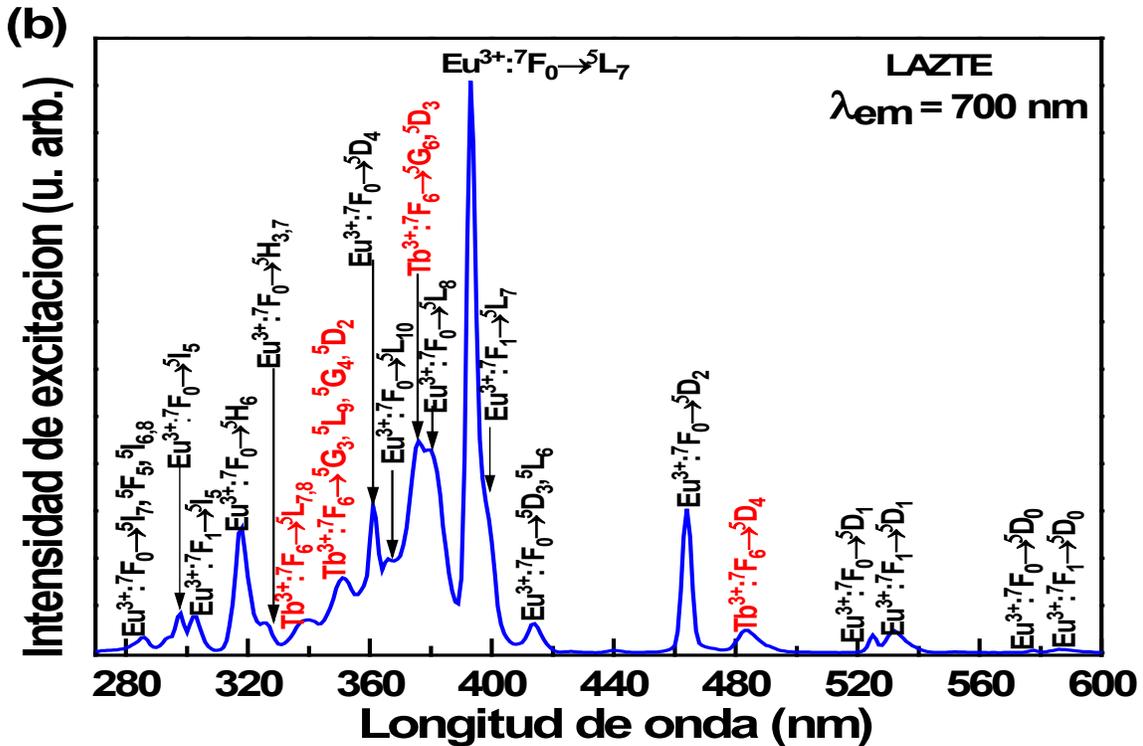


Fig. 4.8(b). Espectro de excitación del vidrio LAZTE monitoreado en 700 nm.

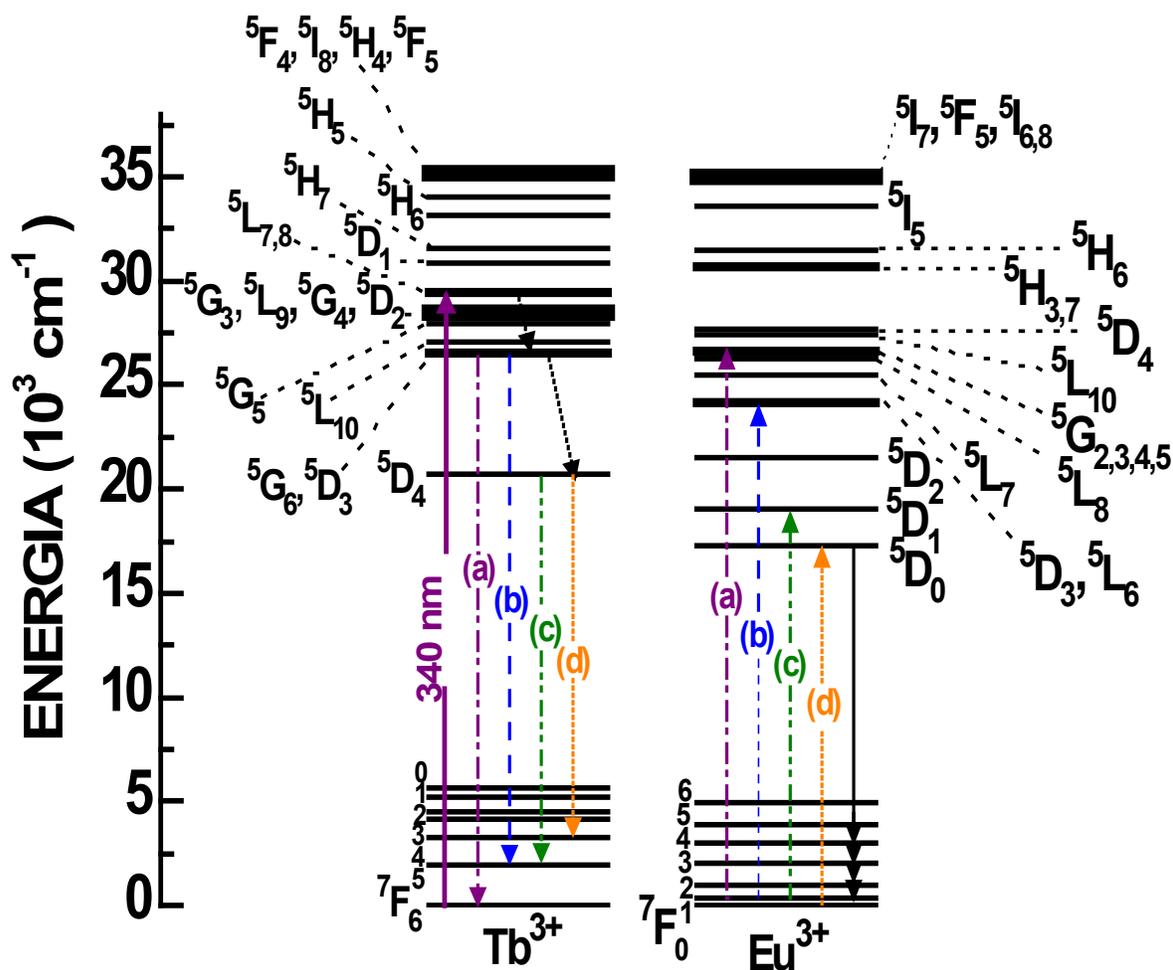


Fig. 4.9. Diagrama de niveles de energía de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , mostrando las posibles transiciones en la transferencia de energía del  $Tb^{3+}$  al  $Eu^{3+}$  ((a)-(d)).

La vida media del decaimiento del nivel  $^5D_4$  del terbio en el vidrio LAZTE excitado en 340 nm se registró en 541 nm, dentro de la emisión del terbio  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ . El perfil de decaimiento de esta emisión no tiene forma exponencial, y conforme a la ecuación (1.2), su tiempo de decaimiento promedio (2.17 ms) es más corto que la vida media obtenida para la emisión  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (2.92 ms) en el vidrio LAZT, Fig. 4.10(a). Un decaimiento más rápido en el vidrio codopado es consecuencia de una transferencia de energía no radiativa del  $Tb^{3+}$  al  $Eu^{3+}$ , una vez que el nivel  $^5D_4$  del terbio es poblado.

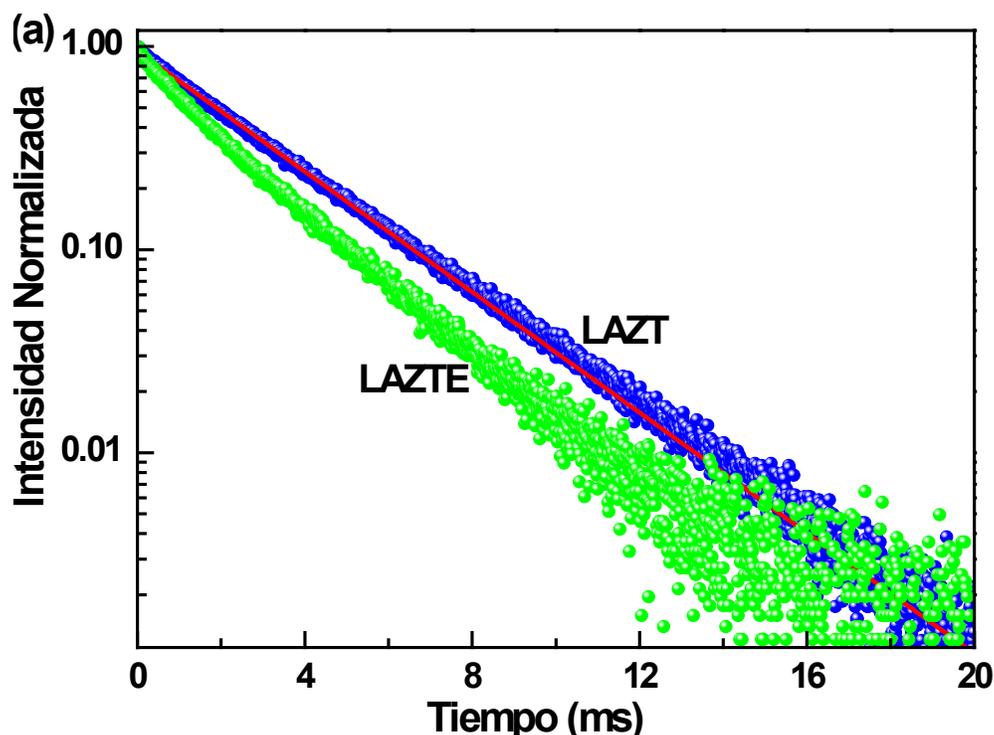


Fig. 4.10(a). Vida promedio del decaimiento de la emisión del terbio  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (541 nm) en los vidrios LAZT y LAZTE excitados en 340 nm.

La eficiencia  $\eta$  de la transferencia de energía del  $Tb^{3+}$  al  $Eu^{3+}$  es de 0.26. Esto significa que un 26% de los iones  $Tb^{3+}$  transfieren su energía de excitación desde el nivel  ${}^5D_4$  a los iones  $Eu^{3+}$ . Este valor se estimó a partir de los datos de tiempo de decaimiento de la emisión del terbio  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  en presencia ( $\tau_{Tb} = 2.17$  ms) y ausencia ( $\tau_{Tb}^0 = 2.92$  ms) de  $Eu^{3+}$ , a través de la ecuación (2.11).

La vida promedio medida para el nivel  ${}^5D_3$  de terbio en el vidrio LAZTE excitado en 340 nm y registrado en 435 nm, dentro de la emisión del terbio  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ , obedece a una función no exponencial, Fig.4.10(b). De acuerdo a la ecuación (1.2), su tiempo de decaimiento promedio (0.24 ms) es más corto que aquel (0.31 ms) obtenido para el vidrio LAZT. Este hecho indica una transferencia de energía no radiativa del  $Tb^{3+}$  al  $Eu^{3+}$ , a través del nivel  ${}^5D_3$  del terbio, con una eficiencia de 0.23 (ecuación (2.11)),

es decir, un 23% de los iones  $Tb^{3+}$  transfieren su energía de excitación desde el nivel  $^5D_3$  a los iones  $Eu^{3+}$ .

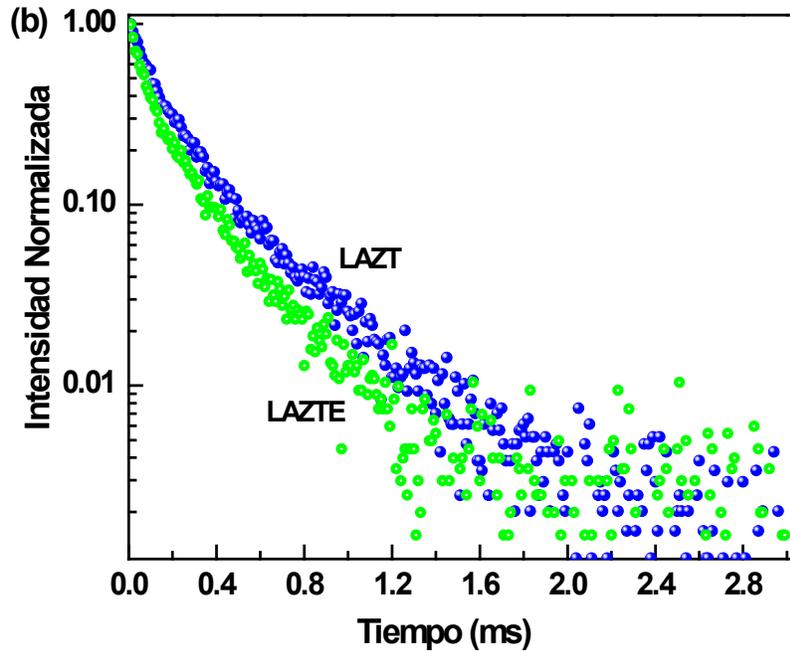


Fig. 4.10(b). Vida media del decaimiento de la emisión del terbio  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$  (435 nm) en los vidrios LAZT y LAZTE excitados en 340 nm.

Un análisis del traslape entre las bandas de emisión del  $Tb^{3+}$  y excitación del  $Eu^{3+}$  (Fig. 4.11) permite visualizar las transiciones del sensor ( $Tb^{3+}$ ) y del activador ( $Eu^{3+}$ ) implicadas en la transferencia de energía de  $Tb^{3+}$  a  $Eu^{3+}$ , a través de los niveles  $^5D_4$  y  $^5D_3$  del  $Tb^{3+}$ . Así, con una excitación de 340 nm, el proceso de transferencia de energía  $Tb^{3+}$  a  $Eu^{3+}$  podría tener lugar a través de las transiciones (ver diagrama de niveles de energía en la Fig. (4.9)):



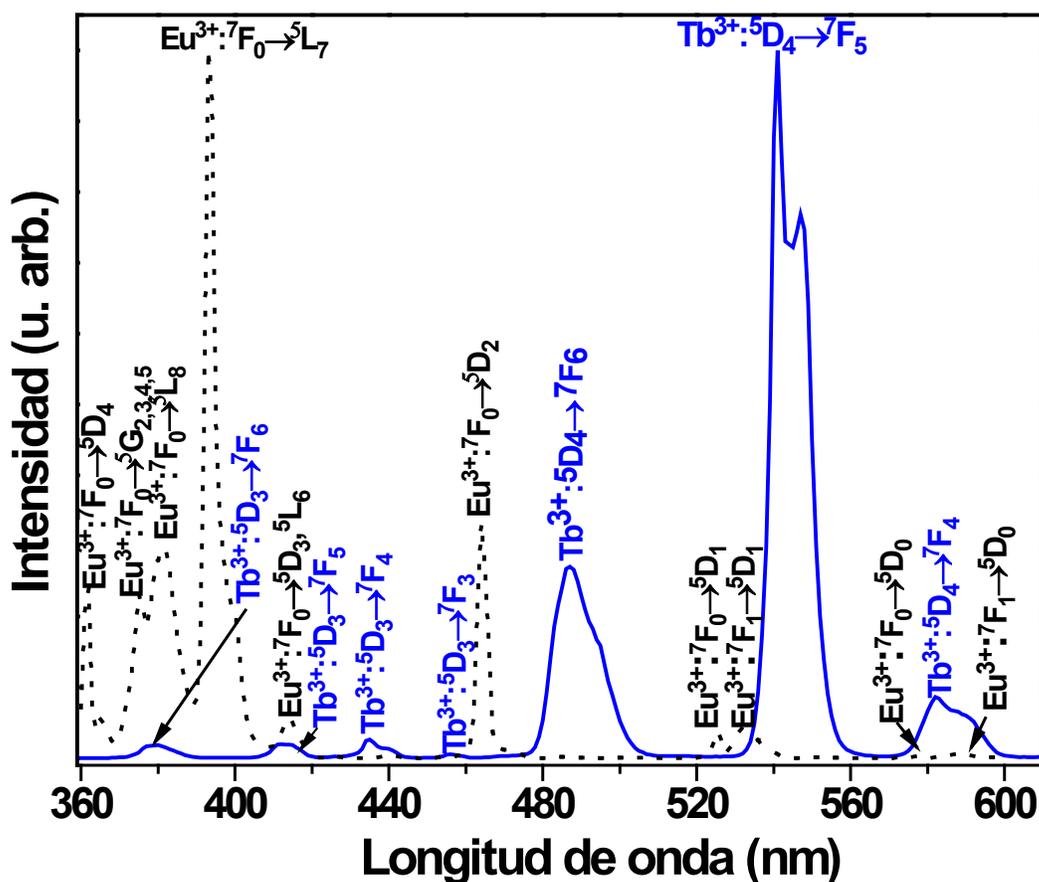
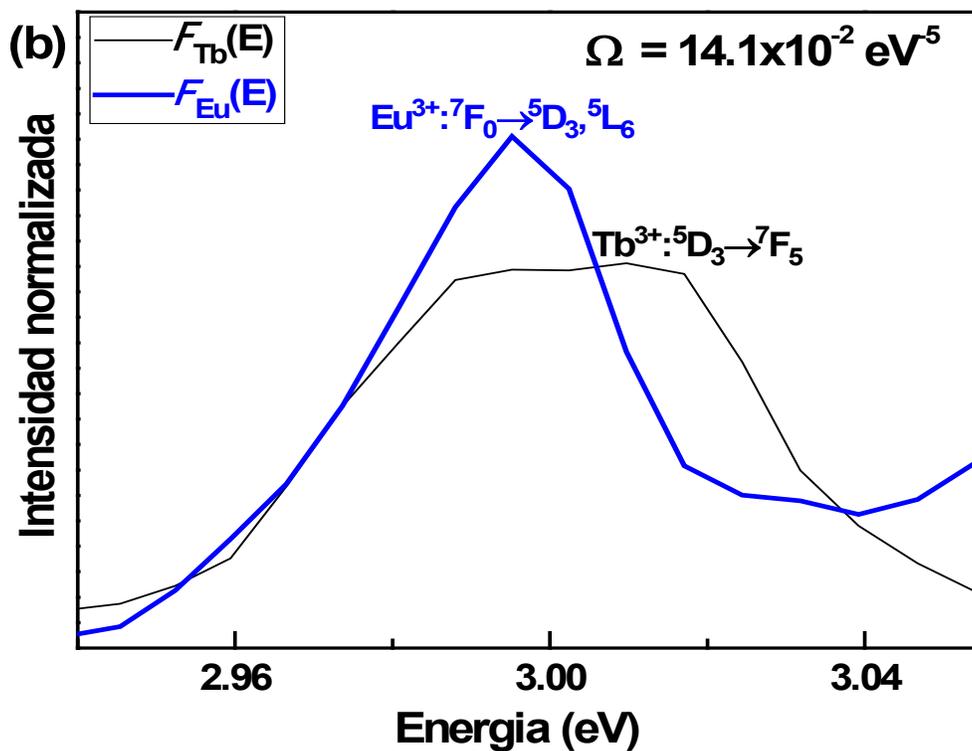
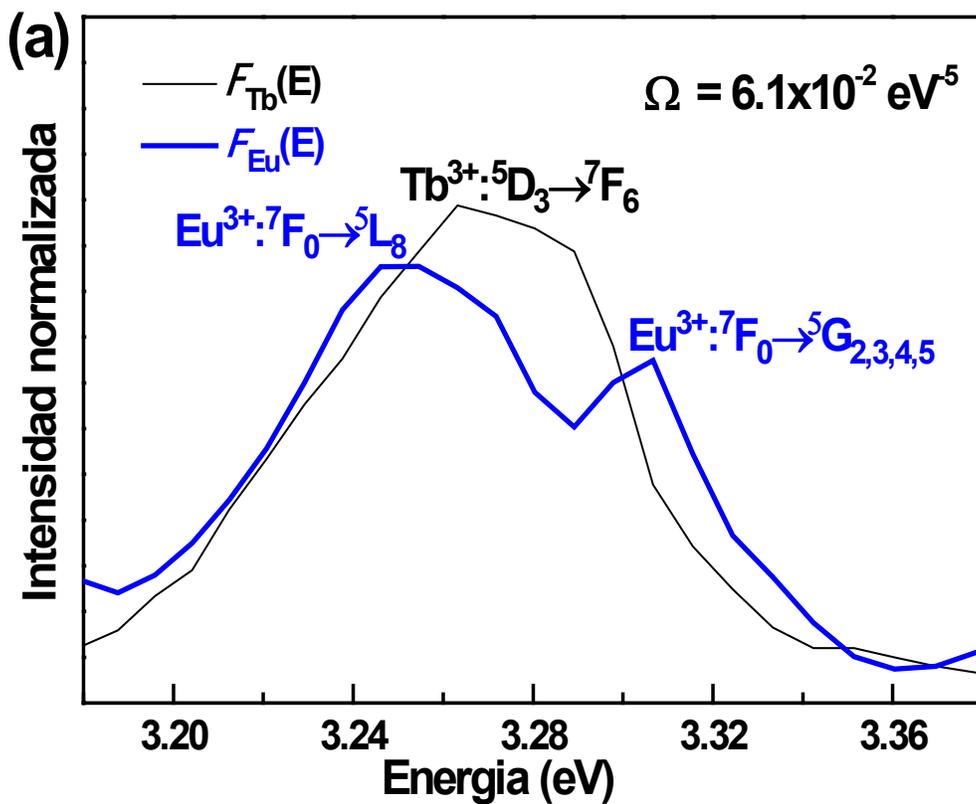


Fig. 4.11. Espectro en la región de traslape entre las bandas de emisión del  $Tb^{3+}$  (línea sólida) y bandas de excitación del  $Eu^{3+}$  (línea punteada).

Los valores de la integral de traslape espectral  $\Omega$  (ecuación (2.3)), obtenidos para los posibles mecanismos (a), (b), (c) y (d) que podrían estar involucrados en la transferencia de energía del  $Tb^{3+}$  al  $Eu^{3+}$ , resultaron ser  $6.1 \times 10^{-2}$ ,  $14.1 \times 10^{-2}$ ,  $7.7 \times 10^{-2}$  y  $57.1 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$ , respectivamente (Figs.4.12(a)-4.12(d)). Por lo tanto, el proceso de transferencia de energía  $Tb^{3+}$  a  $Eu^{3+}$  que implica el nivel  $^5D_4$  a través del mecanismo (d) podría ser más probable que a través del nivel  $^5D_3$  a través del mecanismo (a) o (b), como se esperaba de una eficiencia de transferencia de energía más grande a través del nivel  $^5D_4$ .



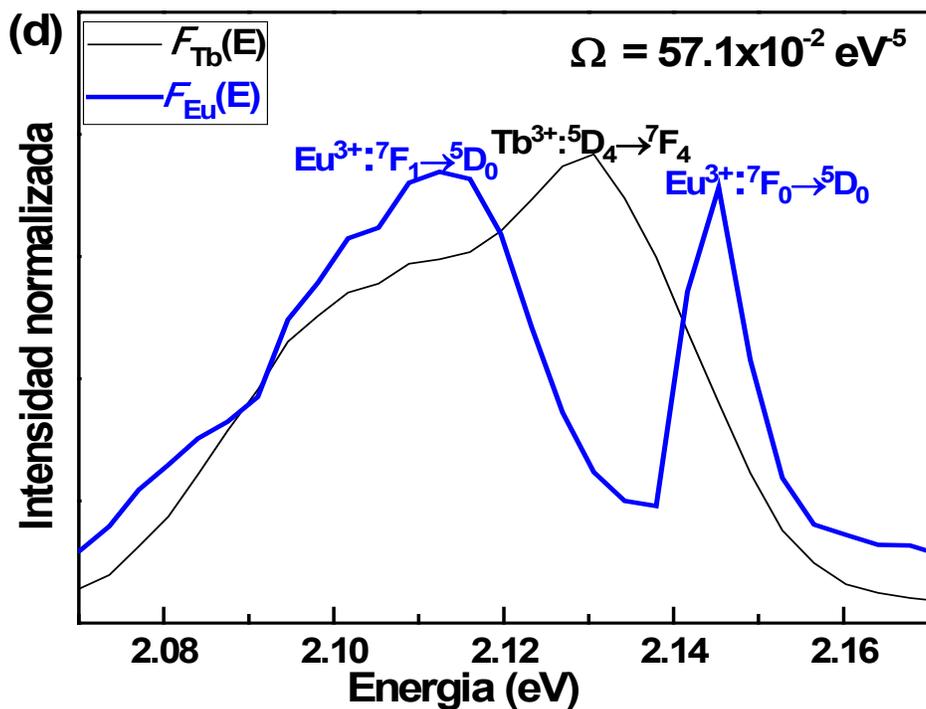
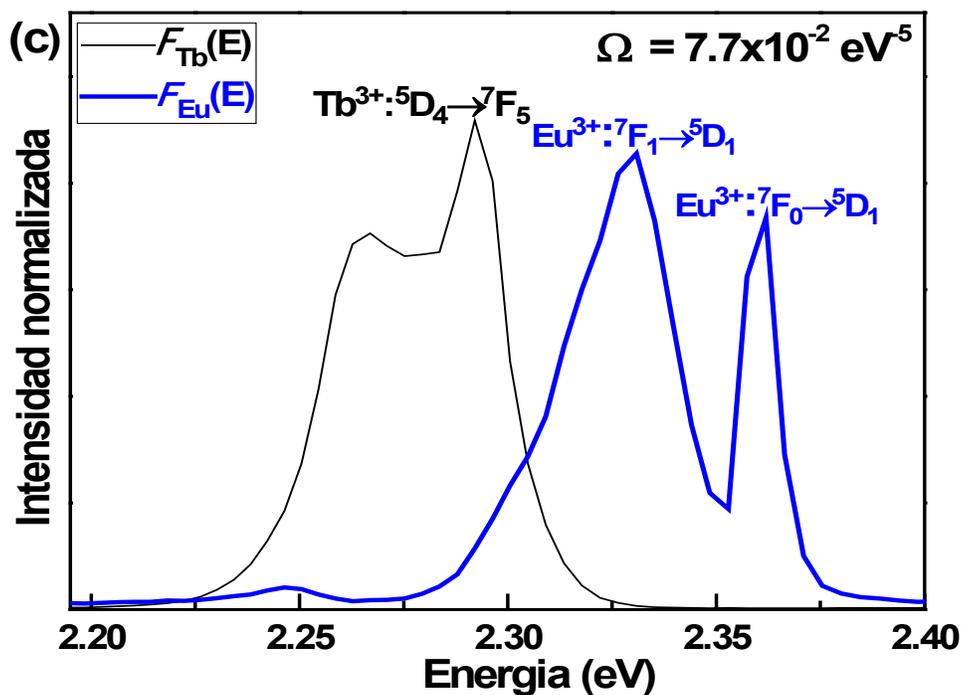


Fig. 4.12. Funciones de forma de línea normalizadas en las regiones de traslape entre las bandas de emisión del  $\text{Tb}^{3+}$  y las bandas de excitación del  $\text{Eu}^{3+}$ : a)  $5\text{D}_3 \rightarrow 7\text{F}_6$  [ $\text{Tb}^{3+}$ ] y  $7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{G}_{2,3,4,5}$ ,  $5\text{L}_8$  [ $\text{Eu}^{3+}$ ]; (b)  $5\text{D}_3 \rightarrow 7\text{F}_5$  [ $\text{Tb}^{3+}$ ] y  $7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{D}_3$ ,  $5\text{L}_6$  [ $\text{Eu}^{3+}$ ]; (c)  $5\text{D}_4 \rightarrow 7\text{F}_5$  [ $\text{Tb}^{3+}$ ] y  $7\text{F}_{1,0} \rightarrow 5\text{D}_1$  [ $\text{Eu}^{3+}$ ]; y (d)  $5\text{D}_4 \rightarrow 7\text{F}_4$  [ $\text{Tb}^{3+}$ ] y  $7\text{F}_{1,0} \rightarrow 5\text{D}_0$  [ $\text{Eu}^{3+}$ ].

El mecanismo dominante que tiene lugar en la transferencia de energía del  $Tb^{3+}$  a  $Eu^{3+}$  a través del nivel  $^5D_4$  se obtiene a partir de la vida media del decaimiento de la emisión  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  del terbio. La evolución temporal de la intensidad de emisión  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  del terbio se ajustó a través de la ecuación (2.4), en la cual el papel del sensor lo juega el terbio. Entonces,  $I_0$  es la intensidad inicial en  $t=0$ , ( $\tau_{Tb}^0 = 2.92$  ms) es el tiempo de decaimiento de la emisión de  $Tb^{3+}$  en el vidrio dopado con  $Tb^{3+}$ ,  $\gamma_s$  es el parámetro de la transferencia de energía directa del  $Tb^{3+}$  al  $Eu^{3+}$ . Los valores para el coeficiente de correlación  $R^2$ , ajustados, resultaron ser 0.9992 ( $S = 6$ ), 0.9989 ( $S = 8$ ) y 0.9985 ( $S = 10$ ). Un mejor ajuste es entonces obtenido con  $S = 6$ , el cual tiene un parámetro de transferencia de energía con un valor de  $0.267 \text{ ms}^{-1/2}$ , y que se expresa como  $\gamma_6 = 8.4 \text{ s}^{-1/2}$ , como se puede apreciar en la Fig. 4.13. De acuerdo con estos resultados y tomando el mejor ajuste por el método de mínimos cuadrados, la interacción dipolo-dipolo eléctrico podría ser el mecanismo dominante en la transferencia de energía del  $Tb^{3+}$  al  $Eu^{3+}$  a través del nivel  $^5D_4$ .

La distancia de interacción crítica de transferencia de energía  $R_c$  entre terbio y europio suponiendo una interacción dipolo-dipolo eléctrico se puede obtener de su relación con el parámetro  $\gamma_6$  (ecuación (2.5)):

$$\gamma_6 = \frac{4\pi}{3} 1.77 \rho_{Eu} \frac{R_c^3}{\tau_{Tb}^0{}^{1/2}}.$$

Donde  $\rho_{Eu}$  es la concentración de  $Eu^{3+}$  ( $8.0 \times 10^{19}$  iones/cm<sup>3</sup>). Usando los valores obtenidos para  $\tau_{Tb}^0$  y  $\gamma_6$ , la distancia de interacción resultó ser  $9.1 \text{ \AA}$ .

Para la transferencia de energía del  $Tb^{3+}$  al  $Eu^{3+}$  a través del nivel  $^5D_3$  el mecanismo dominante se obtiene a partir del decaimiento temporal de la emisión  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$  del terbio. La evolución temporal de la intensidad de emisión  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$  del terbio se ajustó a través de la ecuación (2.4), usando  $\tau_{Tb}^0 = 0.31$  ms (tiempo de decaimiento promedio de la emisión  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$  del  $Tb^{3+}$  en el vidrio dopado con  $Tb^{3+}$ ).

Los valores  $R^2$  ajustados resultaron ser 0.9955 (S = 6), 0.9973 (S = 8) y 0.9974 (S = 10). Un mejor ajuste es entonces obtenido con S = 8 ó S = 10, para los cuales el parámetro de transferencia de energía tiene un valor  $2.782 \text{ ms}^{-3/8}$  y  $2.863 \text{ ms}^{-3/10}$ , respectivamente, es decir,  $\gamma_8 = 37.106 \text{ s}^{-3/8}$  y  $\gamma_{10} = 22.743 \text{ s}^{-3/10}$ , como se puede apreciar en la Fig. 4.14. A partir de estos resultados, se puede decir entonces, que una interacción dipolo-cuadrupolo ó cuadrupolo-cuadrupolo eléctrico podría ser el mecanismo dominante en la transferencia de energía del  $\text{Tb}^{3+}$  al  $\text{Eu}^{3+}$  a través del nivel  $^5\text{D}_3$ .

La distancia de interacción crítica de transferencia de energía  $R_C$  entre terbio y europio suponiendo una interacción dipolo-cuadrupolo eléctrico se puede obtener de su relación con el parámetro  $\gamma_8$  (ecuación (2.5)):

$$\gamma_8 = \frac{4\pi}{3} 1.43 \rho_{\text{Eu}} \frac{R_C^3}{\tau_{\text{Tb}}^{3/8}}$$

De la ecuación anterior, la distancia de interacción resultó ser  $15.5 \text{ \AA}$ . Suponiendo que se trata de una interacción cuadrupolo-cuadrupolo:

$$\gamma_{10} = \frac{4\pi}{3} 1.30 \rho_{\text{Eu}} \frac{R_C^3}{\tau_{\text{Tb}}^{3/10}},$$

entonces la distancia de interacción resultó ser  $16.6 \text{ \AA}$ .

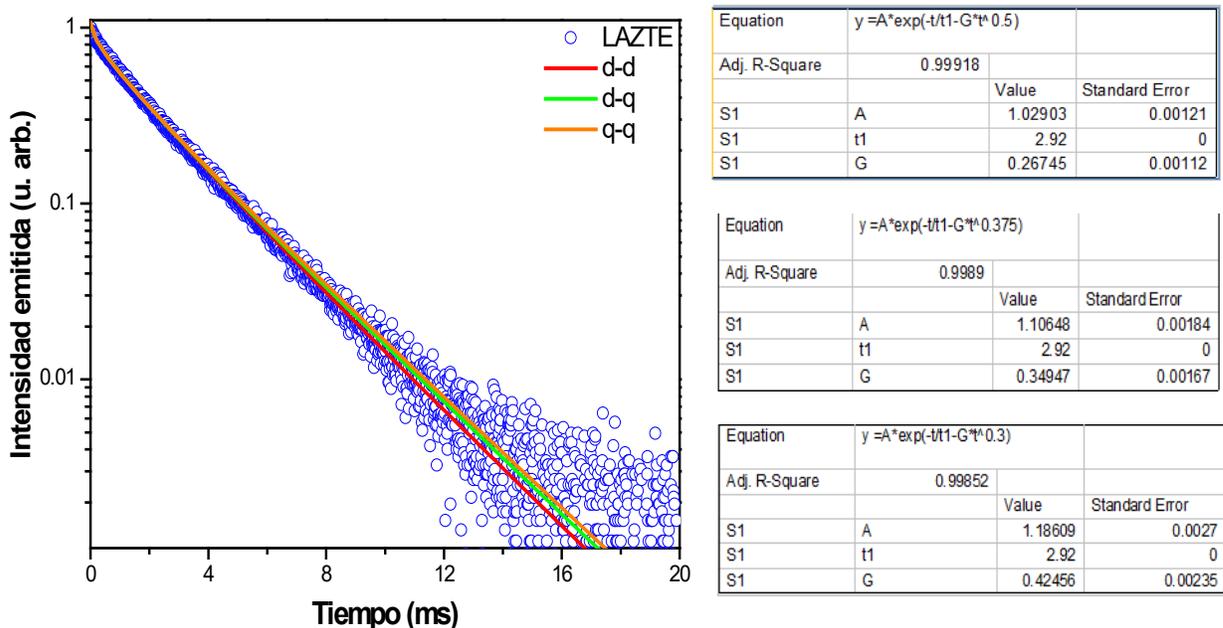


Fig. 4.13. Decaimiento temporal de la emisión  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (541 nm) del vidrio LAZTE excitado en 340 nm, el cual es ajustado mediante el modelo de Inokuti-Hirayama (Ec. (2.3)) para interacciones d-d, d-q y q-q. Los resultados con sus respectivos valores  $R^2$  son mostrados en las tablas adjuntas.

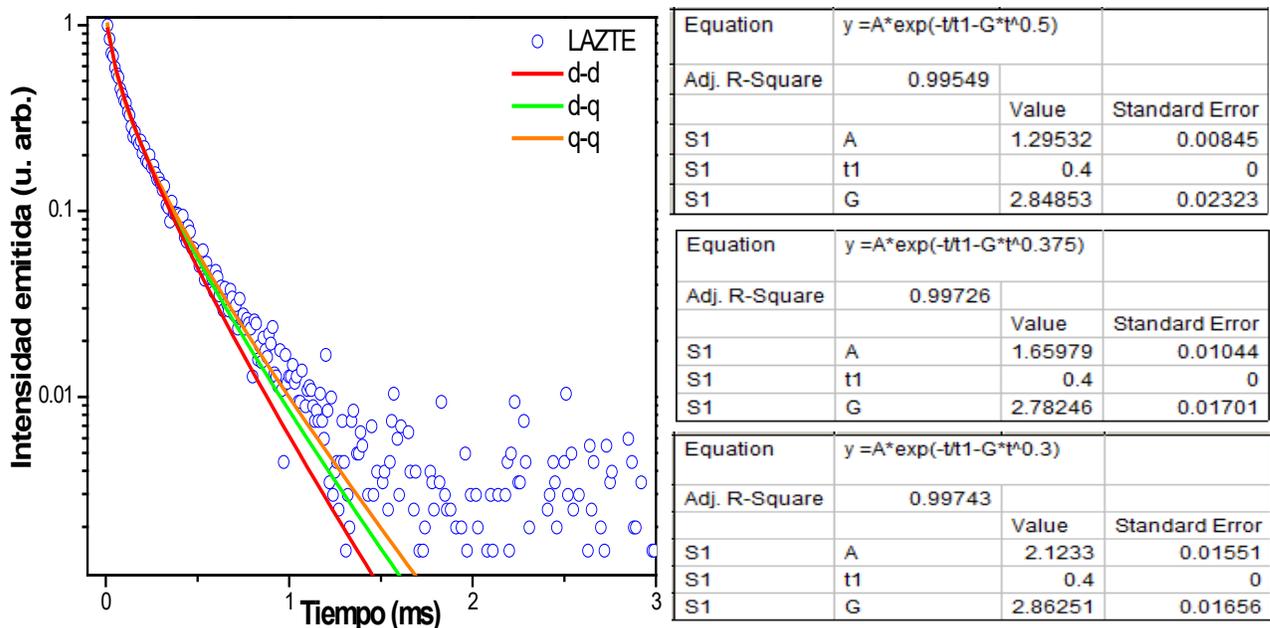


Fig. 4.14. Decaimiento temporal de la emisión  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$  (435 nm) del vidrio LAZTE excitado en 340 nm, el cual es ajustado mediante el modelo de Inokuti-Hirayama (Ec. (2.3)) para interacciones d-d, d-q y q-q. Los resultados con sus respectivos valores  $R^2$  son mostrados en las tablas adjuntas.

Usando la concentración total de iones ( $\rho_{Tb} + \rho_{Eu} \approx 1.6 \times 10^{20}$  iones/cm<sup>3</sup>), la distancia de interacción promedio, suponiendo una distribución de iones aleatoria ( $D_{azar}$ ), resultó ser 22.8 Å. Este valor fue estimado a partir la ecuación (2.7):

$$D_{azar} = 2 \left( \frac{3}{4\pi(\rho_{Tb} + \rho_{Eu})} \right)^{1/3}$$

La cual es más del doble que el valor de  $R_c$  (9.1 Å) para la transferencia de energía del Tb<sup>3+</sup> al Eu<sup>3+</sup> a través del nivel <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, y alrededor de un 50 % más grande que el valor de  $R_c$  (15.5-16.6 Å) cuando tal transferencia de energía es a través del nivel <sup>5</sup>D<sub>3</sub>.

Por lo tanto, en el vidrio LAZTE, la transferencia de energía del Tb<sup>3+</sup> al Eu<sup>3+</sup> podría estar ocurriendo en aglomerados Tb<sup>3+</sup> - Eu<sup>3+</sup>, en lugar de tener a los iones distribuidos al azar.

#### **4.5. Análisis Fotométrico para los vidrios de Zinc-Litio-Aluminio activados con Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>.**

Los valores triestímulo se pueden calcular a partir del espectro de emisión. Estos valores se obtienen del cálculo del área bajo la curva de su correspondiente espectro triestímulo. Se calcularon los valores triestímulos para los vidrios LAZT (Fig. 4.15) y LAZTE (Figs. 4.16-4.18). Estos datos nos permiten conocer las coordenadas de cromaticidad utilizando la ecuación (3.1). A partir de esta información se puede conocer la temperatura de color correlacionada (ecuación (3.2)) y la pureza de color (ecuación (3.3)).

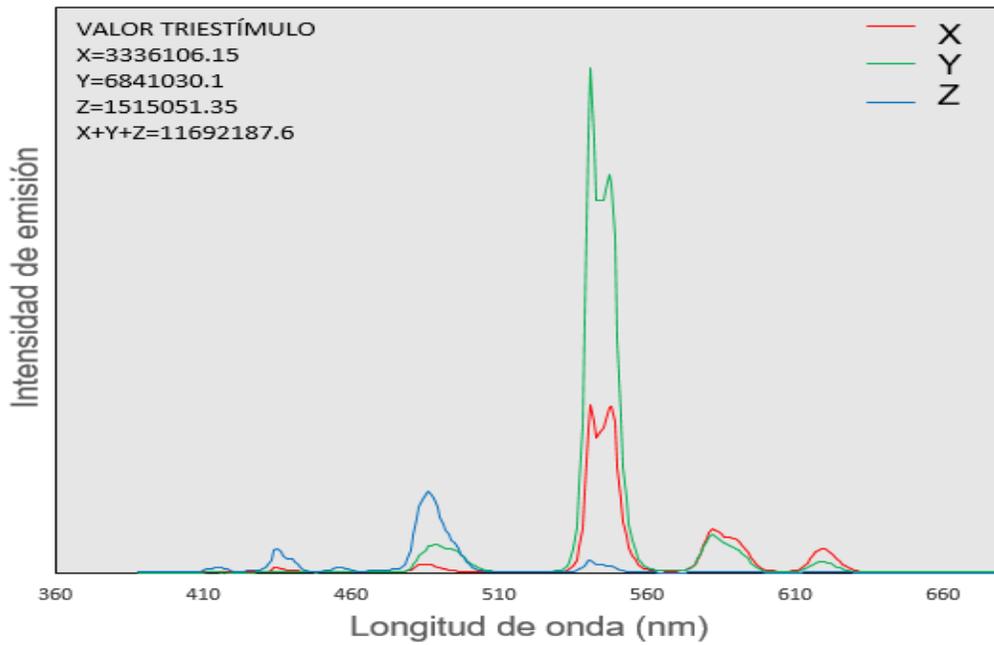


Fig. 4.15. Espectros de los triestímulos X, Y y Z del vidrio LAZT excitado en 350 nm.

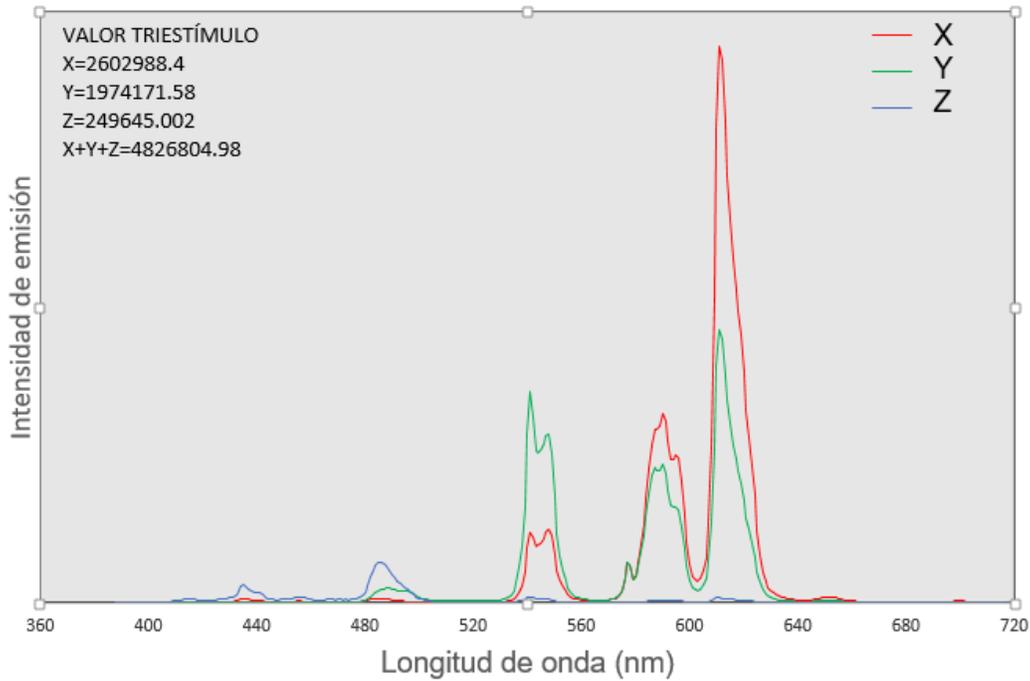


Fig. 4.16. Espectros de los triestímulos X, Y y Z del vidrio LAZTE excitado en 318 nm.

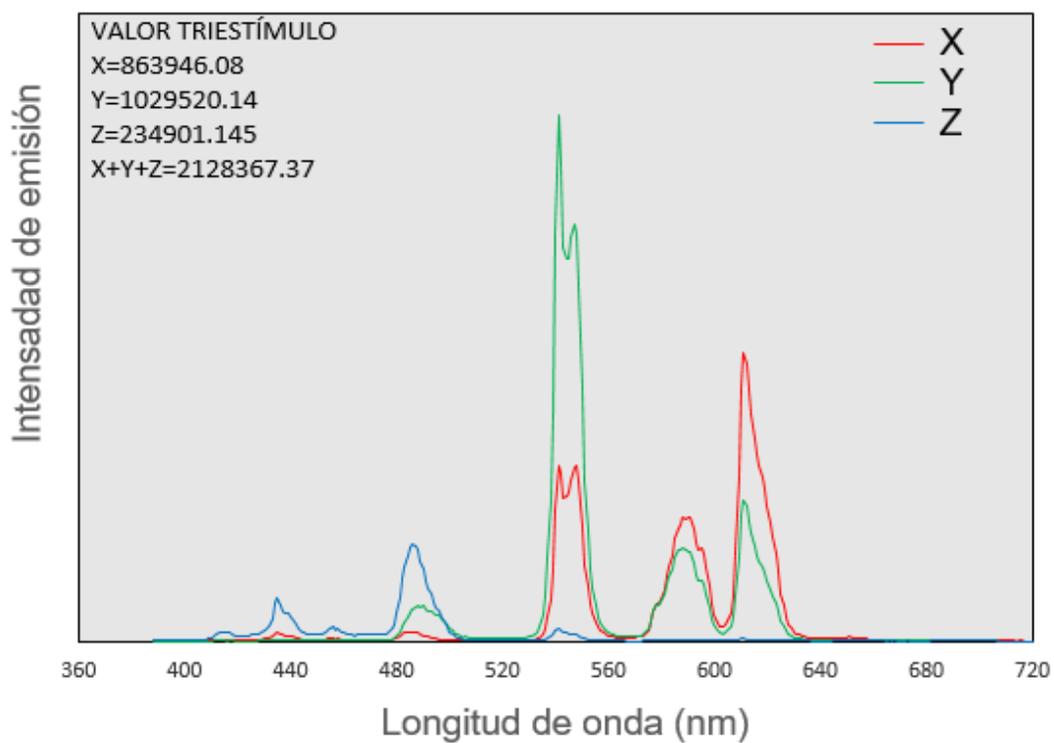


Fig. 4.17. Espectros de los triestímulos X, Y y Z del vidrio LAZTE excitado en 340 nm.

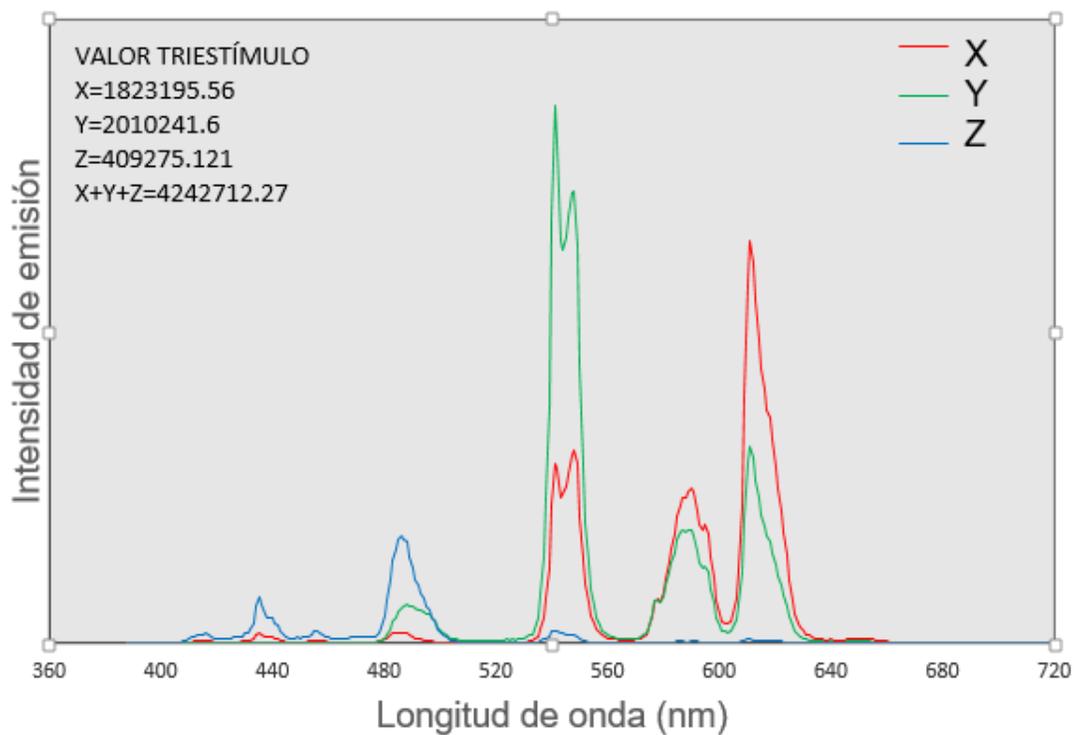


Fig. 4.18. Espectros de los triestímulos X, Y y Z del vidrio LAZTE excitado en 359 nm.

La emisión global del vidrio LAZT, excitado en 350 nm, es caracterizada por las coordenadas de cromaticidad CIE1931, resultando luz verde con  $x = 0.285$  y  $y = 0.585$ , y una pureza de color verde en 545 nm (longitud de onda dominante) del 65.6% (Fig. 4.19).

La emisión global del vidrio LAZE, excitado en 393 nm, también se caracterizó por las coordenadas de cromaticidad CIE1931 y la temperatura de color correlacionada (CCT), resultando valores de  $x = 0.638$ ,  $y = 0.354$ , y 2070 K, respectivamente. Dichas coordenadas de color están dentro de la región rojizo-naranja, con una alta pureza de color al rojo en 604 nm (longitud de onda dominante) del 97.6%, de acuerdo a la ecuación (3.3).

El color de emisión del fósforo LAZTE se puede sintonizar en:

- 1) Luz blanca neutra (amarillenta) de 4049 K con coordenadas de cromaticidad  $x = 0.405$  y  $y = 0.483$  con excitación de 340 nm.
- 2) Luz blanca cálida de 3599 K con coordenadas de cromaticidad  $x = 0.429$  y  $y = 0.473$  con excitación de 359 nm.
- 3) Luz naranja rojiza de 1865 K con coordenadas de cromaticidad  $x = 0.539$  y  $y = 0.409$  con una pureza de color rojo en 590 nm (longitud de onda dominante) del 86.6% con excitación de 318 nm.

El cambio de tonalidad de luz blanca neutra a luz naranja rojiza se puede atribuir a una fuerte intensificación de las emisiones de europio,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , relativas a las emisiones de  $Tb^{3+}$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  y  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , véase la Fig. 4.8(a). La Tabla 2 enumera las coordenadas de cromaticidad, la temperatura de color correlacionada, la longitud de onda dominante, la pureza de color y el color de emisión para los vidrios LAZT, LAZE y LAZTE, con su respectiva longitud de onda de excitación.

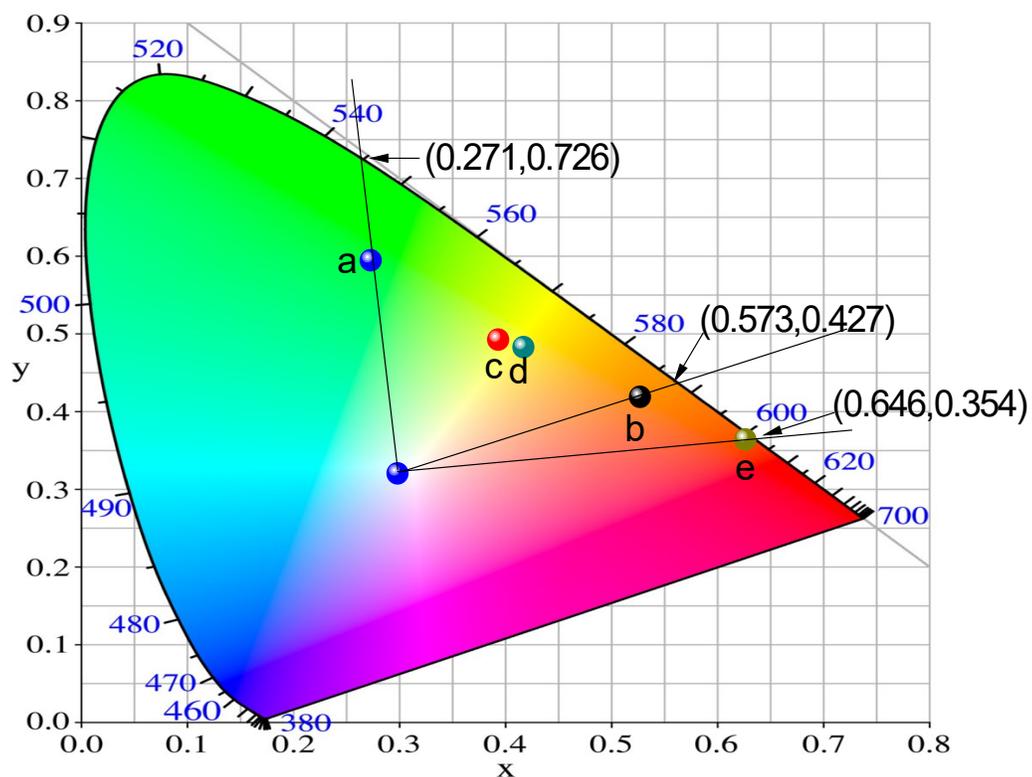


Fig. 4.19. Diagrama de coordenadas de cromaticidad CIE1931 de las emisiones globales para los vidrios LAZT excitado en (a) 350 nm, LAZTE excitado en (b) 318 nm, (c) 340 nm y (d) 359 nm, y LAZE excitado en (e) 393 nm.

Tabla 2. Coordenadas de cromaticidad CIE1931 ( $x$ ,  $y$ ), temperatura de color correlacionada (CCT), longitud de onda dominante ( $\lambda_d$ ), pureza de color (CP) y color de emisión para los vidrios LAZT, excitado en 350 nm, LAZE excitado en 393 nm, y LAZTE excitado en 318, 340 y 359 nm.

Vidrio	$\lambda_{exc}$ (nm)	CIE1931 ( $x$ , $y$ )	CCT (K)	$\lambda_d$ (nm)	CP (%)	Emisión de color
LAZT	350	(0.285, 0.585)	-	545	65.6	verde
LAZE	393	(0.638, 0.354)	2070	604	97.6	rojizo-naranja
LAZTE	318	(0.539, 0.409)	1865	590	86.6	rojizo-naranja
LAZTE	340	(0.405, 0.483)	4049	-	-	blanco neutro
LAZTE	359	(0.429, 0.473)	3599	-	-	blanco cálido

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio de los vidrios de fosfato de Zinc-Litio-Aluminio nos permiten concluir que estos pueden ser utilizados en dispositivos de conversión de radiación ultravioleta en luz visible.

La absorción de luz ultravioleta en el vidrio de fosfato de Zinc-Litio-Aluminio dopado con  $Tb^{3+}$  (LAZT) nos da como resultado una emisión verde.

La absorción de luz ultravioleta en el vidrio de fosfato de Zinc-Litio-Aluminio dopado con  $Eu^{3+}$  (LAZE) nos da como resultado una emisión rojo-naranja.

El vidrio de fosfato de Zinc-Litio-Aluminio codopado con  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  (LAZTE) es un buen convertidor óptico de luz ultravioleta en luz blanca.

La emisión total del vidrio LAZT exhibe un color verde, debido a que la banda más intensa de emisión es la  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  del  $Tb^{3+}$ . Aunque existe la presencia de un proceso de relajación cruzada tal banda no se ve afectada. Las emisiones desde el nivel  ${}^5D_3$  son de intensidades muy pequeñas que no afectan la emisión de luz verde del vidrio. La banda de la transición  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  del  $Tb^{3+}$  tiene asociada una distribución espectral experimental del 60 % y puede alcanzar la emisión estimulada laser.

La emisión rojo-naranja del vidrio LAZTE corresponde a una temperatura de color de 1865 K, cuyas coordenadas de color son (0.539,0.409), con excitación en 318 nm; un blanco cálido con una temperatura de color de 3599 K, y coordenadas de color (0.429,0.473), al excitar en 359 nm, y blanco neutro con una temperatura de color 4049 K, y coordenadas de color (0.405,0.483), al excitar en 340 nm. La emisión de luz blanca neutra es generada principalmente por las transiciones  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (azul) y  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (verde) del  $Tb^{3+}$ , y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (amarilla) y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (naranja) del  $Eu^{3+}$ , a través de una transferencia de energía no radiativa del sensibilizador  $Tb^{3+}$  al activador  $Eu^{3+}$ . Las eficiencias de transferencia de energía  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ , estimadas

a partir de los tiempos de decaimiento, son 23% (a través del nivel  $^5D_3$ ), y 26% (a través del nivel  $^5D_4$ ).

La existencia de un proceso de transferencia de energía (sensor-activador) en el vidrio LAZTE resulta relevante, ya que a partir de ello, se logra obtener luz blanca cálida y luz blanca neutra en el material, dependiendo de la longitud de onda de excitación. Así, por ejemplo si se desea un LED de luz blanca cálida, la longitud de onda de excitación del LED debe ser 359 nm. En otro caso si se requiere un LED de luz blanca neutra, la longitud de onda de excitación del LED será de 340 nm.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron publicados en *Optical Materials*, referencia [33].

## REFERENCIAS

- [1] J. Juárez-Batalla, A.N. Meza-Rocha, G. Muñoz H., I. Camarillo, U. Caldiño, Luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-doped zinc phosphate glasses for green laser application, *Opt. Mater.* 58 (2016) 406.
- [2] M.J. Weber, R.A. Saroyan, R.C. Ropp, Optical properties of Nd<sup>3+</sup> in metaphosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 44 (1981) 137.
- [3] Z.Q. Lin, C.L. Yu, D.B. He, L. Zhang, S.Y. Feng, D.P. Chen, L.L. Hu, Optical-power tunable dual-wavelength laser around 1  $\mu$ m in Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped phosphate glass fiber, *Appl. Opt.* 56 (2017) 6230.
- [4] A.C. Lira, E. Martín-Rodríguez, R. Martínez-Martínez, I. Camarillo, G.H. Muñoz, J. García-Solé, U. Caldiño, Spectroscopy of the Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Er<sup>3+</sup> glass for optical amplification and laser application, *Optical Materials* 32 (2010) 1266.
- [5] D. Pugliese, N.G. Boetti, J. Lousteau, E. Ceci-Ginistrelli, E. Bertone, F. Geobaldo, D. Milanese, Concentration quenching in an Er-doped phosphate glass for compact optical lasers and amplifiers, *J. Alloys Compd.* 657 (2016) 678.
- [6] J.C. Bozelli, L.A.D.O. Nunes, F.A. Sigoli, I.O. Mazali, Erbium and ytterbium codoped titanoniobophosphate glasses for ion-exchange-based planar waveguides, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2689.
- [7] U. Caldiño, M. Bettinelli, M. Ferrari, E. Pasquini, S. Pelli, A. Speghini, G.C. Righini, Rare earth doped glasses for displays and light generation, *Adv. Sci. Technol.* 90 (2014) 174.
- [8] A.N. Meza-Rocha, A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, White light generation through Zn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> glass activated with Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>, *J. Lumin.* 176 (2016) 235.
- [9] Giancarlo C. Righini, Ulises Caldiño, Ciro Falcony, Maurizio Ferrari, and Stefano Pelli, Rare earth phosphors for the control of WLEDs colour output: state of the art, 2014 16<sup>th</sup> International conference on Transparent Optical Networks

(ICTON), Book Series: International conference on Transparent Optical Networks ICTON, 2014.

- [10] P. Narwal, M.S. Dahiya, A. Yadav, A. Hooda, A. Agarwal, S. Khasa, Dy<sup>3+</sup> doped LiCl–CaO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for WLED applications, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11132.
- [11] Q.H. Zeng, P. He, H.B. Liang, M.L. Gong, Q. Su, Luminescence of Eu<sup>3+</sup>-activated tetra-molybdate red phosphors and their application in near-UV InGaN-based LEDs, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 76.
- [12] A. Pinos, S. Marcinkevičius, M.S. Shur, High current-induced degradation of AlGaN ultraviolet light emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 103108.
- [13] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, T. Mukai, White light emitting diodes with super-high luminous efficacy, *J. Phys. D* 43 (2010) 354002.
- [14] A. N. Meza-Rocha, A. Speghini, J. Franchini, R. Lozada-Morales, U. Caldiño, Multicolor emission in lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 10564.
- [15] U. Caldiño, E. Álvarez, A. Speghini, M. Bettinelli, New greenish-yellow and yellowish-green emitting phosphors: Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> in zinc phosphate glasses, *J. Lumin.* 135 (2013) 216.
- [16] A.N. Meza-Rocha, G. Muñoz H., A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, Neutral and warm white light emission in Tb<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> zinc phosphate glasses, *Opt. Mater.* 47 (2015) 537.
- [17] J. Juárez-Batalla, A.N. Meza-Rocha, G. Muñoz H, U. Caldiño, Green to white tunable light emitting phosphors: Dy<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> in zinc phosphate glasses, *Opt. Mater.* 64 (2017) 33.
- [18] J. Massera, K. Bourhis, L. Petit, M. Couzi, L. Hupa, M. Hupa, J.J. Videau, T. Cardinal, Effect of the glass composition on the chemical durability of zinc-phosphate-based glasses in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 121.

- [19] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 263–264 (2000) 1.
- [20] S. Li, S. Huang, F. Wu, Y. Yue, Structure and properties of zinc aluminophosphate glasses and those doped with zirconium dioxide *J. Non-Cryst. Solids* 419 (2015) 45.
- [21] R.S. Soares, R.C.C. Monteiro, M.M.R.A. Lima, B.A. Sava, M. Elisa, Phase transformation and microstructural evolution after heat treatment of a terbium-doped lithium-aluminum phosphate glass, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 4601.
- [22] Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong, *Química Inorgánica*, cuarta edición.
- [23] J. García Solé, L.E. Bausá and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, 2005.
- [24] U. Caldiño, A. Lira, A.N. Meza-Rocha, E. Pasquini, S. Pelli, A. Speghini, M. Bettinelli, G. C. Righini, White light generation in  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses, *J. Lumin.* 167 (2015) 327-332.
- [25] D.L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [26] M. Inokuti, F. Hirayama, Influence of energy transfer by exchange mechanism on donor luminescence, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1978.
- [27] R. Martínez-Martínez, M. García, A. Speghini, M. Bettinelli, C. Falcony, U. Caldiño, Blue-green-red luminescence from  $\text{CeCl}_3$  and  $\text{MnCl}_2$  doped hafnium oxide layers prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 395205.
- [28] U. Caldiño, A. Speghini, M. Bettinelli, Optical spectroscopy of zinc metaphosphate glasses activated by  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 3499.

- [29] C.S McCamy, Correlated color temperatura as an explicit function of chromaticity coordinates, *Color Res. Appl.* 17 (1992) 142-144.
- [30] A.N. Meza-Rocha, I. Camarillo, R. Lozada-Morales, U. Caldiño, Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors:  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  in potassium-zinc phosphate glasses, *J. Lumin.* 183 (2017) 341.
- [31] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Ranjak, Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aqua ions. III.  $\text{Tb}^{3+}$ , *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4447.
- [32] K. Swapna, Sk. Mahamuda, A.S. Rao, M. Jayasimhadri, S. Shakya, G.V. Prakash,  $\text{Tb}^{3+}$  doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for green emitting luminescent devices *J. Lumin.* 156 (2014) 180.
- [33] H.I. Francisco-Rodriguez, A. Lira, O. Soriano.Romero, A.N. Meza-Rocha, S. Bordigon, A. Speghini, R. Lozada-Morales, U. Caldiño, Lithium-Aluminum-Zinc phosphate glasses activated with  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications, *Optical Materials* 79 (2018) 358-365.

DIVISIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
POSGRADO EN CIENCIAS (FÍSICA)

**ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE FOSFATO DE Zn-Li-Al ACTIVADO CON Tb<sup>3+</sup>  
y Eu<sup>3+</sup> PARA APLICACIONES DE LEDs BLANCOS.**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

**HEIDI ISELA FRANCISCO RODRIGUEZ**

DIRECTOR DE TESIS:

**DR. ULISES SINHUÉ ALEJANDRO CALDIÑO GARCÍA**

SINODALES

PRESIDENTE: DR. ABRAHAM NEHEMÍAS MEZA ROCHA

SECRETARIO: DR. GERARDO MUÑOZ HERNÁNDEZ

VOCAL: DR. ULISES SINHUÉ ALEJANDRO CALDIÑO GARCÍA



MÉXICO, D.F, DICIEMBRE 2019



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00080

Matrícula: 2162800457

**Espectroscopia óptica de fosfato de Zn-Li-Al activado con Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup> para aplicaciones de LEDs blancos.**

En la Ciudad de México, se presentaron a las 13:00 horas del día 10 del mes de diciembre del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ABRAHAM NEHEMIAS MEZA ROCHA  
DR. ULISES SINHUE ALEJANDRO CALDIÑO GARCIA  
DR. GERARDO MUÑOZ HERNANDEZ



*Heidi*  
HEIDI ISELA FRANCISCO RODRIGUEZ  
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (FISICA)

DE: HEIDI ISELA FRANCISCO RODRIGUEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

**APROBAR**

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

*Rosalía*  
MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

*Jesús*  
DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

*Abraham*  
DR. ABRAHAM NEHEMIAS MEZA ROCHA

VOCAL

*Ulises*  
DR. ULISES SINHUE ALEJANDRO CALDIÑO GARCIA

SECRETARIO

*Gerardo*  
DR. GERARDO MUÑOZ HERNANDEZ