

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

“Estudio de las Propiedades fotoluminiscentes de nanocompósitos de fósforos nanoparticulados, vidrio silicato reciclado y teluritos para aplicaciones en dispositivos emisores de luz”

TESIS

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Ernesto Abraham Salazar Valenzuela

Directora de tesis:

Dra. Josefina Alvarado Rivera

Hermosillo, Sonora

mayo de 2021

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIA

A Dios.

A mis padres, Abraham Salazar Ramírez y Luz Nereyda Valenzuela Quijada.

A mis hermanos, Daniel Eduardo Salazar Valenzuela, Carlos Alberto Salazar Valenzuela y Nereyda Guadalupe Salazar Valenzuela.

A toda mi Familia.

A mi novia Dina Alejandra Torres Quiñones.

A mis suegros Humberto Torres y Lorena Quiñonez, mi cuñado Luis Humberto Torres Quiñones y María Lorena Torres Quiñones.

A la Dra. Josefina Alvarado Rivera y el Dr. Mario Enrique Álvarez.

A todos mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por estar siempre a mi lado, a mis padres Abraham Salazar Ramírez y Luz Nereyda Valenzuela Quijada por apoyarme siempre y estar a mi lado en cada momento de mi vida.

A mis hermanos Daniel Eduardo Salazar Valenzuela, Carlos Alberto Salazar Valenzuela y Nereyda Guadalupe Salazar Valenzuela por alegrar mis días con sus divertidas locuras.

A mi hermosa y dulce novia Dina Alejandra Torres Quiñonez y por estar siempre apoyándome e impulsándome a seguir creciendo.

A mis suegros Humberto Torres y Lorena Quiñonez por el apoyo que me han dado, a mi cuñado Luis Humberto Torres Quiñones y María Lorena Torres Quiñonez por su amistad.

A la Dra. Josefina Alvarado Rivera por aceptarme en su equipo de trabajo, por su apoyo incondicional para salir adelante, enseñanza, amistad y consejos durante el desarrollo de mi trabajo.

Al Dr. Mario Enrique Alvares Ramos por darme la oportunidad de formar parte del posgrado, por su enorme paciencia y comprensión.

Al Dr. Raúl Sánchez Zeferino por sus enseñanzas, apoyo, consejos y amistad que me brindo en el posgrado.

Al Dr. Reynaldo Esquivel Gonzales por brindarme su amistad, enseñanzas y consejos durante este tiempo en el posgrado.

Al Dr. Josué Elías Juárez Onofre por su apoyo, enseñanzas, consejos y amistad que me ha brindado durante el transcurso del posgrado.

Al Dr. Rosendo por sus enseñanzas, consejos y amistad durante el transcurso del posgrado.

Al Dr. Verdín por su apoyo, enseñanzas, consejos y amistad que me ha brindado durante el transcurso del posgrado.

A CONACYT por el apoyo otorgado al proyecto durante todo este tiempo.

A todos mis amigos en el posgrado, especialmente a Dante Sánchez Ramírez, Rossina Domínguez Ríos, Sergio Munguía Rodríguez, Antonio Maldonado Arriola, Luis Claudio Portillo Soto, Itzel Arizbe Olivares Torres, Yatzín Aarón Gutiérrez Moya, Estefanía López Flores, Juan Manuel Molina Leal, Beatriz Zaragoza, Luis Humberto Torres Quiñonez, J. Elías Pelayo, Doria Alejandra, Baltazar Hiram Leal Martínez, Pedro Amado Hernández Abril, Nadia Nereyda García Flores, Gloria Irma Tapia Ayala, Carlos Guadalupe Hernández,

Roberto Carlos Carrillo Torres, Gerardo Saavedra Rodríguez, Francisco Félix, Julio, Edgardo, Arturo, Amed Gallegos Tabanico, Javier Carrillo Pesqueira, Aldo Zazueta Raynaud, Alejandra Joseline Córdova Rubio, Kassim Mendoza, Mendívil, Frank Romero, Hiram Jesús Higuera Valenzuela, Carlos Francisco Ruiz Valdez, Denis Paola Pazos Fimbres, Karol Yesenia Giottonini Hernández, Rosalva Josefina Rodríguez Córdova, Iveth Viridiana García Amaya, José Ángel Gonzales Olmos, Jesús Alan Pérez Aguirre y Carmen Lucia Medrano Pesqueira.

VOTOS APROBATORIOS

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS

Coordinador del Posgrado en Nanotecnología

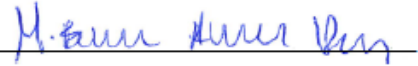
Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Doctorado: “Estudio de las Propiedades fotoluminiscentes de nanocompósitos de fósforos nanoparticulado, vidrio silicato reciclado y teluritos para aplicaciones en dispositivos emisores de luz”.

ERNESTO ABRAHAM SALAZAR VALENZUELA

La han revisado y cada uno de los integrantes da su VOTO APROBATORIO ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Doctorado en Nanotecnología:



Dra. Josefina Alvarado Rivera



Dr. Mario Enrique Alvarez Ramos



Dr. Raúl Sanchez Zeferino



Dr. Dainet Berman Mendoza



Dr. Rosendo López Delgado (Externo)

ÍNDICE

Índice de figuras.....	ix
Índice de tablas.....	xii
Resumen.....	xiii
Abstract.....	xiv
Introducción.....	15
Hipótesis.....	19
Justificación.....	19
Objetivos.....	21
Objetivo general.....	21
Objetivos específicos.....	21
Capítulo 1. Antecedentes.....	22
1.1. Dispositivos emisores de luz.....	22
1.2. Diodos emisores de luz blanca.....	23
1.3. Fósforos.....	27
1.4. Aluminato de itrio dopado con cerio.....	29
1.5. Método de síntesis de nanopartículas de YAG:Ce ³⁺	31
1.6. Método de síntesis por sol-gel.....	32
1.7. Método de síntesis hidrotérmica.....	32
1.8. Síntesis por el método de cerámica tradicional.....	33
1.9. Impurificaciones con iones emisores de luz roja.....	34
1.10. Nanocompuestos de vidrio y fósforo (Phosphor-in-glass).....	35
1.11. Vidrios con aplicaciones en diodos emisores de luz.....	39
Capítulo 2. Desarrollo experimental.....	42
2.1. Síntesis hidrotérmica de nanopartículas de YAG.....	42
2.2. Fabricación de vidrios de óxido de telurio dopados con iones de tierras raras.....	43
2.2.1. Fabricación de vidrios de óxido de telurio dopados con Sm ³⁺	44
2.2.2. Fabricación de vidrios de óxido de telurio dopados con Eu ³⁺	44
2.3. Fabricación de los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG.....	45
2.4. Fabricación de los nanocompuestos TGZ:xSm-YAG.....	47

2.5. Fabricación de los recubrimientos con nanocompuestos TGZ:xSm-YAG.....	49
2.6. Fabricación de los nanocompuestos TGZ:xEu-YAG y TGM:xEu-YAG.....	50
2.7. Caracterización de los materiales.....	51
2.7.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB/EDS).....	51
2.7.2. Difracción de rayos X (DRX).....	51
2.7.3. Espectroscopía con transformada de Fourier (FTIR).....	52
2.7.4. Espectroscopía Raman.....	52
2.7.5. Espectroscopía de fotoluminiscencia (FL).....	52
2.7.6. Cromaticidad.....	53
Capítulo 3. Resultados y discusiones.....	58
3.1. Nanopartículas de YAG.....	58
3.1.1. Análisis estructural y de composición.....	58
3.1.2. Fotoluminiscencia.....	63
3.2. Nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG.....	64
3.2.1. Difracción de rayos X.....	64
3.2.2. Microscopia electrónica de barrido.....	66
3.2.3. Fotoluminiscencia.....	69
Efecto de la temperatura de sinterización.....	69
Efecto del tamaño del Pellet.....	72
Nanocompuestos de vidrio silicato reciclado/YAG:Ce ³⁺ /Sm ³⁺	73
3.2.4. Colorimetría.....	76
Efecto de la temperatura de sinterización.....	76
Efecto del tamaño del Pellet.....	80
Nanocompuestos de vidrio silicato reciclado/YAG:Ce ³⁺ /Sm ³⁺	82
3.3. Nanocompuestos TGZ:xSm-YAG.....	84
3.3.1. Caracterización estructural.....	84
Difracción de rayos X.....	84
Microscopia electrónica de barrido/EDS.....	86
Espectroscopía Raman.....	88
3.3.2. Fotoluminiscencia.....	89
3.3.3. Cromaticidad.....	96

3.4. Recubrimientos TGZ: x Sm-YAG.....	98
3.4.1. Fotoluminiscencia.....	98
3.4.2. Colorimetría.....	99
3.5. Nanocompuestos de TGZ: x Eu-YAG y TGM: x Eu-YAG.....	101
3.5.1. Caracterización estructural.....	101
Difracción de rayos X.....	101
3.5.2. Fotoluminiscencia.....	102
3.5.3. Cromaticidad.....	105
Capítulo 4. Conclusiones.....	107
Referencias.....	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Símbolo electrónico y partes del LED.....	23
Figura 1.2. Aplicaciones de los w-LEDs.....	24
Figura 1.3. Esquema del LED RGB y luz blanca producida por la mezcla de un LED rojo, azul y verde.....	25
Figura 1.4. Esquema de un w-LED por tecnología de conversión de fósforos.....	26
Figura 1.5. Fósforos verde, azul y rojo.....	27
Figura 1.6. Estructura cristalina de YAG. Los poliedros rojo, verde y azul representan el dodecaedro YO_8 , el octaedro AlO_6 y el tetraedro AlO_4 , respectivamente. a) la esquina compartida entre AlO_6 y AlO_4 y b) el borde compartido entre YO_8 , AlO_6 y AlO_4	29
Figura 1.7. Fósforo $YAG:Ce^{3+}$	30
Figura 1.8. La copa de Licurgo se puede considerar como un compósito de vidrio, posee partículas incrustadas que hacen que se vea verde con la luz reflejada (izquierda) y rojo con la luz transmitida (derecha).....	37
Figura 2.1. Representación esquemática de la síntesis de las nanopartículas de YAG.....	42
Figura 2.2. Representación esquemática del mecanismo de reacción del YAG.....	43
Figura 2.3. Esquema de fabricación para los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG, $TGZ:xSm-YAG$, $TGZ:xEu-YAG$ y $TGM:xEu-YAG$	48
Figura 2.4. Funciones colorimétricas $r(\lambda)$, $g(\lambda)$ y $b(\lambda)$ para el sistema RGB CIE 1931.....	54
Figura 2.5. Funciones colorimétricas x_λ , y_λ , z_λ , en función de la longitud de onda λ para el sistema XYZ CIE 1931.....	55
Figura 2.6. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931.....	56
Figura 3.1. El patrón de difracción de los polvos de YAG preparados por el método de sol-gel hidrotérmico.....	59
Figura 3.2. a) Micrografía y b) análisis EDS de las nanopartículas de YAG.....	60
Figura 3.3. Espectros infrarrojos del YAG sin dopar y el YAG dopado con Ce^{3+}	61
Figura 3.4. a) Espectro Raman de las nanopartículas de YAG excitado con una $\lambda = 633$ nm y b) acercamiento del espectro Raman mostrando los modos vibraciones.....	62

Figura 3.5. Espectro de excitación de las nanopartículas de YAG adquirido en $\lambda_{em} = 530$ nm y los espectros de emisión tomados bajo una $\lambda_{ex} = 340$ nm y $\lambda_{ex} = 460$ nm.....	64
Figura 3.6. Patrones de difracción de las nanopartículas de YAG (las líneas punteadas muestran los índices de Miller) y nanocompuesto VBY-15B sinterizado a 900°C	65
Figura 3.7. Imágenes MEB de los nanocompuestos VBY-A x fabricados con $x = 2.5, 5, 10$ y 15% en peso de concentraciones de YAG, respectivamente.....	66
Figura 3.8. Imágenes MEB y mapeo por EDS del nanocompuesto VBY-15A.....	67
Figura 3.9. Análisis de mapeo EDS del nanocompuesto VBY-15A.....	68
Figura 3.10. Espectros de emisión de VBY-A excitados con a) UV-LED y b) LED azul....	70
Figura 3.11. Espectros de emisión de VBY-B excitados con a) UV-LED y b) LED azul....	71
Figura 3.12. Espectros de emisión de los VBY-5A y VBY-5A-1 excitados con a) UV-LED y b) LED azul.....	73
Figura 3.13. Espectros de emisión de los VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con a) UV-LED y b) LED azul.....	75
Figura 3.14. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompuestos VBY-A excitados con un UV-LED y LED azul.....	78
Figura 3.15. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE de los nanocompuestos VBY-B excitados con un UV-LED y LED azul.....	80
Figura 3.16. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompuestos VBY-5A y VBY-5A-1 excitados con un UV-LED y LED azul.....	82
Figura 3.17. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompuestos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con un UV-LED y LED azul.....	84
Figura 3.18. Patrones difracción de los polvos de YAG preparados por el método de sol-gel hidrotérmico y el nanocompuesto TGZ-YAG.....	85
Figura 3.19. Micrografías a-b) TGZ y NC-1.0 y c-d) análisis de EDS del NC-1.0.....	87
Figura 3.20. Espectros Raman del TGZ dopado con 1% mol de Sm^{3+} , NC-0.3 y NC-1.0.....	89
Figura 3.21. Espectros de emisión de los nanocompuestos con diferentes concentraciones de Sm^{3+} de los vidrios TGZ excitados con una longitud de onda de a) 340 nm y b) 460 nm.....	90

Figura 3.22. Espectros de emisión del vidrio TGZ dopado con 1% en mol de Sm^{3+} y los nanocompósitos excitados con una longitud de onda de 403 nm.....	91
Figura 3.23. Espectros de excitación de las nanopartículas de YAG y nanocompósitos TGZ:xSm-YAG monitoreados a a) $\lambda_{em} = 540$ nm y b) $\lambda_{em} = 598$ nm, respectivamente.....	93
Figura 3.24. Diagrama esquemático del nivel de energía de los iones de Ce^{3+} y Sm^{3+} en los nanocompósitos que muestra la posible transferencia de energía del $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ y la superposición de los espectros de excitación Sm^{3+} que monitorean la emisión de 598 nm y los espectros de emisión del Ce^{3+} bajo una excitación de 340 nm.....	95
Figura 3.25. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompósitos excitados con una longitud de onda de 340, 403 y 460 nm, respectivamente.....	97
Figura 3.26. Espectros de emisión de los recubrimientos TGZ:xSm-YAG con una excitación de a) 370 nm, b) de 450 nm.....	99
Figura 3.27. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompósitos excitados con un UV-LED y LED azul, respectivamente.....	100
Figura 3.28. Patrones de difracción a) del vidrio TGZ:1Eu, los nanocompósitos TGZ-YAG y NCE-1, b) las nanopartículas de YAG, vidrio TGM:1Eu y el nanocompósito TGM-YAG.....	102
Figura 3.29. Espectros de excitación de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, y los nanocompósitos NCE-1 y NCME-1 monitoreados a una longitud de onda de 613 nm.....	103
Figura 3.30. Espectros de emisión de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, y los nanocompósitos NCE-1 y NCME-1 excitados con una longitud de onda de 394 nm.....	104
Figura 3.31. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, y de los nanocompósitos NCE-1 y NCME-1 excitados con un UV-LED.....	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas de YAG.....	43
Tabla 2.2. Composición molar de los vidrios TGZ:xSm.....	44
Tabla 2.3. Nanocompuestos de vidrio silicato reciclado y nanopartículas de YAG.....	45
Tabla 2.4. Cantidades utilizadas de vidrio silicato reciclado y nanopartículas de YAG.....	47
Tabla 2.5. Nanocompuestos de vidrio TGZ:xSm-YAG.....	48
Tabla 2.6. Recubrimientos fabricados con los nanocompuestos TGZ:xSm-YAG sobre un vidrio Corning de soda-cálcico.....	49
Tabla 2.7. Vidrios dopados con europio y de los nanocompuestos.....	50
Tabla 2.8. Excitaciones de las muestras utilizadas en el análisis de cromaticidad.....	57
Tabla 3.1. Composición elemental de las nanopartículas de YAG en porcentaje atómico.....	60
Tabla 3.2. Posición de los modos en el espectro Raman y simetrías de líneas de YAG.....	62
Tabla 3.3. Composición elemental del nanocompuesto VBY-15A en porcentaje atómico.....	68
Tabla 3.4. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de los nanocompuestos VBY-A excitados con un UV-LED y LED azul.....	77
Tabla 3.5. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de los nanocompuestos VBY-B excitados con un UV-LED y LED azul.....	79
Tabla 3.6. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de los nanocompuestos VBY-5A y VBY-5A-1 excitados con un UV-LED y LED azul.....	81
Tabla 3.7. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de los nanocompuestos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con un UV-LED y LED azul.....	83
Tabla 3.8. Composición elemental del nanocompuesto NC-1.0.....	87
Tabla 3.9. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de las nanopartículas de YAG y nanocompuestos excitados con longitudes de onda de 340, 403 y 460 nm.....	97
Tabla 3.10. Coordenadas de cromaticidad y las temperaturas de los recubrimientos de nanocompuestos TGZ:xSm-YAG excitados con un UV-LED y LED azul.....	100
Tabla 3.11. Coordenadas de cromaticidad y temperaturas de color de los vidrios NCE y NCME, y de los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 excitados con un UV-LED.....	106

RESUMEN

En este trabajo, se han sintetizado nanopartículas (NPs) de YAG:Ce³⁺ (Yttrium Aluminum Garnet, por sus siglas en inglés) mediante el método de sol-gel hidrotermal. Utilizando las NPs de YAG se fabricaron tres series de nanocompuestos (NCs) mediante la tecnología de co-sinterización. La primera serie utiliza un vidrio silicato sódico-cálcico proveniente de una botella de vidrio transparente comercial, la segunda y tercera serie se utilizaron polvos de los vidrios TeO₂-GeO₂-ZnO:xSm³⁺ (TGZ:xSm) y TeO₂-GeO₂-ZnO:xEu³⁺ (TGZ:xEu). Además, se fabricaron recubrimientos con las NPs de YAG y el vidrio TGZ:xSm. La primera serie utilizó concentraciones de fósforo en el rango de 2.5 a 15% en peso y se sinterizaron a 800 y 900° C. La segunda serie usó vidrios con iones de Sm³⁺ en una relación de masa de 95/5 (vidrio/YAG) y se sinterizaron a 350°C. La tercera serie utilizó vidrios con iones de Eu³⁺ en una relación de masa y temperatura igual a los NCs de la segunda serie. Los recubrimientos se fabricaron sobre un sustrato de vidrio de borosilicato utilizando una mezcla de etanol y polvos de los NCs de la segunda serie y se sinterizaron a 500°C. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) y fotoluminiscencia (FL) de las NPs de YAG mostraron tamaños alrededor de los 100 nm y emisiones en las regiones verde-amarilla. Los análisis de DRX y FL de la primera serie de NCs mostraron que las NPs de YAG se conservan a temperaturas de sinterización de 900°C y los espectros de emisión de los iones de Ce³⁺ combinados con la luz azul exhiben un ajuste de color relacionado con la concentración de fósforo y la temperatura de sinterización. También, se observaron cambios en la tonalidad desde la luz blanca fría hacia la región verde-amarillenta. La segunda serie de los NCs presentó formaciones de fases de β-Te y γ-Te metálicos en la matriz de vidrio TGZ. La FL tomada a longitudes de onda de excitación de 340 nm y 460 nm mostró que la tonalidad de emisión se desplaza hacia la región amarilla con respecto a las NPs de YAG. Igualmente, se identificó que los iones Sm³⁺ son excitados por una posible absorción de la emisión de iones Ce³⁺ en un proceso de transferencia radiativa. La tercera serie de NCs presentó emisiones desplazadas desde la región rojo-naranja hasta la región azul. Los análisis de FL que se obtuvieron para los recubrimientos mostraron que la emisión de color naranja-amarilla se desplaza hacia la luz blanca cálida bajo la excitación de un UV-LED y utilizando el LED azul el color de emisión está en la región de la luz blanca cálida y luego cambia hacia el verde a medida que aumenta la concentración de iones de Sm³⁺.

ABSTRACT

In this work, YAG:Ce³⁺ nanoparticles (YAG NPs) have been synthesized by the hydrothermal sol-gel method. Using YAG NPs, three series of nanocomposites (NCs) were manufactured by co-sintering technology. Using YAG NPs, three series of nanocomposites (NCs) were manufactured by co-sintering technology. The first series using a sodium-calcium silicate glass from a commercial transparent glass bottle, the second and third series used TeO₂-GeO₂-ZnO:xSm³⁺ (TGZ:xSm) and TeO₂-GeO₂-ZnO:xEu³⁺ glass powders (TGZ:xEu). In addition, coatings were made with YAG NPs and TGZ:xSm glass. The first series used phosphor concentrations in the range of 2.5 to 15% by weight and sintered at 800 and 900°C. The second series used glasses with Sm³⁺ ions in a mass ratio of 95/5 (glass/YAG) and sintered at 350°C. The third series used glasses with Eu³⁺ ions in a mass and temperature ratio equal to the NCs of the second series. The coatings were made on a borosilicate glass substrate using a mixture of ethanol and powders from the NCs of the second series and sintered at 500°C. X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) analyzes of the YAG NPs showed sizes around 100 nm and emissions in the green-yellow regions. The XRD and PL analyzes of the first series of NCs showed that YAG NPs are preserved at sintering temperatures of 900°C and the emission spectra of the Ce³⁺ ions combined with blue light exhibit a color adjustment related to the phosphorous concentration and the sintering temperature. Also, changes in tonality were observed from cool white light to the green-yellowish region. The second series of NCs presented phase formations of metallic β-Te and γ-Te in the TGZ glass matrix. The PL taken at excitation wavelengths of 340 nm and 460 nm showed that the overall emission tonality shifts slightly towards the yellow region with respect to the YAG NPs. Likewise, it was identified that Sm³⁺ ions are excited by a possible absorption of the emission of Ce³⁺ ions in a radiative transfer process. The third series of NCs presented emissions shifted from the red-orange region to the blue region. The PL analyzes obtained for the coatings showed that the orange-yellow color emission shifts towards warm white light under the excitation of a UV-LED and using the blue LED, the emission color is in the region of the warm white light and then changes to green as the concentration of Sm³⁺ ions increase.

INTRODUCCIÓN

Debido a la urgente necesidad de contrarrestar la contaminación ambiental y mejorar la eficiencia del consumo energético, siendo este último de gran importancia en el campo de la electrónica, aumenta el interés por crear mejoras en los procesos a nivel industrial y social. Una de las áreas de oportunidad es en la iluminación, donde se ha presentado grandes avances en las últimas décadas siendo el último el utilizar dispositivos de estado sólido como son los diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés: light-emitting diodes). Desde el desarrollo de los primeros LEDs rojo y verde se produjo una carrera en la investigación para el desarrollo de estos dispositivos utilizando diferentes materiales semiconductores que completaran la emisión en todo el rango de luz visible en el espectro electromagnético.^{1,2}

Aunque los diodos verdes y rojos existen desde hace muchos años, la aparición de los LEDs azules dio paso a nuevas aplicaciones como fuentes de luz para pantallas con más definición, sistemas de almacenamiento de información, CDs, DVDs, la iluminación por diodos emisores de luz blanca (w-LEDs, por sus siglas en inglés: white-light emitting diodes), entre otros.² Además, estos dispositivos de iluminación de estado sólido (SSL, por sus siglas en inglés: Solid state lighting) también han sido reconocidos por su alta eficiencia energética en la generación de luz en comparación con las lámparas incandescentes y fluorescentes, en el que el ahorro de energía es aproximadamente del 92% y 30%, respetivamente. Otras propiedades excelentes que presentan los LEDs son la robustez, larga vida útil (50,000 h), amigables al medio ambiente, alta luminancia y compacidad.³⁻⁷

Actualmente, el desarrollo de w-LEDs es un campo de gran interés por sus aplicaciones en pantallas, indicadores, faros de automóviles e iluminación en general por su bajo consumo energético. Sin embargo, las fuentes de iluminación de alta calidad de dispositivos de estado sólido no se producen directamente, por esto existen dos formas diferentes de generar luz de alta intensidad utilizando tecnología LED; una es la mezcla LEDs RGB (RGB, por sus siglas en inglés: Red, Green, Blue), no obstante, estos sufren una degradación de colores conforme la temperatura va aumentando y requieren diferentes corrientes de conducción para los diferentes LEDs de color, lo que complica su fabricación y estructura.^{4,8,9}

El otro enfoque es combinando la tecnología LED utilizando un LED ultravioleta (UV-LED, por sus siglas en inglés: ultraviolet-light emitting diodes) y la mezcla de uno o más fósforos tricolores (azul, verde y rojo). Sin embargo, este tipo de forma de generar luz blanca enfrenta algunas desventajas, como el alto costo y la baja eficiencia lumínica debido a la auto absorción que se produce entre las partículas de fósforo, lo que limita la popularización del fósforo emisor de RGB.¹⁰⁻¹²

En la actualidad, la generación de luz blanca combina un LED de nitruro de indio galio (InGaN) de emisión azul con un fósforo de granate de itrio-aluminio dopado con cerio (YAG:Ce³⁺) encapsulado en la superficie del LED azul con una resina epóxica o silicona. Sin embargo, para w-LEDs de alta potencia, la resina epóxica o silicona con baja conductividad térmica y baja estabilidad térmica pueden envejecer fácilmente y volverse amarillas debido al calor acumulado emitido por el LED. Otra problemática para la generación de luz blanca mediante el fósforo YAG:Ce³⁺ es que presenta un bajo índice de reproducción cromática (CRI,70, por sus siglas en inglés: Color Rendering Index), una alta temperatura de color correlacionada (CCT > 6,500 K, por sus siglas en inglés: Correlated Color Temperature) y una baja estabilidad cromática debido a la falta de componentes emisores de rojo en la región espectral, lo que lleva a los LEDs de alta intensidad a tener una calidad de color pobre.¹³⁻¹⁹

Para disminuir los inconvenientes de las resinas orgánicas (epóxica y silicona) como encapsulantes en los w-LEDs, se ha desarrollado investigación en otros materiales inorgánicos, que dependiendo del método de producción se clasifican en tres tipos: fósforo dentro de un vidrio (PiG, por sus siglas en inglés: Phosphor In Glass), vitrocerámica (GC, por sus siglas en inglés: Glass Ceramic) y el de compuestos cerámicos como fósforos (PC, por sus siglas en inglés: Phosphor Ceramic). Sin embargo, los PCs requieren altas temperaturas (1500°C) y alta presión, con lo que aumenta el costo de producción; los GC sólo se puede aplicar a un sistema de fósforo limitado y sufren una baja eficiencia de conversión de luz. Por otro lado, los PiGs pueden ser fabricados de manera sencilla y a bajas temperaturas (800°C) mediante el proceso de enfriamiento de fusión en dos pasos (TSMQ, por sus siglas en inglés: Two-Step Melting Quenching) utilizado en la preparación de PiGs con fósforo YAG:Ge³⁺ y en el que también se pueden mezclar varios fósforos en diferentes proporciones para controlar la coordinación del color.²⁰⁻²⁴

En el caso de los PiGs se utilizan vidrios de silicatos como encapsulantes del fósforo, pero solamente pueden incorporarse fósforos amarillos (YAG:Ce³⁺) debido a su alta temperatura (750°C) de sinterización y en el que los fósforos térmicamente más débiles que el YAG:Ce³⁺ son difíciles de incorporar.²¹ Sin embargo, en el 2012, el autor *L-Y. Chen et al.*²² diseñó una matriz de vidrio a base de silicato (SiO₂- Na₂O- Al₂O₃-CaO) para proteger bien el fósforo con una temperatura de fusión baja de 700°C, y en donde el PiG sintetizado exhibió un alto rendimiento cuántico interno (QY, por sus siglas en inglés: Quantum Yield) del 68%. De igual forma, en el 2014 *D. Chen et al.*²⁰ preparó muestras para PiGs hechas de fritas de vidrio de TeO₂-B₂O₃-Sb₂O₃-ZnO-Na₂O-La₂O₃-BaO y polvos comerciales YAG:Ce³⁺ mediante sinterización a 570°C durante 20 minutos, con una eficacia cuántica que llega hasta el 92%.

De igual forma, para ayudar con la otra problemática que presentan los fósforos YAG:Ce³⁺ y mejorar la calidad de la iluminación se han realizado investigación como la del autor *E.N. Poddenezhnyi et al.*²⁶ que incluyen la activación de nanopartículas de YAG dopadas con tierras raras (RE, por sus siglas en inglés: Rare Earth) sintetizadas mediante la técnica de sol-gel y coprecipitación.²⁷ Entre los activadores más utilizados se encuentran el Eu²⁺ y Ce³⁺ debido a que los electrones 5d de Eu²⁺ o Ce³⁺ en estado excitado son sensibles al entorno cristalino porque no están ligados tan eficazmente como los electrones 4f en el estado fundamental y dependiendo del material huésped los espectros de emisión de los fósforos dopados con Eu²⁺ o Ce³⁺ pueden ajustarse modificando apropiadamente los compuestos de la matriz huésped.¹⁹

Por otro lado, también se puede utilizar el dopaje simultáneo de dos o más iones de RE como sensibilizadores y activadores con diferentes emisiones en los mismos materiales huéspedes, tales como Ce³⁺/Eu²⁺, Tm³⁺/Dy³⁺, Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ y Tb³⁺/Ce³⁺, para controlar la emisión a través de procesos de transferencia de energía,²⁸⁻³¹ así como lo realizó el autor *Z. Wang et al.*²⁸ para compensar emisiones rojas pobres en el YAG:Ce³⁺ y así obtener una mejor calidad de iluminación en regiones de luz blanca tibia.

En respuesta a las anteriores problemáticas mencionadas y las investigaciones previas acerca de la iluminación de w-LEDs (encapsulado de los fósforos para w-LEDs y calidad del fósforo YAG:Ce³⁺ en regiones de emisiones rojas) en este trabajo se ha realizado una investigación acerca de otros sistemas vítreos que podrían ser utilizadas como fritas de vidrio para para encapsulantes de fósforo YAG:Ce³⁺ en los sistemas PiGs; en este caso los sistemas

de vidrio a base de telurio $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$. Además, estos sistemas vítreos a base de telurio han sido dopados con una tierra rara trivalente (Sm^{3+}) que posee emisiones en las regiones rojas, las cuales contribuirán con las emisiones verde-amarilla del fósforo YAG:Ce^{3+} y parte de las emisiones de luz azul dadas por la fuente de excitación de un LED azul comercial de alta potencia, para obtención de luz blanca.

En adición, al investigar acerca de otras maneras de poder encapsular los fósforos YAG:Ce^{3+} en distintos sistemas vítreos y en la búsqueda de sistemas sustentables para el medio ambiente se realizó una investigación acerca de utilizar vidrios reciclado transparente como fritas de vidrios para PiG. En este trabajo se utiliza una frita de vidrio silicato reciclado como encapsulante para el fósforo YAG:Ce^{3+} , con lo que se obtienen nanocompuestos con emisiones de luz blanca excitados mediante un LED azul comercial de alta potencia.

HIPOTESIS

Es posible utilizar vidrios como encapsulantes para los fósforos nanoestructurados en sistemas de iluminación de estado sólido, utilizando vidrio silicato reciclado y matrices vítreas a base óxido de telurio ($\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$) con Sm^{3+} o Eu^{3+} como alternativa al encapsulamiento en resinas; obteniendo nanocompósitos con las propiedades fotoluminiscentes con potencial aplicación en dispositivos de iluminación de estado sólido.

JUSTIFICACIÓN

En la tecnología de estado sólido se encuentra una importante línea de investigación la cual es la producción de dispositivos que emitan luz blanca fabricados por medio de la combinación de un LED azul y un fósforo YAG:Ce^{3+} encapsulado en una matriz orgánica. Sin embargo, la matriz orgánica es una resina epóxica o de silicona que sufre envejecimiento y carbonización bajo la luz de excitación del LED debido a su mala resistencia al calor ($\sim 150^\circ\text{C}$) y baja conductividad térmica. La degradación térmica conduce a una reducción de la eficiencia de la luz y un cambio de cromaticidad. Además, el índice de refracción de los encapsulantes orgánicos (~ 1.5) es más bajo que el del fósforo YAG:Ce^{3+} (~ 1.83), lo que reduce la luz que escapa de las partículas.

Por lo tanto, una alternativa en tendencia que responde a las problemáticas anteriormente mencionadas es la de utilizar encapsulantes inorgánicos como vidrios de óxidos, debido las propiedades físicas y ópticas que estos poseen, tales como una alta estabilidad térmica y bajo coeficiente de expansión, robustez, resistencia química e índice de refracción óptimo cercano al fósforo que se utiliza. Por tal motivo, surge la idea de utilizar un vidrio de óxido de silicio y otro vidrio a base de telurio como encapsulante del fósforo YAG:Ce^{3+} .

Una idea atractiva de utilizar vidrios a base de silicio es poder utilizar un vidrio silicato reciclado de un recipiente transparente, debido al hecho de poder reciclar materiales con este tipo de sistema vítreo y así contribuir con una nueva forma de reutilizar estos materiales, que

no contienen plomo y son amigables con el medio ambiente, lo cual le da un valor agregado para ser utilizados como fritas de vidrio en encapsulantes de fósforos.

Por otro lado, la atractiva idea de utilizar una matriz de vidrio a base de telurio como encapsulante del fósforo YAG:Ce³⁺ se debe principalmente a su bajo punto de fusión (<850°C) lo cual ayuda a evitar problemas como la degradación térmica y la reacción química de los fósforos al fundir la matriz de vidrio, lo cual reduce la posibilidad de tener problemas de reducción en sus propiedades emisoras originales. Además, el índice de refracción de los vidrios a base de telurio (1.6-2.2) es muy cercano al del fósforo por lo que la transmitancia no se pierde tanto y también el vidrio de telurio puede absorber en longitudes de onda corta (UV), por lo que puede utilizarse también un LED ultravioleta como modo de excitación. Otra inherente ventaja que tienen las matrices de óxidos de telurio es que son muy buenos portadores para iones de tierra raras, por lo que pueden ser dopados con iones con emisiones rojas tales como Sm³⁺ y Eu³⁺, lo cual ayuda a mejorar las pobres emisiones rojas del fósforo YAG:Ce³⁺ para poder obtener emisiones de luz blanca cálida.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener nanocompuestos mediante la incorporación de fósforos nanoestructurados y/o iones de tierras raras en fritas de vidrio silicato reciclado y del sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ y $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-MgCl}_2$ dopado con tierras raras con propiedades luminiscentes adecuadas para aplicaciones en dispositivos de iluminación de estado sólido.

OBJETIVO ESPECIFICOS

1. Obtener nanopartículas del compuesto YAG:Ce^{3+} por el método de sol-gel para utilizar de referencia.
2. Fabricar nanocompuestos de vidrio silicato reciclaje- YAG:Ce^{3+} , con el sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ y $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-MgCl}_2$ mediante la mezcla mecánica, prensado y tratamientos térmicos para obtener materiales homogéneos.
3. Evaluar el efecto de la adición de iones de tierras raras como dopantes en las matrices vítreas (Sm^{3+} y Eu^{3+}) y su combinación con el YAG:Ce^{3+} para obtener nanocompuestos con emisión de luz blanca.
4. Estudiar el efecto de la concentración del fósforo YAG:Ce^{3+} nanoestructurado embebido en las matrices vítreas y el efecto de las matrices sobre la fotoluminiscencia de los nanocompuestos.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Dispositivos emisores de luz.

En este momento, debido a la crisis energética y a las preocupaciones por el cambio climático, la independencia y seguridad energética impulsan al cambio del mercado mundial de la iluminación hacia fuentes de luz energéticamente más eficientes. Ya que la eficiencia energética se ha convertido en un criterio importante para todos los productos que utilizan energía, no solo en el ámbito industrial sino también en la vida diaria. Las fuentes de luz e iluminación son esenciales en varios campos como son el empresarial, industrial, comercial y en el hogar. Se ha informado que la iluminación eléctrica cubre hasta el 25% del presupuesto de energía promedio y según estimaciones de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés: International Energy Agency) la iluminación y las pantallas ocupan el 20% del consumo mundial energía eléctrica.¹⁻³

Gracias a esto existen numerosas oportunidades para que los científicos de materiales contribuyan al desarrollo de nuevos materiales que podrían conducir a mayores eficiencias y ahorros de energía en la generación y uso de luz.³ Para lograr el ahorro de energía en iluminación, la IEA recomienda a los gobiernos la eliminación progresiva de productos de iluminación ineficientes, adoptar iluminación de calidad y fiabilidad siguiendo los Estándares Mínimos de Eficiencia Energética (MEPS, por sus siglas en inglés: Minimum Energy Efficiency Standards).²

Actualmente el mercado está dominado por las tecnologías de iluminación convencionales como son las luminarias incandescentes, las de halógeno y las fosforescentes, las cuales están siendo desplazadas por la tecnología SSL. La SSL comprende desde los LEDs, hasta los OLED (organic light-emitting diode, por sus siglas en inglés) y los PLED (polymer light-emitting diode, por sus siglas en inglés). La gestión de estos sistemas de iluminación, marcan la tendencia con grandes probabilidades de lograr los objetivos de ahorro y eficiencia energética. La tecnología SSL ofrece controlabilidad mejorada, nuevos factores de forma que

facilitan el reemplazo de tecnologías convencionales y nuevas funcionalidades que se pueden integrar con sistemas de sensores y de control, lo que permite mayor ahorro de energía.²⁻⁷

Los LEDs son dispositivos semiconductores compuestos con diferentes partes como se muestra en la Figura 1 y tienen la capacidad de emitir luz en una amplia gama de colores dependiendo del material con el que se fabriquen. Y debido a esta capacidad se han realizado diversos estudios en el área de la electrónica, en donde encontró una variedad de aplicaciones tales como indicadores lumínicos, alumbrado, impresoras, teléfonos, controles de televisores, entre otros. Además, gracias a su buena relación costo/duración, los LEDs han ganado gran interés en la ciencia y en la industria.^{3,7,8}

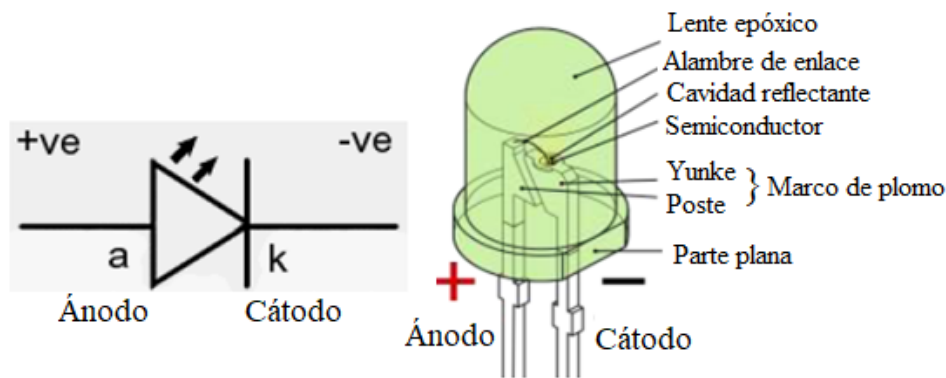


Figura 1. Símbolo electrónico y partes del LED.⁷

1.2. Diodos emisores de luz blanca.

La iluminación SSL ha tenido amplias aplicaciones en iluminación como son en la retroiluminación de pantallas e iluminación de vehículos debido a su larga vida útil, bajo consumo de energía y protección ambiental. Sin embargo, actualmente la fuente comercial de SSL son los w-LED⁹ que sustituyen a las bombillas fluorescentes e incandescentes por sus propiedades ecológicas, de bajo coste, larga vida útil (50.000 h), estructuras compactas y rígidas y alta eficacia luminosa (150 lm/W).¹⁰⁻¹² Además, los w-LEDs poseen una amplia gama de aplicaciones tales como retroiluminación de pantallas, faros de automóviles, farolas e iluminación interior y exterior, iluminación industrial, comunicaciones, imágenes, agricultura y medicina, en donde se observan algunas de ellas en la Figura 1.2.¹³⁻¹⁷

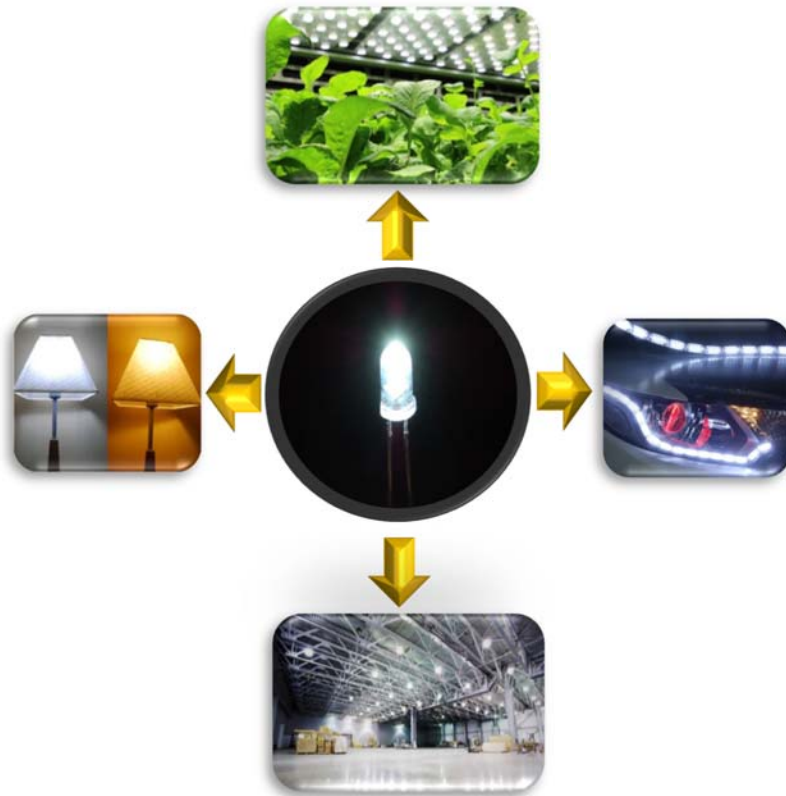


Figura 1.2. Aplicaciones de los w-LEDs.

La generación de luz blanca en dispositivos de estado sólido no se produce directamente, ya que los materiales semiconductores emiten luz en determinadas longitudes de onda que van desde los 400 nm hasta los 750 nm dependiendo del material que se utilice para fabricar los dispositivos de iluminación. Por lo que es necesario combinar el uso de materiales semiconductores y fósforos, como es el caso del semiconductor de InGaN y el fósforo YAG:Ce³⁺, en donde el espectro de emisión del dispositivo se forma de la contribución de los espectros de emisión del semiconductor (~460 nm) y el fósforo (530 nm).¹⁸ Sin embargo, algunos grupos de investigación han intentado desarrollar w-LEDs sin fósforo aprovechando la naturaleza intrínseca de la banda prohibida (~2.8 eV) del material InGaN. En donde los w-LEDs sin fósforo se pueden realizar combinando áreas activas de emisión azul y amarilla en la capa del semiconductor n-GaN. Al combinar múltiples puntos cuánticos (MQD, Multiple Quantum Dots, por sus siglas en inglés), con un contenido bajo de In y puntos cuánticos (QD, Quantum Dots, por sus siglas en inglés) de InGaN, para obtener MQW de InGaN/GaN con

un amplio rango de longitudes de onda de emisiones luz azul a roja. Sin embargo, el crecimiento de QD de alta calidad integrados en QW sigue siendo un desafío.³²

No obstante, con la creciente demanda de fuentes de iluminación por w-LEDs ha sido necesario aprovechar todo el potencial que estos ofrecen para mejorar la eficiencia luminosa. Por lo que existen dos formas diferentes de generar luz de alta intensidad utilizando tecnología LED: la mezcla LEDs RGB (red, green, blue, por sus siglas en inglés) o conversión total del fósforo luminiscente, como se observan en las Figuras 1.3 y 1.4, respectivamente.^{18,19}

Los LEDs RGB también conocidos como los LEDs tricolores se caracterizan por tener tres distintos LEDs en el mismo encapsulado, uno rojo, uno verde y uno azul, así como se muestra en la Figura 1.3. La emisión de cada uno se puede mezclar para conseguir una variedad de colores y en particular la luz blanca.^{18,20} Sin embargo, los LEDs RGB sufren una degradación de colores conforme la temperatura va aumentando y requieren diferentes corrientes de conducción para los diferentes LED, lo que complica su fabricación y estructura.¹⁸

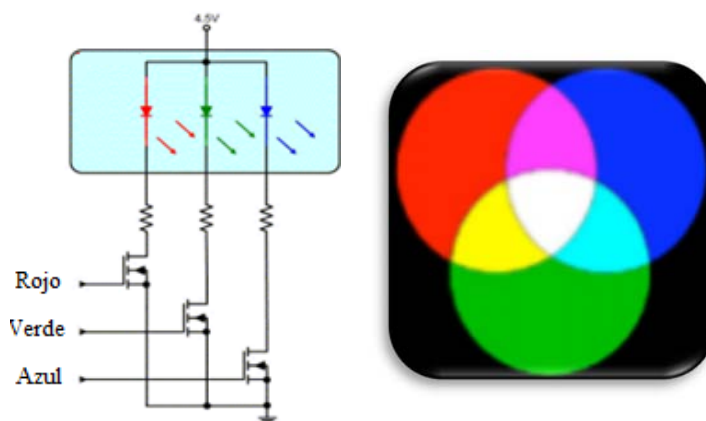


Figura 1.3. Esquema del LED RGB y luz blanca producida por la mezcla de un LED rojo, azul y verde.¹⁸

El otro enfoque más común para conseguir fuentes de iluminación de luz blanca es combinando la tecnología LED con uno o más fósforos para producir emisiones intensas, en el que los dispositivos constan de un único LED hecho de nitruro de indio galio (InGaN) con emisión de luz azul y recubiertos por una capa de fósforos, como se observa en la Figura 1.4. Parte de la luz producida por el LED se emplea en excitar los átomos del fosforo y al

desexcitarse emiten en una banda de longitudes de onda mucho mayor, creando así un ensanchamiento del espectro y emitiendo luz que se percibe como blanca. No obstante, es necesaria una combinación adecuada del LED azul con el recubrimiento fósforo para obtener una alta eficiencia cuántica y el espectro de emisión del fósforo debe coincidir con la sensibilidad del ojo humano.^{18,19}

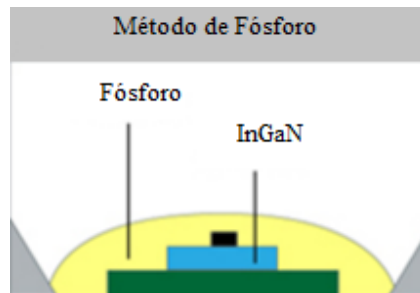


Figura 1.4. Esquema de un w-LED por tecnología de conversión de fosforos.¹⁸

Otro obstáculo que restringe la expansión comercial de iluminación de alta intensidad es su mayor costo en comparación con las lámparas incandescentes o fluorescentes compactas que cuestan entre 30 a 100 pesos, mientras que el costo de las lámparas LEDs se encuentran entre los 200 hasta los 700 pesos según el modelo. Por lo tanto, se consideran dos factores:²¹

- Los LEDs funcionan con corriente continua (CC), por lo que se necesitan componentes eléctricos adicionales, incluidos los rectificadores de corriente/voltaje y las fuentes de corriente constante para convertir la corriente alterna (CA) 110V/220V a CC.²¹
- El encapsulado de los LEDs mediante resina orgánica sufre envejecimiento fácilmente y se vuelen amarillo, debido al calor acumulado emitido por el LED azul. Por lo que, también se requiere un dispositivo adicional como disipador de calor.²¹

1.3. Fósforos.

Los fósforos son materiales sólidos presentan luminiscencia cuando son expuestos a radiación luz ultravioleta o un haz de electrones. En la actualidad, se han sintetizado fósforos verdes, azules y rojos, como se observan en la Figura 1.5, cada uno con su propio color característico de emisión y período de tiempo durante el cual se emite luz después de que cesa la excitación. Cuando ciertos fósforos se iluminan por excitación de electrones, el proceso se llama electroluminiscencia y estos fósforos se utilizan en la producción de pantallas de televisión y monitores de computadora. Los fósforos excitados por radiación ultravioleta, visible e infrarroja se utilizan principalmente en las llamadas lámparas fluorescentes comúnmente empleadas para iluminación general. A los fósforos también se les puede adicionar pequeñas cantidades de iones dopantes como Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , entre otras tierras raras para tener diferentes propiedades luminiscentes.²³⁻²⁵

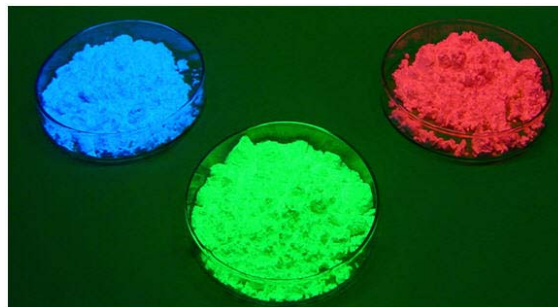


Figura 1.5. Fósforos verde, azul y rojo.

La tecnología comercial actual de estado sólido de generación de luz blanca para la iluminación se basa en la transformación y mezcla de luz azul producida por un LED semiconductor de InGaN y la luz amarilla producida por un fósforo. En general, para los fósforos amarillos se utiliza el granate de itrio aluminio dopado con iones Ce^{3+} ($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$) que se coloca en una matriz orgánica hecha de silicona.²⁷ Sin embargo, un factor que ha impedido en primer lugar que el sistema fuera de uso generalizado es la débil emisión roja del $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ la cual limita el propósito de iluminación de luz cálida.³³

En la búsqueda de resolver estos problemas otros tipos de fósforos se han utilizado como es el caso de los fósforos basados en sulfuro, los que se conocen en una variedad de

aplicaciones especialmente en pantallas planas y dispositivos electroluminiscentes de película delgada. Los fósforos $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{RbLuS}_2:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{NaGdS}_2:\text{Eu}^{2+}$ son prometedores fósforos amarillos a verde con un excelente brillo y rendimiento cuántico por encima del fósforo $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$; estos exhiben una emisión de color verde ($\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$) bajo excitación del LED azul con amplia absorción en la región visible. Sin embargo, los sulfuros sufren una inestabilidad química debido a la humedad lo cual causa la degradación y la creación de ácido sulfhídrico (H_2S) que corroe el electrodo reduciendo gradualmente la eficiencia y la vida útil de los w-LEDs.^{11,19,34,35}

Otras investigaciones realizadas para resolver la falta de emisión roja del $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ es utilizar fósforos rojos a base de nitruro con Eu^{2+} o Ce^{3+} tales como los $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$. Los fósforos a base de nitruro presentan excelentes parámetros de rendimiento como una alta eficiencia cuántica y una buena estabilidad térmica, pero también presentan algunas debilidades como la reabsorción de fotones lo que resulta en cambio de color y reducción luminosa, procesos de síntesis con alta temperatura y presión de nitrógeno.³³⁻³⁷

De igual manera, *W-S. Song et al.*³⁸ han reportado de un fósforo emisor amarillo desarrollado a partir de un borato de estroncio (Sr) dopado con Eu^{2+} ($\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$), el cual al ser excitado mediante luz azul emite luz blanca cálida, por lo que lo hace un candidato prometedor que podría rivalizar con el fósforo $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ para la fabricación de w-LEDs. Mientras tanto, *X. Zhang et al.*³⁹ reportaron un fósforo $\text{NaCaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ con una alta eficiencia cuántica del 75% con emisiones azules intensas al ser excitado con luz ultravioleta (364 nm), lo que lo hace un potencial candidato para aplicaciones con UV-LEDs. Los autores *M. Xin et al.*⁴⁰ presentaron emisiones entonables de luz violeta a blanco en la región visible mediante un fósforo $\text{NaSrBO}_3:\text{Ce}^{3+}$, Sm^{3+} , Tb^{3+} con una emisión de luz blanca altamente eficiente con un rendimiento cuántico de 48.2% y con un CRI de 80.1 al ser excitado mediante un UV-LED, este CRI alto es un valor empleado para medir la capacidad de una fuente de luz para reproducir los colores conocidos de materiales y se calcula comparando la apariencia de una muestra de colores determinada con un rango de colores 8 colores estandarizados, en donde el 100% representa la luz ideal. Por otro lado, los autores *H. Zhang et al.*¹⁷ informaron sobre la estructura del $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5):\text{Ce}^{3+}$ que exhibe una amplia emisión azul adecuada para aplicaciones en w-LEDs excitados por un LED de ultravioleta cercano.

1.4. Aluminato de itrio dopado con cerio.

El aluminato de itrio, YAG, es uno de los compuestos de la familia de los granates conocido como granate de itrio aluminio, y es utilizado como huésped de iones de tierras raras para su uso como fósforo amarillo comercial para w-LEDs. Los granates generalmente tienen una fórmula general de $[A]_3\{B\}_2(C)_3O_{12}$, donde [], {} y () denotan coordinación dodecaédrica, octaédrica y tetraédrica, respectivamente. El YAG tiene una estructura cúbica con simetría $Ia - 3d$. La Figura 1.6 muestra la estructura cristalina de YAG, donde Y^{3+} está coordinado con ocho iones de oxígeno, y algunos Al^{3+} están en sitios octaédricos y otros están en coordinación tetraédrica. Cada octaedro de AlO_6 está conectado a seis tetraedros de AlO_4 y cada tetraedro de AlO_4 está conectado a cuatro octaedros de AlO_6 compartiendo las esquinas. El Y^{3+} se ubica en el espacio dentro del marco AlO_x .⁴¹

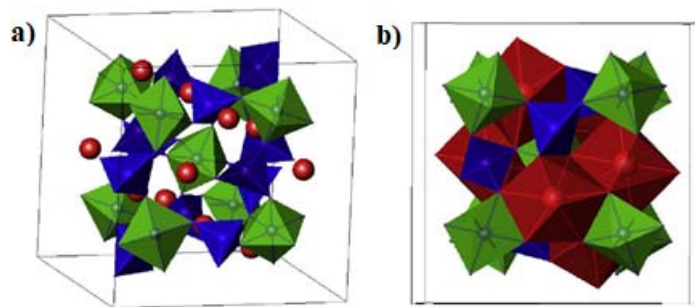


Figura 1.6. Estructura cristalina de YAG. Los poliedros rojo, verde y azul representan el dodecaedro YO_8 , el octaedro AlO_6 y el tetraedro AlO_4 , respectivamente. a) la esquina compartida entre AlO_6 y AlO_4 y b) el borde compartido entre YO_8 , AlO_6 y AlO_4 .⁴¹

Durante las últimas décadas, el $Y_3Al_5O_{12}$ comúnmente llamado granate de itrio y aluminio dopado con cerio ($YAG:Ce^{3+}$) que se observa en la Figura 1.7, se ha estado investigando ampliamente en el campo de SSL, debido a las grandes ventajas que presenta cuando es dopado con un elemento de transición o un lantánido, este presenta excelentes propiedades como son la alta irradiancia, alto índice de refracción, buena resistencia mecánica, no toxicidad y excelente estabilidad química y térmica. El $YAG:Ce^{3+}$ se empezó a utilizar en aplicaciones científicas, técnicas e industriales, entre ellas, láseres de estado sólido, lámparas fluorescentes, escáneres, centelladores y como convertidores de color en w-LED.⁴²⁻⁴⁵



Figura 1.7. Fósforo YAG:Ce³⁺.

En los últimos años, los líderes comerciales de w-LEDs combinan un LED de InGaN de emisión de luz azul (~460 nm) con un fósforo YAG:Ce³⁺ de emisión verde-amarilla con una banda ancha entre 450 nm y 700 nm con un máximo en ~540 nm empaquetado en la superficie del LED con una resina epóxica o silicona (PiS, por sus siglas en inglés: Phosphor In Silicone). El sistema YAG:Ce³⁺ es ideal para la conversión de luminiscencia del LED azul, debido a que el azul y el amarillo son colores complementarios, la luz blanca se puede obtener mediante la combinación de la emisión azul no absorbida del LED azul y la emisión amarilla amplia de fósforo YAG:Ce³⁺. Esta absorción en el azul y emisión amarilla de los fósforos de YAG:Ce³⁺ se atribuyen a las transiciones $4f^1 \rightarrow 4f^05d^1$ y $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1$ del ion Ce³⁺, respectivamente.⁴⁵⁻⁴⁸

La participación de niveles de energía 5d hace que las transiciones sean sensibles al entorno del campo cristalino y la simetría del sitio de la red del anfitrión, es decir, la estructura local de sustitución los iones de Ce³⁺ por los iones de Y³⁺. El esquema de niveles de energía de Ce³⁺ en YAG está directamente relacionado con la simetría local del sitio Ce³⁺ en donde la estructura cristalina de YAG pertenece al grupo espacial O_h^{10} en el que el Y³⁺ ocupa el sitio 24c con simetría de sitio D₂, en donde una vez que los iones de Ce³⁺ entran en la red reemplazan a los iones Y³⁺ y forman un poliedro distorsionado en coordinación dodecaédrica con ocho oxígenos O²⁻. Esta distribución aleatoria de iones Ce³⁺ en la red YAG podría resultar en la ligera expansión de la celda unitaria, que desempeña un papel fundamental en la mejora del rendimiento cuántico y la prevención de la extinción de la fotoluminiscencia.^{44,49,50}

Otro aspecto clave, es que el costo de fabricación del fósforo YAG:Ce³⁺ es menor en comparación con otros fósforos para obtener luz blanca.⁴¹

1.5. Método de síntesis de nanopartículas de YAG:Ce³⁺

En general existe varios métodos de síntesis de nanopartículas de fósforo YAG:Ce³⁺ comercial entre los que se pueden encontrar métodos de alta temperatura como es el caso de la reacción en estado sólido a alta temperatura, el cual provee un material con buena cristalinidad y alta eficiencia luminiscente. Sin embargo, requiere altas temperaturas (>1,500°C) para eliminar fases intermedias como el Y₄Al₂O₉ (YAM) y YAlO₃ (YAP), además de que produce grandes tamaños de partículas y una amplia distribución de partículas, así como morfologías irregulares. Por otro lado, se encuentran otros métodos de síntesis a temperaturas más bajas, como son el pirólisis por pulverización, coprecipitación, sol-gel y síntesis hidrotérmica.⁵¹⁻⁵³ Sin embargo, los procesos de coprecipitación implican lavados repetidos para eliminar los aniones provenientes de las sales precursoras utilizadas, lo que hace que el proceso sea complicado y requiera mucho tiempo.⁴¹

Por otro lado, la síntesis química basada en solución como hidrotérmica y sol-gel han recibido una atención considerable ya que ofrecen las posibilidades de controlar la homogeneidad, pureza de fase, distribución de tamaño, área de superficie y uniformidad microestructural de los fósforos. La síntesis hidrotérmica se refiere a la preparación por reacción química de una sustancia en una solución sellada calentada por encima de la temperatura y presión ambientales. La síntesis hidrotérmica es una ruta sintética prometedora que puede controlarse mejor desde el precursor molecular hasta los parámetros de reacción, como el tiempo de reacción y la temperatura, para dar productos homogéneos y de alta pureza. La técnica permite una temperatura de reacción baja y un tamaño, fase y morfología controlables de los productos. Recientemente, se han realizado esfuerzos para desarrollar fósforos no basados en óxidos mediante síntesis hidrotermal utilizando nitratos.⁴¹

1.6. Método de síntesis por sol-gel.

El método sol-gel es un método químico que sirve para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas, a partir de un sol que se transforma en un gel, del cual se extraen luego los solventes. Un sol es una dispersión de partículas sólidas con tamaños pequeños de alrededor de 1-100 nm suspendidas en un medio líquido. Un gel es un sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida (un sol concentrado). Para sintetizar sólidos a partir del método sol-gel, se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. Se deja que el sol forme un gel, que después se calienta o se deja envejecer solo a temperatura ambiente para eliminar el disolvente, descomponer aniones precursores y permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización.^{54,55}

Inicialmente, con el proceso sol-gel se producían sólidos, vidrios y objetos grandes como espejos o lentes, debido a las ventajas que este método presentaba tales como el control de pureza de los reactivos, el alto grado de homogeneidad de la mezcla de los precursores, la uniformidad y buena distribución de tamaños de partículas y la baja temperatura, siendo esto último su mayor ventaja comparado con los métodos tradicionales como son la síntesis por el método de cerámica tradicional. Con el tiempo este proceso de sol-gel ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaños de partículas del orden de los nanómetros (<100 nm), los cuales presentan un gran potencial tecnológico para la fabricación de materiales como monolitos, recubrimientos, fibras y películas delgadas.⁵⁴⁻⁵⁶

1.7. Método de síntesis hidrotérmica.

La síntesis hidrotérmica es un método químico que sirve para sintetizar materiales inorgánicos como semiconductores, cerámicos, metales, polímeros, cuarzo, dióxido de cromo (CrO_2), zeolitas y granates de itrio aluminio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) en medios acuosos.^{43,45} Los tres principales parámetros físicos en la síntesis hidrotérmica son la temperatura, la presión del agua y el tiempo de reacción. La temperatura interviene en la cinética de formación del producto y en la estabilidad termodinámica de la fase del producto, ya que el agua a

temperaturas elevadas ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) favorece la transformación del material del precursor. Por otro lado, la presión es esencial para la solubilidad, el rango de sobresaturación que dirige el proceso de cristalización y para la estabilidad termodinámica de la fase del producto. En estas condiciones, se pueden obtener resultados de síntesis notables porque la solubilidad de los materiales inorgánicos generalmente aumenta con la presión (30-910 bars). El tiempo también es un parámetro importante ya que las síntesis son cinéticamente controladas, a partir de diferentes fases metaestables que se forman en el tiempo.^{55,57,58}

La síntesis hidrotérmica consiste calentar una mezcla acuosa de precursores en un recipiente sellado por encima del punto de ebullición del agua y, en consecuencia, la presión dentro del recipiente de reacción aumenta por encima de la presión atmosférica. Este efecto de alta temperatura y presión proporciona un proceso para producir materiales altamente cristalinos. En comparación con otros procedimientos de baja temperatura como son los de coprecipitación simple y compleja que suelen producir nanopartículas cristalinas pobres, la síntesis hidrotérmica proporciona nanomateriales con altísima cristalinidad debido a sus condiciones de reacción de alta temperatura y presión.^{55,57,58}

1.8. Síntesis por el método de cerámica tradicional.

La síntesis por el método cerámico tradicional es la técnica tradicional de preparación en estado sólido que produce compuestos estables termodinámicamente. Es un método de síntesis a altas temperaturas ($>1,000^{\circ}\text{C}$), en el cual se ponen en contacto los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir interdifusión y reacciones de estado sólido. El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos. Sin embargo, entre los defectos del método cerámico tradicional se encuentran la falta de homogeneidad de los materiales preparados, debido a que las reacciones de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, lo que repercute en un gran consumo de energía y por lo tanto gasto económico.⁵⁵

1.9. Impurificación con iones emisores de luz roja.

En la iluminación de estado sólido los w-LED basados en YAG:Ce³⁺ producen una luz blanca fría debido al hecho de que YAG:Ce³⁺ tienen una deficiencia de generación de luz roja. Eso da como resultado un índice de reproducción cromática (CRI < 80) bajo y una alta temperatura de color correlacionada (CCT > 6500). Por lo que, se han realizado enormes esfuerzos de investigación para mejorar la emisión de luz roja mediante la incorporación de impurificación de iones de tierras raras con emisiones de luz roja como el Pr³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Eu²⁺ o con iones de metales de transición como el Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ y Cr³⁺, iones de metales como el Bi³⁺ e incluso mediante la mezcla con fósforos emisores de rojo o puntos cuánticos (QD, quantum dots, por sus siglas en inglés) junto con el YAG:Ce³⁺. Sin embargo, hasta la fecha, se encuentran disponibles pocos materiales emisores de luz roja que sean amigables con el medio ambiente y que puedan ser directamente excitados por la luz azul.^{10,17,42-45}

Por otro lado, existen pocos informes de codopaje de YAG:Ce³⁺ con Sm³⁺ con una emisión de color naranja-rojizo, *H. Wei et al.*⁵⁹ sintetizaron un monocristal YAG:Ce³⁺, Sm³⁺ por el método de *Czochralski* que bajo un LED azul de 460 nm presentaba las bandas de emisión más intensa del samario superpuestas con la emisión de banda ancha de iones de cerio dominante. Mientras tanto, *S. Haiying et al.*⁶⁰ obtuvieron partículas esféricas de YAG:Ce³⁺, Sm³⁺ variando las concentraciones de los iones de samario y cerio, en donde sus resultados mostraban que incluso con un alto contenido de Sm, la banda de emisión de transición Sm³⁺: ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} era ligeramente visible bajo la excitación del LED de GaN de 450-480 nm. *H. Ali et al.*⁶¹ utilizaron un método de coprecipitación para sintetizar nanocristales YAG dopados con Sm-Ce y evaluaron su fotoluminiscencia a diferentes longitudes de onda de excitación de 467, 455 y 488 nm que muestran una emisión amarillo-verdosa.

Por otro lado, las tierras raras Eu³⁺ y Sm³⁺ son dos iones importantes que pueden emitir luz roja o naranja-rojiza en una red huésped como son los vidrios, como resultado de la emisión de transición de electrones 4f-4f. Los materiales activados Eu³⁺ y Sm³⁺ han sido de particular interés durante los últimos años y se espera que el Eu³⁺ o Sm³⁺ puedan ser activadores ideales para fósforos rojos. Sin embargo, las absorciones de transición 4f-4f son muy débiles para estos iones en la región del ultravioleta cercano, lo que significa que no

pueden ser excitados por la luz ultravioleta de manera eficiente. Por lo que, impurificar vidrios utilizados como matrices huéspedes para iones como el Eu^{3+} y Sm^{3+} ayuda a la transferencia de energía desde la red huésped al centro óptico y es un método factible para resolver el problema anterior.⁶²

1.10. Nanocompuestos de vidrio y fósforo (Phosphor-in-glass).

Los compósitos son materiales híbridos fabricados de dos fases con una proporción significativa de cada una de ellas. Las fases de los compósitos son clasificadas en dos tipos: uno es la “matriz”, la cual es la fase que se encuentra en mayor cantidad, y la otra fase se le conoce como reforzamiento, la cual es la fase que se encuentra en menor cantidad y dispersa dentro de la matriz. El propósito de la matriz es ser soporte de las otras fases y protegerlas del medio ambiente. Mientras que el propósito de las adiciones es mejorar las propiedades de la matriz, formando así un compósito con propiedades físicas y químicas únicas. Los compósitos se pueden clasificar en dos tipos. El compósito tipo-I, que son los basados en el material de la matriz como lo son los de matriz polimérica, cerámica, metálica y vidrio. Mientras que, los compósitos de tipo-II, son los basados en la geometría de las adiciones, tales son las partículas, las fibras y el laminado⁶³

En los compósitos de tipo-II encontramos a los llamados nanocompuestos (NCs) los cuales son compósitos en el que al menos unas de las adiciones tienen dimensiones del rango de 1 a 100 nm, el cual es la nanofase. Las clasificaciones de los NCs pueden ser de nanocompuestos de matriz polimérica, cerámica, metálica, vidrio, partículas, fibras y laminados. Los nanocompuestos exhiben excelentes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas y químicas, debido al tamaño pequeño de las partículas, al límite de grano grande y al efecto de confinamiento cuántico, pero estas propiedades también dependen varios parámetros como son el material de la matriz, las dimensiones de la nanofase, tamaño, forma, orientación, grado de carga y dispersión.^{63,64}

Por otro lado, los nanocompuestos de vidrio son aquellos en donde la matriz o fase continua es el vidrio y los reforzamientos o fases dispersas son las partículas embebidas. Uno ejemplo de un compósito de vidrio muy conocido es el que se muestra en la Figura 1.8. Las

propiedades de los nanocompuestos de vidrio dependen en gran medida de las características de la matriz, ya que se pueden fabricar de varios tipos como son los vidrios de óxidos inorgánico. En los que la mayoría de los componentes que forman este tipo de virio son óxidos formadores como son el óxido de silicio (SiO_2), óxido bórico (B_2O_3), pentóxidos de fósforo (P_2O_5), óxido de germanio (GeO_2), óxidos de telurio TeO_2 , entre otros. Por otro lado, los vidrios de oxi-haluro inorgánicos son fabricados a partir de óxidos y haluros tales como fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-) y yoduro (I^-). Ejemplos de estos son los vidrios de oxi-fluoruros, los vidrios de oxiclорuro y los vidrios de fluoro-fosfato.⁶³

Otro tipo de nanocompuesto de vidrio son aquellos que su matriz está compuesta de calcogenuros, calcohaluros y haluros. Los vidrios de calcogenuro están hechos de elementos calcógenos como el selenio (Se), el telurio (Te), el arsénico (Ar), germanio (Ge), galio (Ga) y antimonio (Sb), en los que se pueden encontrar sistema como el As-S-I, As-Se-I y As-Te-I As_2S_3 , As_2Se_3 y Sb_2S_3 . Mientras que, los vidrios de calcohaluro contienen elementos tanto de los calcogenuro como de los halogenuros como son el fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-) y yoduro (I^-), en los cuales la mayoría de sus constituyentes son haluros metálicos pesados. Los sistemas $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$, $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ y $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-YF}_3\text{-AlF}_3$ son ejemplos de vidrios haluro.⁶³

Asimismo, hay nanocompuestos de vidrio fabricados por polímeros orgánicos que tienen cadenas de $(-\text{CH}_2-)_n$ que los mantienen unidos entre sí. Entre estos tipos de vidrios orgánicos se encuentran los polietilenos, polimetilmetacrilato, policarbonato de bisfenol-A y polivinilo fenol. Por el contrario, también se encuentran nanocompuestos de vidrio metálico que consisten en nano-metales embebidos en un matriz de vidrio. Los nano-metales que pueden ser incrustado son la palta (Ag), oro (Au), cobre (Cu), platino (Pt), paladio (Pd), incluso aleaciones bimetálicas como Ag-Au, Au-Cu, Ag-Pt o nanoestructuras de capa central.⁶³



Figura 1.8. La copa de Licurgo se puede considera como un compuesto de vidrio, posee partículas incrustadas que hacen que se vea verde con la luz reflejada (izquierda) y rojo con la luz transmitida (derecha).⁶³

Debido a que hay una gran variedad de tipos de nanocompuestos de vidrio que presentan propiedades únicas, también existen diferentes técnicas que han sido utilizadas para preparar tales materiales, entre las más populares están la evaporación de gas, sputtering (en el idioma inglés), de estado sólido, sol-gel, screen printing (en el idioma inglés) y coprecipitación.^{64,65}

Entre las propiedades mecánicas, físicas, químicas y ópticas que poseen los nanocompuestos de vidrio, las propiedades ópticas han tenido un gran interés, ya que, en los últimos años, la intención de eliminar el uso de resina epóxica y silicona como encapsulantes en los w-LEDs han llevado a investigaciones amplias acerca de materiales inorgánicos como los vidrios para ser utilizados como alternativas a los aglutinantes de polímeros. Dependiendo de su método de producción se clasifican en tres tipos: los fósforos en vidrio (PiGs, Phosphor in Glass, por sus siglas en inglés) los cuales se fabrican mezclando una fritas de vidrio y fósforo en polvo; los vidrios cerámicos (GC, Ceramic Glass, por sus siglas en inglés) que consisten en una matriz de vidrio que contiene sustancias fosforescentes que cristalizan bajo tratamiento térmico, y los fósforos cerámicos (PC, Phosphor Ceramic, por sus siglas en inglés) que son aquellos en donde se sinteriza un fósforo coprecipitado en vacío.^{35,66-71}

Los PC requieren una alta temperatura (1500°C) y presión con lo que se incrementa el costo de producción de los w-LEDs. Mientras que, en los GC solo se le pueden incorporar un sistema de fósforo limitado y también sufren de una baja eficiencia de conversión. Por otro lado, los PiG presentan una matriz con buena estabilidad térmica y química, al igual que una excelente resistencia a la humedad para la protección de los fósforos. Además, los PiGs son sencillos de fabricar, tienen una baja temperatura de sinterización ($T_s < 800^\circ\text{C}$) y las

características de luminiscencia pueden ser controladas añadiendo diversas composiciones de fósforos. Los sistemas PiGs utilizados en los w-LEDs pueden tener diferentes sistemas de matrices vítreas, las cuales pueden ser de vidrios a base de SiO_2 , TeO_2 y B_2O_3 .^{35,66-73}

Los vidrios a base de óxidos de telurio (telurito) son materiales portadores adecuados para las partículas de fósforo YAG:Ce^{3+} debido a su baja temperatura de fusión ($< 850^\circ\text{C}$) preserva las propiedades luminiscentes del fósforo YAG, su índice de refracción de 1.6 que es muy cercano al del YAG (1.83), su estabilidad térmica favorable y su absorción de longitudes de onda corta (UV). Entre los vidrios telurito o boro-telurito que se han utilizado en PiGs se encuentran los sistemas de vidrio $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ y $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$. Aunque las propiedades ópticas mejoran debido al cercanía de los índices de refracción de las matrices de vidrio de telurito con la del fósforo YAG, el dióxido de telurio es más costoso que SiO_2 y B_2O_3 y menos abundante en la naturaleza.^{69,74-78}

Por otro lado, se han estudiado vidrios de silicato y borosilicato para la fabricación de PiGs en combinación con una variedad de fósforos, como el $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$, $\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Además, se han reportado que los vidrios de silicato se han utilizado con éxito para fabricar PiG-YAG:Ce de bajo costo e incluso a temperaturas más altas de 1000°C , manteniendo la integridad del fósforo y sus características fotoluminiscentes sinterizando el PiG en períodos cortos.⁷⁹

En otras investigaciones se han reportado PiGs utilizando un sistema de vidrio de borosilicato $20\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}45\text{ZnO}$ con cuatro modificadores (LiO_2 , NaO_2 , WO_3 y La_2O_3) junto con un fósforo YAG:Ce^{3+} comercial, el cual presento un aumento en la eficiencia luminosa en el PiG conforme se aumentaba la temperatura de sinterización y que esta se encontraba estrechamente asociada con una variación en la CCT.⁸⁰ De igual manera, en otras investigaciones se han reportado por autores como *C. Yang et al.*⁸¹ que los vidrios de silicato o borosilicato junto con el fósforo YAG:Ce^{3+} pueden ser utilizados como películas delgadas sobre sustratos de vidrios para aplicaciones de w-LEDs, esto como una variante de los PiGs.

1.11. Vidrios con aplicaciones en diodos emisores de luz.

Los vidrios son materiales inorgánicos con estructuras amorfas que son normalmente utilizados como materiales huésped o matrices, debido a que poseen propiedades únicas tales como una alta transparencia óptica, flexibilidad composicional, rigidez estructural, durabilidad y buena conductividad térmica. Todas estas propiedades que los vidrios ofrecen dan la oportunidad para producir o alojar nanopartículas de varios cristales, metales, semiconductores y óxidos.⁶³

En la última década ha aumentado el interés por los vidrios a base de óxidos como silicatos, teluritos, boratos, fosfatos y haluros dopados con elementos de tierras raras o lantánidos trivalentes como el Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} y Bi^{3+} , ya que presentan muy buenas propiedades ópticas como absorción y emisión, las cuales le favorecen para aplicaciones como matrices para fósforos emisores de luz, láseres, amplificadores, memorias, fibras ópticas, sensores y aplicaciones ópticas no lineales. Algunas de las áreas de aplicación de estos materiales son la ingeniería, la ciencia de materiales, la medicina y la óptica.⁸²⁻⁹⁰

Últimamente se ha prestado mucha atención a la investigación de las propiedades ópticas de los vidrios de telurito, germanato y germanato-telurito dopado con tierras raras. Los vidrios de telurito pueden albergar concentraciones relativamente más altas de iones RE en sus matrices que otros sistemas de vidrio, poseen un alto índice de refracción de aproximadamente de 1.65 a 2.32, alta transparencia, durabilidad química y alta resistencia mecánica. Además, tienen las energías fonónicas máximas más bajas ($700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) entre los vidrios de óxido comunes como los vidrios de boratos, fosfatos y silicatos. Por otro lado, un sistema de vidrio telurito y zinc ($\text{TeO}_2\text{-ZnO}$) tiene una gran capacidad para formar vidrios estables, con buenas propiedades mecánicas y de rigidez, por lo que han sido ampliamente investigados para aplicaciones de IR-medio para fibras ópticas de pérdida ultra baja.⁸²⁻⁸⁸

Considerando las propiedades antes mencionadas, autores como *I. Kityk et al.*⁸³ han confirmado que vidrios de telurito con diferentes sistemas ternario como el $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) y $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O} - \text{PbX}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$) permiten una mayor incorporación de iones de Pr^{3+} y Eu^{3+} en comparación de otros vidrios a base de silicatos o fosfatos, lo que les permite ser muy prometedores para las aplicaciones de diodos emisores de luz blanca. Mientras que, autores como *S. Hong et al.*⁸⁴ reportan sistemas de vidrios de telurito dopado con iones de

óxido de samario ($95\text{TeO}_2\text{-}5\text{Sm}_2\text{O}_3$ y $90\text{TeO}_2\text{-}5\text{K}_2\text{O-}5\text{Sm}_2\text{O}_3$) y vidrios de telurito dopado con europio trivalente $95\text{TeO}_2\text{-}5\text{Eu}_2\text{O}_3$ con fuertes emisiones rojas bajo una excitación ultravioleta, lo cuales son candidatos excelentes para iluminación cálida o diodos emisores rojos.

Otro sistema de los vidrios telurito muy ampliamente investigado para iluminación de estado sólido son aquellos dopados con iones de disprosio. En general, debido a que las emisiones azules y amarillas son más intensas para el ion Dy^{3+} , por lo que, la combinación de una proporción adecuada de emisiones azules y amarillas puede generar luz blanca, como lo reportan *V. Himamaheswara et al.*⁸⁵ Además de los dopajes o codopajes de elementos de tierras raras en los vidrios de telurito, también se han reportado sistemas de vidrios de telurito ($\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-}\text{Na}_2\text{O}$) con tridopajes de iones de tierras raras como son el Ce^{3+} , Tb^{3+} y Sm^{3+} en el que utilizan a los iones cerio como sensibilizadores para los iones de terbio y samario, en el que mejoran las emisiones verdes del terbio y en proporción con las emisiones naranja-rojiza del samario obtener emisiones de luz blanca.⁸⁶

Por otro lado, autores como *M. Alvarez et al.*⁸⁷ han reportado una matriz rica en TeO_2 con un sistema ternario $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ dopada con iones de Sm^{3+} y Tb^{3+} en donde la adición de óxidos de germanio (GeO_2) mejora la estabilidad térmica y las propiedades ópticas, así como el reforzamiento mecánico en la red. Por lo que este sistema parece ser atractivo para ser dopado con iones lantánidos trivalentes para aplicaciones potenciales en diodos emisores de luz blanca.⁸⁸ Cabe resaltar que este fue el sistema de vidrio $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ utilizado como referencia en esta investigación, en el cual fueron dopados con iones de Sm^{3+} y otros con iones de Eu^{3+} . Así también, este sistema vítreo fue utilizado como base para la fabricación de recubrimientos junto con el fósforo YAG:Ce^{3+} .

No obstante, como ya se mencionó anteriormente el dióxido de telurio es más costoso que SiO_2 y menos abundante en la naturaleza.⁷⁸ Por lo que, se han realizado investigaciones sobre la fabricación y utilización de vidrios de silicato como matrices para iones de tierras raras para aplicaciones de iluminación.

La estructura de los vidrios de silicato tiene una cantidad sustancial de espacio vacío dentro de ella. Las partículas de tamaño nanométrico se pueden acomodar en estos vidrios. Es por ello, que los productos comerciales como los vidrios fotosensibles y fotocromáticos se fabrican aprovechando el concepto anterior.⁶³

Una investigación realizada por *N. Chiodini et al.*⁸⁹ muestra que es posible tener aplicaciones de iluminación utilizando matrices de vidrio de SiO₂ impurificada con iones de tierras raras como el Ce³⁺ y Gd³⁺ mediante el método de sol-gel. Mientras que en estudios realizados por *H-A. Park et al.*⁶⁹ muestran vidrios convencionales de SiO₂-B₂O₃-RO impurificados con iones de Eu³⁺ y Pr³⁺ para ser utilizados como matrices para la fabricación de PiGs juntos con un fósforo YAG:Ce³⁺, en el que el vidrio dopado con Pr³⁺ mejora las emisiones rojas del fósforo y esto los hace buenos candidatos para aplicaciones de iluminación de luz blanca. Por otro lado, los autores *X. Zhang et al.*⁹¹ informaron acerca de la fabricación de LEDs de color y blancos utilizando un vidrio luminiscente de silicato SiO₂-Li₂O-SrO-Al₂O₃-K₂O-P₂O₅ dopado con Eu²⁺ con una intensa emisión sintonizable en desde el cian (474 nm) al verde amarillento (538 nm) cambiando la longitud de onda de excitación y ajustando la concentración de iones Eu²⁺.

Otros estudios realizados por *A. Rocha et al.*⁹² han encontrado resultados interesantes en la sintonización de la iluminación al utilizar un vidrio de aluminosilicatos de calcio mediante un codopado de iones de Ce³⁺/Eu^{2+,3+}. Ellos reportaron que su material es capaz de producir luz blanca cálida muy similar a la luz producida por el sol.

Debido a la aplicabilidad mencionada de los vidrios con la incorporación de iones de tierras raras, estos pueden ser excepcionalmente prometedores para la aplicación en la iluminación de estado sólido.

Por tal motivo, en este trabajo se utiliza una frita de vidrio de silicato soda cálcico de un recipiente de vidrio comercial para encapsular nanopartículas de YAG:Ce³⁺ como alternativa ecológica y de reciclaje, excluyendo el proceso de fabricación de vidrio. De igual manera, en este mismo trabajo se muestran nanocompuestos utilizando una frita de vidrio de telurito con el sistema de TeO₂-GeO₂-ZnO dopados con Sm³⁺ y otros con Eu³⁺, para mejorar la pobre emisión roja de las nanopartículas de YAG:Ce³⁺ que son embebidas dentro de la matriz de telurito. Además, se fabricaron recubrimientos con nanopartículas de YAG:Ce³⁺ utilizando como base la frita de vidrio de telurito dopada con iones de samario anteriormente mencionada sobre un sustrato de vidrio de silicato para intentar obtener recubrimientos transparentes con emisiones de entonables. Los resultados de estos trabajos se observan en el capítulo 3 de discusiones y resultados.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe de manera conceptual y esquemática la metodología empleada en el desarrollo experimental del presente trabajo. En las Tablas 2.1 y 2.2 se muestran los reactivos que se utilizaron para la síntesis de las nanopartículas de YAG:Ce y en la fabricación de los nanocompuestos TGZ:xSm-YAG, respectivamente cada uno. Así como los equipos de caracterización utilizados para los estudios del presente trabajo.

2.1. Síntesis hidrotérmica de nanopartículas de YAG.

Las nanopartículas de YAG se sintetizaron mediante un método de sol-gel hidrotérmico siguiendo el procedimiento informado por *H. Xe et al.*⁴⁴ utilizando hexametilentetramina (HMTA) en lugar de ácido cítrico. Se utilizaron reactivos en polvo de nitrato de itrio hexahidratado $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.33 g), nitrato de aluminio nonahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5.62 g) y nitrato de cerio hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04 g) con una pureza del 99,9% de Sigma-Aldrich en una relación molar de 2.901 : 5 : 0.033, respectivamente. Y se mezclaron con HMTA(3.33 g) en 80 ml de agua desionizada con una relación molar 2:2 de cationes y HMTA. La solución se calentó a 90°C durante 24 h en un recipiente cerrado en un horno de convección, el gel obtenido se secó a 200°C durante 2 h seguido de un proceso de calcinación a 1030°C durante 3 h en un horno de alta temperatura para obtener la fase de granate. El proceso esquemático se puede observar en la Figura 2.1.

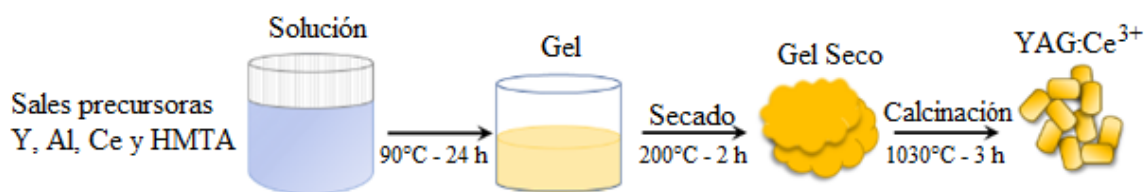


Figura 2.1. Representación esquemática de la síntesis de las nanopartículas de YAG.

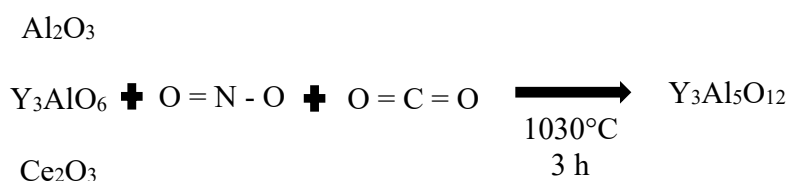
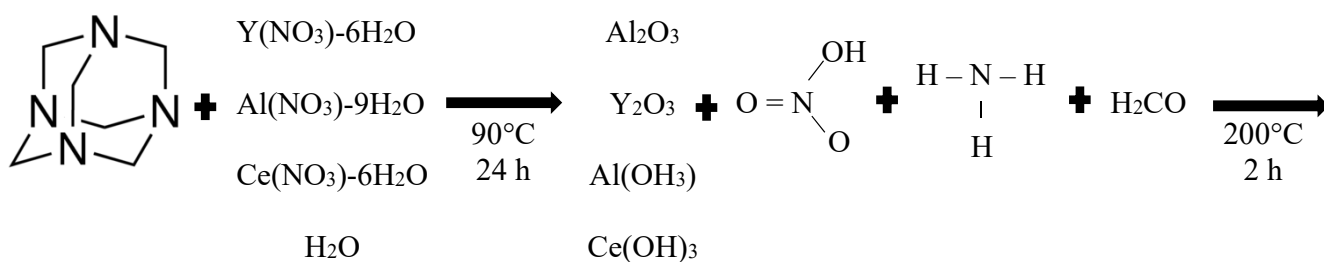


Figura 2.2. Representación del mecanismo de reacción del YAG.

Tabla 2.1. Reactivos utilizados para la síntesis de las nanopartículas de YAG.

Nitrato de itrio hexahidratado	$\text{Y(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.33g
Nitrato de aluminio nonahidratado	$\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5.62g
Nitrato de cerio hexahidratado	$\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.04g
Hexametilentetramina	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	3.33g

2.2. Fabricación de vidrios de óxido de telurio dopados con iones de tierras raras

Se utilizó una composición de $80\text{TeO}_2 \cdot 10\text{GeO}_2 \cdot 10\text{ZnO}$ (TGZ) (% en moles) como base para fabricar la serie de vidrios dopados con iones de Sm^{3+} y vidrios dopados con iones de Eu^{3+} . Los polvos utilizados fueron TeO_2 , GeO_2 , ZnO , Sm_2O_3 y nitrato de $\text{Eu(NO}_3)_3$ de grado reactivo con una pureza del 99,9% de Sigma-Aldrich.

2.2.1. Fabricación de vidrios de óxido de telurio dopados con Sm^{3+} .

Un vidrio de telurito con una composición molar de $80\text{TeO}_2.10\text{GeO}_2.10.\text{ZnO}:x\text{Sm}^{3+}$ (TGZ: $x\text{Sm}$) fue fabricado con valores de x de 0.3, 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % mol de samario y fue utilizado como fritas siguiendo el procedimiento reportado por *M. Alvarez et al.*⁸⁷ Los polvos de óxido de TeO_2 , GeO_2 , ZnO y Sm_2O_3 de grado reactivo con una pureza del 99,9% de Sigma-Aldrich se pesaron y se mezclaron en un mortero de ágata para homogeneización. Luego, los lotes se fundieron en crisoles con alto contenido de alúmina a 900°C durante 1 hora en un horno de calcinación seguido de enfriamiento rápido en moldes de bronce precalentados. Después, los vidrios se templaron a 250°C durante 1 hora para la relajación de la tensión del vidrio.

Table 2.2. Composición molar de los vidrios TGZ: $x\text{Sm}$.

Vidrio	Sm_2O_3 (mol%)	Sm^{3+} (mol%)	Etiqueta
TGZ:0.3Sm	0.15	0.3	TGZ:0.3Sm
TGZ:1.0Sm	0.5	1.0	TGZ:1Sm
TGZ:3.0Sm	1.5	3.0	TGZ:3Sm
TGZ:5.0Sm	2.5	5.0	TGZ:5Sm

2.2.2. Fabricación de vidrios de óxido de telurio dopados con Eu^{3+} .

Se prepararon vidrios huéspedes de $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ (TGZ) y $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-MgCl}_2$ (TGM) con óxidos de grado reactivo y cloruro de magnesio de 99% de pureza utilizando el procedimiento reportado por *R. Carrillo et al.*⁹³ El dopaje con Eu^{3+} se logró usando $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en % mol con respecto a la composición del huésped. El sistema utilizado para los vidrios dopados con europio fue $80\text{TeO}_2.10\text{GeO}_2.10.\text{ZnO}:x\text{Eu}^{3+}$ (TGZ: $x\text{Eu}$) y $80\text{TeO}_2.10\text{GeO}_2.10\text{MgCl}_2:x\text{Eu}^{3+}$ (TGM: $x\text{Eu}$) utilizando valores de x de 1.0 % mol de europio. Las mezclas se fundieron en crisoles con alto contenido de alúmina en un horno de calcinación a 850°C . Después de 30 minutos, el proceso de vitrificación se logró mediante enfriamiento rápido en un molde de bronce previamente calentado a 250°C . Los vidrios obtenidos se recocieron a 250°C durante 1 h para lograr la estabilidad mecánica.

2.3. Fabricación de los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG.

Se fabricaron dos series de nanocompuestos de vidrio silicato reciclado y nanopartículas de YAG, con cuatro diferentes porcentajes en peso del vidrio/YAG, y con tamaños de 6 mm de diámetro, como se muestran en la Tabla 2.3. La primera serie de nanocompuestos (VBY-A) se fabricó con una temperatura de sinterización 800°C. Mientras que, en la segunda serie de nanocompuestos (VBY-B) se utilizó una temperatura de sinterización de 900°C. De igual forma, se fabricó un nanocompuesto de vidrio silicato reciclado y nanopartículas de YAG, con un tamaño de 1 cm de diámetro en una relación de porcentaje en peso de 95/5 (vidrio/YAG) a una temperatura de sinterización de 800°C, como se muestra en la Tabla 2.3.

Por otro lado, también se fabricaron dos nanocompuestos utilizando el vidrio de silicato reciclado, nanopartículas de YAG y polvos de nitrato de samario, utilizando los porcentajes en peso de vidrio/YAG/Sm³⁺, con un tamaño de 6 mm de diámetro a una temperatura de sinterización de 800°C como se observa en la Tabla 2.3.

Los nanocompuestos fueron etiquetados como se muestra en la Tabla 2.3. El método que se utilizó como referencia para la fabricación de los nanocompuestos fue el reportado por *J. Huang et al.*⁹⁴

Tabla 2.3. Nanocompuestos de vidrio silicato reciclado y nanopartículas de YAG.

Nanocompuestos						
(% en peso)			Sinterizado: 800°C			Sinterizado: 900°C
Vidrio	YAG	Sm(NO ₃) ₃	VBY-A Ø = 6 mm	VBY-A-1 Ø = 1 cm	Vidrio/YAG/Sm ³⁺ Ø = 6mm	VBY-B Ø = 6 mm
97.5	2.5	-	VBY-2.5A	-	-	VBY-2.5B
95	5	-	VBY-5A	VBY-5A-1	-	VBY-5B
90	10	-	VBY-10A	-	-	VBY-10B
85	15	-	VBY-15A	-	-	VBY-15B
95	2.5	2.5	-	-	VBYS-2.5A	-
90	5	5	-	-	VBYS-5A	-

Los nanocompósitos de vidrio/YAG de la primera serie fabricados con tamaños de 6 mm de diámetro se obtuvieron utilizando como matriz una frita de vidrio previamente triturada y pulverizada de una botella de vidrio transparente (Miller) hasta obtener un polvo fino. Los polvos de vidrio se mezclaron en cuatro diferentes relaciones de peso (vidrio/YAG) con sus respectivas cantidades, las cuales se pueden observar en la Tabla 2.4. Posteriormente, se compactaron utilizando una prensa empastilladora manual a una presión de 1,000 psi. Después los nanocompósitos en forma de pastillas fueron sinterizados a 800°C durante 30 minutos. Finalizado el tiempo de los 30 minutos se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

El procedimiento anteriormente mencionado arriba se utilizó para la fabricación del nanocompósito de vidrio/YAG con tamaño de diámetro de 1 cm, con una relación en peso de 95/5 (vidrio/YAG) utilizando la misma presión de presando (1,000 psi), temperatura de sinterización (800°C) y tiempo (30 minutos), con la diferencia en la cantidad utilizada para este nanocompósito, la cual se muestra en la Tabla 2.4.

Por otro lado, los nanocompósitos de vidrio/YAG/Sm³⁺ con tamaños de 6 mm de diámetro se fabricaron mezclando los polvos de vidrio, los polvos de YAG y polvos de nitrato de samario, en una relación de porcentaje en peso de 95/2.5/2.5 (vidrio/YAG/Sm³⁺) en cantidades que se pueden observar en la Tabla 2.4. Los polvos se compactaron mediante la prensa manual a una presión de 1,000 psi. Posteriormente, los nanocompósitos en forma de pastillas fueron sinterizados a 800°C durante 30 minutos. Finalizado el tiempo de los 30 minutos se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

Los nanocompósitos de vidrio/YAG de la segunda serie fabricados con tamaños de 6 mm de diámetro se obtuvieron utilizando el mismo procedimiento para los nanocompósitos de la primera serie, en donde también se utilizan cuatro diferentes relaciones de peso (vidrio/YAG) con sus respectivas cantidades, las cuales se pueden observar en la Tabla 2.4. La presión utilizada con la prensa manual fue la misma de 1,000 psi. La diferencia para estos nanocompósitos es la temperatura de sinterización que se utilizó, la cual fue de 900°C. El tiempo de sinterizado fue el mismo de 30 minutos y también se les permitió enfriarse a temperatura ambiente. El esquema del proceso de fabricación de los nanocompósitos se puede observar en la Figura 2.3.

Tabla 2.4. Nanocompósitos de vidrio silicato reciclado y nanopartículas de YAG.

Nanocompósitos						
(% en peso)			Sinterizado: 800°C			Sinterizado: 900°C
Vidrio	YAG	Sm(NO₃)₃	VBY-A Ø = 6 mm	VBY-A-1 Ø = 1 cm	Vidrio/YAG/Sm³⁺ Ø = 6mm	VBY-B Ø = 6 mm
0.682 gr	0.017 gr	-	VBY-2.5A	-	-	VBY-2.5B
0.665 gr	0.035 gr	-	VBY-5A	VBY-5A-1	-	VBY-5B
0.630 gr	0.070 gr	-	VBY-10A	-	-	VBY-10B
0.595 gr	0.105 gr	-	VBY-15A	-	-	VBY-15B
0.665 gr	0.017 gr	0.017 gr	-	-	VBYS-2.5A	-
0.647 gr	0.035 gr	0.017 gr	-	-	VBYS-5A	-

2.4. Fabricación de los nanocompósitos TGZ:xSm-YAG.

La fabricación de los nanocompósitos de vidrio TGZ dopados con iones de samario y YAG se obtuvieron mediante la trituración y pulverización de los vidrios TGZ:xSm. Los polvos del vidrio TGZ:xSm y los polvos de YAG se mezclaron en un mortero durante 20 minutos en una relación masa de 95/5 (vidrio/YAG). Posteriormente, se compactaron los polvos y se trataron térmicamente a 350°C durante 30 minutos para consolidar los polvos. También, se fabricó un nanocompósito de vidrio TGZ sin dopar y YAG, siguiendo el mismo procedimiento anteriormente mencionado. En la Figura 2.3 se puede observar que el esquema de fabricación para los nanocompósitos de vidrio a base de telurio dopado con samario, el cual es el mismo para los nanocompósitos para vidrio silicato reciclado y los nanocompósitos de vidrio dopados con europio. Los nanocompósitos se etiquetan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Nanocompuestos de vidrio TGZ:xSm-YAG.

Nanocompuesto	Vidrio:Sm (% mol)	Nanopartículas YAG (% peso)	Etiqueta
TGZ:0.3Sm-YAG	0.3	5	NC-0.3
TGZ:1.0Sm-YAG	1.0	5	NC-1.0
TGZ:3.0Sm-YAG	3.0	5	NC-3.0
TGZ:5.0Sm-YAG	5.0	5	NC-5.0
TGZ-YAG	0	5	TGZ-YAG

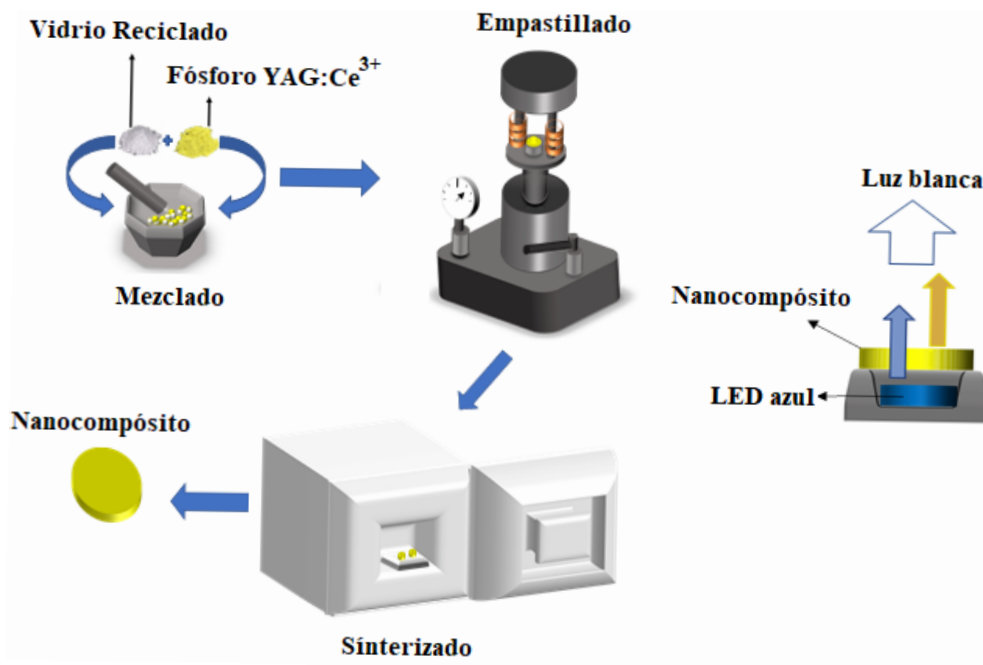


Figura 2.3. Esquema de fabricación para los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG, TGZ:xSm-YAG, TGZ:xEu-YAG y TGM:xEu-YAG.

2.5. Fabricación de los recubrimientos con nanocompuestos TGZ:xSm-YAG.

Se utilizaron nanocompuestos TGZ:xSm-YAG para fabricar recubrimientos sobre un vidrio Corning de soda-cálcico para después ser acoplado con un UV-LED y LED azul. Los recubrimientos con nanocompuestos TGZ:xSm-YAG se etiquetaron como se enlista en la Tabla 2.6.

Los recubrimientos con nanocompuestos TGZ:xSm-YAG se realizaron mezclando etanol de grado 97% para formar una pasta con los polvos de los nanocompuestos antes mencionados, utilizando los valores de x de 0.3, 1.0, 3.0 y 5.0 % mol de samario, para crear un recubrimiento en un vidrio de soda-lime (Corning) de $\sim 1\text{cm}^2$. Para posteriormente ser introducidos en un horno de convección a una temperatura de 500°C durante 30 minutos. Una vez finalizado el tiempo se dejan enfriar a temperatura ambiente para finalmente obtener los recubrimientos en el vidrio de soda-lime.

Tabla 2.6. Recubrimientos fabricados con los nanocompuestos TGZ:xSm-YAG sobre un vidrio Corning de soda-cálcico.

Nanocompuestos	Vidrio:xSm (% mol)	Nanopartículas YAG (% peso)	Recubrimientos
TGZ:0.3Sm-YAG	0.3	5	RNC-0.3
TGZ:1.0Sm-YAG	1.0	5	RNC-1.0
TGZ:3.0Sm-YAG	3.0	5	RNC-3.0
TGZ:5.0Sm-YAG	5.0	5	RNC-5.0

2.6. Fabricación de los nanocompuestos de TGZ:xEu-YAG y TGM:xEu-YAG.

Se fabricaron nanocompuestos utilizando los vidrios TGZ:xEu³⁺ (TGM:1Eu) y TGM:xEu³⁺ (TGM:1Eu) y las nanopartículas YAG. La Tabla 2.7 muestra los vidrios de TGZ y TGM dopados con europio con una concentración de 1.0 % mol y los nanocompuestos.

La frita de vidrio fue obtenida mediante la trituration y pulverización de los vidrios de telurio dopado con europio de los sistemas TGZ:xEu³⁺ y TGM:xEu³⁺ utilizando valores de x de 1.0 % mol de europio. Los polvos del vidrio TGZ:xEu³⁺ y YAG se mezclaron en el mortero durante 20 minutos en una relación masa de 95/5 (vidrio/YAG). Posteriormente, se compactaron los polvos y se trataron térmicamente a 350°C durante 30 minutos para consolidar los polvos. El mismo procedimiento se realizó para los polvos del vidrio TGM:xEu³⁺ y YAG. En la Figura 2.3 se puede observar que el esquema de fabricación de los nanocompuestos de vidrio a base de telurio dopado con europio es el mismo que para los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado y los vidrios a base de telurio dopado con samario.

Tabla 2.7. Vidrios dopados con europio y de los nanocompuestos.

Nanocompuestos	Vidrio:xEu (% mol)	Nanopartículas YAG (% peso)	Etiqueta
TGZ:1.0Eu ³⁺	1.0	-	TGZ:1Eu
TGM:1.0Eu ³⁺	1.0	-	TGM:1Eu
TGZ:1.0Eu ³⁺ -YAG	1.0	5	NCE-1
TGM:1.0Eu ³⁺ -YAG	1.0	5	NCME-1
TGM-YAG	1.0	5	TGM-YAG

2.7. Caracterización de los materiales.

Las técnicas de caracterización que se utilizaron para el estudio de las nanopartículas de YAG y de los nanocompuestos fueron para conocer su tamaño de partículas, morfología y composición, las cuales se realizaron mediante microscopia electrónica de barrido (MEB/EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Mientras que para conocer sus propiedades luminiscentes se realizaron estudios de fotoluminiscencia (FL) y de cromaticidad.

2.7.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB/EDS).

Las micrografías se realizaron mediante electrones secundarios y el análisis elemental mediante electrones retrodispersados utilizando el modo EDS (Bruker) mediante un equipo MEB JEOL (JSM-7800F) en condiciones de mediciones al vacío a una temperatura ambiente. Los estudios se realizaron para los polvos de las nanopartículas de YAG, y los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG y los TGZ:xSm-YAG, las muestras dopadas con europio no se les realizó este estudio por inconvenientes con el tiempo.

Las nanopartículas de YAG se obtuvieron con magnificaciones de x15,000 - x75,000 y con un voltaje de 15.0 kV. Mientras que para los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG las magnificaciones fueron de x150 - x30,000 con un voltaje de 15.0 kV. Las magnificaciones de los nanocompuestos TGZ:xSm-YAG se tomaron desde x15,000 - x100,00.

2.7.2. Difracción de rayos X (DRX).

Los patrones de difracción de los polvos de las nanopartículas de YAG y de los nanocompuestos de TGZ:xSm-YAG, TGZ:xEu-YAG y TGM:xEu-YAG fueron obtenidos utilizando una radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406$ nm) en un difractómetro D8 Advance (Bruker), con un rango angular de 20 a 75°/2 θ , empleando un paso de 0.02°. Mientras que para los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG se utilizó un equipo PANalytical X'Pert MRD PRO utilizando una radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406$ nm) operando en 40 kV y 30 mA en un rango de 10 a 70°/2 θ , empleando un paso de 0.1°.

2.7.3. Espectroscopía con transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros de las nanopartículas de YAG y de los nanocompuestos vidrio silicato reciclado-YAG fueron obtenidos utilizando un equipo FTIR (modelo de espectros Two, Perkin-Elmer) equipado con un accesorio universal ATR (diamante de refección única). Las muestras fueron colocadas en un portamuestra y el espectro de transmitancia fue obtenido en el rango de $550 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. El espectro IR fue colectado por triplicado con una resolución espectral de 4 cm^{-1} y analizada por software.

2.7.4. Espectroscopía Raman.

Los espectros Raman de las nanopartículas de YAG y de los nanocompuestos TGZ:xSm-YAG, se obtuvieron utilizando un equipo micro-Raman (Lab RAM HR) con un microscopio Peltier y un detector CCD, excitado mediante un láser de He-Ne de 633 nm, con una potencia ajustada con un conjunto de filtros neutros. Las medidas Raman fueron a temperatura ambiente (25°C) y a presión atmosférica, analizados mediante el software Lab Spec 5.

2.7.5. Espectroscopía de fotoluminiscencia (FL).

Los espectros de fotoluminiscencia de los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG y los recubrimientos de los nanocompuestos TGZ:xSm-YAG se obtuvieron excitando con un UV-LED de 370 nm y un LED azul de 450 nm, respectivamente. Las mediciones se obtuvieron utilizando un espectrómetro de fibra óptica miniatura USB2000+ controlado a través del programa Ocean View utilizando un detector de dispositivo de carga acoplada de 2048 elementos. Los nanocompuestos TGZ:xSm-YAG, TGZ:xEu y TGM:xEu, se excitaron con una lámpara de xenón con longitudes de onda de 340 nm, 394 nm y 460 nm, los espectros se obtuvieron mediante el programa Syner JY a temperatura ambiente.

2.7.6. Cromaticidad.

De acuerdo con estudios se sabe que la visión de colores que un ser humano posee se debe a que en sus ojos tiene tres clases de conos que son sensibles a diferentes longitudes de onda, con picos de sensibilidad para la luz roja, verde y azul, en 700 nm, 545 nm y 450 nm, respectivamente. A esa sensibilidad a diferentes longitudes de onda se le conoce como trivariación visual y la ciencia que se encarga en base a ese estudio se le conoce como colorimetría tricromática. Esta ciencia indica que no importa cuál sea la composición espectral de la radiación que llega a la retina su respuesta será evaluada según tres parámetros (tres colores primarios), en el que cualquier color puede ser igualado por la suma de los tres colores primarios convenientemente elegidos. A ese proceso también se le conoce como mezcla aditiva de colores.

Un estudio técnico que explica la mezcla aditiva de colores implica un proceso en donde un observador mira en un instrumento óptico cuyo campo visual está dividido en dos partes, la luz cuyo color debe igualarse se introduce en una mitad y la otra se ilumina con las luces de las tres fuentes primarias. Al momento de variar las cantidades de esas luces se puede encontrar una combinación que produce una igualación de color exacta de las partes del campo visual, a ese color desconocido se le puede especificar por esas cantidades a las cuales se les llaman valores triestímulos. Los valores triestímulos obtenidos constituyen una especificación de color para el observador y las condiciones que determinan el estímulo equivalente.

El estudio de la mezcla aditiva de colores fue explicado por el físico Hermann Grassmann, en donde especifica que para una mezcla de color es necesario y suficiente tres variables independientes, las cuales son los valores triestímulos de las componentes de color de las longitudes de onda roja, verde y azul que se pueden expresar de la siguiente manera matemática:

$$C(\lambda) = C_1(R) + C_2(G) + C_3(B) \quad (\text{Ec. 1.})$$

Donde $C_1(R)$, $C_2(G)$ y $C_3(B)$ (R: red, G: green, B: blue, por sus siglas en inglés) son la luminancia de tres fuentes de referencia necesarias para igualar $C(\lambda)$ lúmenes de un color dado. Dicha función matemática de la mezcla aditiva (Ec.1.) fue resuelta y expresada en

términos de las longitudes de onda de las componentes roja, verde y azul quedando la siguiente ecuación matemática:

$$(\lambda) = r(\lambda) + g(\lambda) + b(\lambda) \quad (\text{Ec.2.})$$

Donde $r(\lambda)$, $g(\lambda)$ y $b(\lambda)$ son las longitudes de onda de las componentes roja, verde y azul que indican que es necesario mezclar tres colores primarios en una proporción de longitud de onda adecuada para reproducir cualquier otro color. A esas longitudes de onda de las componentes roja, verde y azul se les conoce como funciones colorimétricas y fueron expresadas por la CIE (por sus siglas en francés, Commission Internationale de l'Éclairage) en un sistema conocido como RGB CIE 1931, como se muestra en la Figura. 2.4.

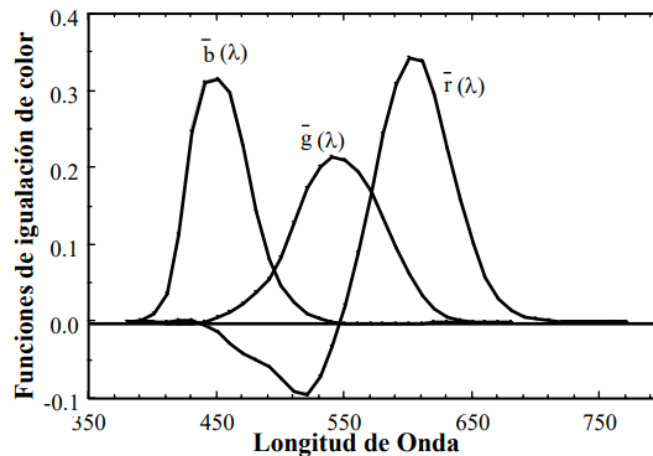


Figura 2.4. Funciones colorimétricas $r(\lambda)$, $g(\lambda)$ y $b(\lambda)$ para el sistema RGB CIE 1931.

A pesar de que este sistema colorimétrico RGB se normalizó existieron dos problemas que hizo que la CIE optara por otro sistema que fuera más práctico. El primero era la necesidad de que la especificación del color pudiera evaluar directamente la luminosidad de la muestra sin necesidad de realizar ningún cálculo extra, y la otra era que las funciones colorimétricas $r(\lambda)$, $b(\lambda)$ y $g(\lambda)$ muestran valores negativos, por lo que, el cálculo del color de una muestra que implique el manejo de cantidades negativas no siempre comprensibles para todos. Por estas razones la CIE recomendó un nuevo sistema conocido como XYZ CIE 1931 basado en

los tres colores primarios o triestímulos denotados como X, Y, Z (no reales) los cuales son obtenidos mediante un proceso de integración matemático:

$$X = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{C\lambda} \cdot x(\lambda) \cdot d\lambda \quad Y = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{C\lambda} \cdot y(\lambda) \cdot d\lambda \quad Z = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{C\lambda} \cdot z(\lambda) \cdot d\lambda \quad (\text{Ec.3.})$$

Donde $P_{C\lambda} d\lambda$ es el flujo radiante espectral del estímulo luminoso, $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ y $z(\lambda)$ las funciones colorimétricas. Los productos del flujo radiante por cada una de las funciones colorimétricas a cada longitud de onda representan las ordenadas de tres curvas cuyas áreas son los valores triestímulo X, Y, Z, como se muestra en la Figura 2.5.

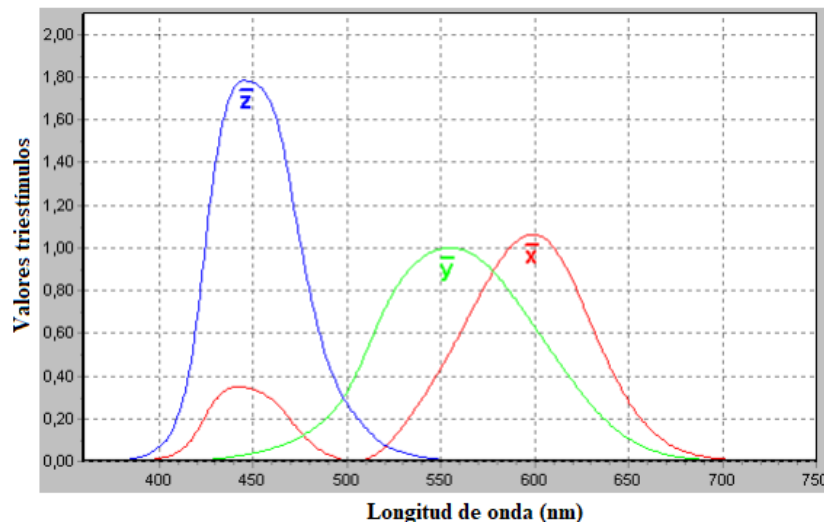


Figura 2.5. Funciones colorimétricas x_λ , y_λ , z_λ , en función de la longitud de onda λ para el sistema XYZ CIE 1931.

Los valores de estas funciones colorimétricas indican las cantidades de cada uno de los estímulos de referencia que se necesitan para igualar cada radiación monocromática del espectro visible. Por lo que, la evaluación de la cromaticidad de un estímulo de color se lleva a cabo definiendo tres nuevas variables llamadas coordenadas de cromaticidad, como las relaciones de cada uno de los valores triestímulo y su suma:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{Ec. 4.})$$

Las tres nuevas cantidades representan un porcentaje total que al sumarse tienen que dar la unidad, y esto se expresa como $x + y + z = 1$ (Ec. 5.). Dos de estas variables son independientes, cumpliéndose su relación indiferentemente de los valores asignados a X, Y, Z . Por lo que, en lugar de utilizar los valores triestímulo para especificar un color, se comprende mejor si se especifica en función de Y (la cual lleva toda la información del flujo luminoso), x, y.

Las coordenadas de cromaticidad pueden representarse en un plano mediante los valores x, y sobre un sistema cartesiano que se le conoce como diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931, como se muestra en la Figura 2.6.

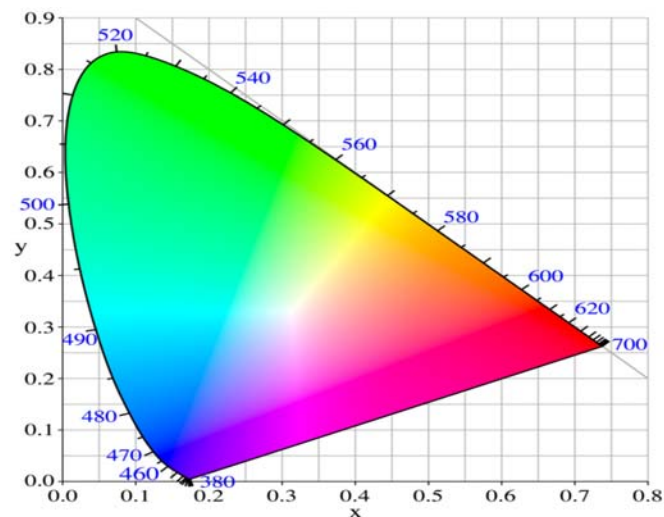


Figura 2.6. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931.

Por otro lado, la temperatura de color correlacionada (correlated color temperature, CCT, por sus siglas en inglés) medida en Kelvin (K) es la temperatura de un cuerpo negro cuya coordenada de cromaticidad es la más cercana a la coordenada de cromaticidad de la fuente de luz, la cual indica la percepción del color de la luz por el ojo humano, si la luz es blanca fría, neutra o blanca cálida. La CCT se puede calcular mediante las coordenadas de cromaticidad y la ecuación de McCamy:

$$CCT = 437n^3 + 3601n^2 + 6861n + 5517 \quad (\text{Ec. 6.})$$

Donde $n = \frac{x-0.3320}{0.1858-y}$ (Ec. 7) es la pendiente inversa de la recta que conecta las coordenadas de cromaticidad x e y , con las coordenadas del epicentro para CCT, $x_e = 0.3320$ y $y_e = 0.1858$.

Para poder analizar las coordenadas de cromaticidad y la temperatura de color correlacionada que emiten las muestras de los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG, TGZ: x Sm-YAG, TGZ: x Eu-YAG y TGM: x Eu-YAG, y los recubrimientos de TGZ: x Sm-YAG, se utilizó el sistema de espacio de color XYZ CIE 1931 con sus respectivos valores triestímulos para calcular las coordenadas de cromaticidad para cada muestra observada en la Tabla 2.8. Las longitudes de onda de excitación realizadas con una lámpara se muestran como LAM y las obtenidas mediante una tarjeta electrónica con LEDs se muestran como LED, respectivamente.

Tabla 2.8. Excitaciones de las muestras utilizadas en el análisis de cromaticidad

Muestras	Longitudes de onda de excitación (nm)				
	LAM			LED	
	340	394	460	370	450
Vidrio silicato reciclado-YAG				X	X
TGZ: x Sm-YAG	X		X		
Recubrimientos de TGZ: x Sm-YAG				X	X
TGZ: x Eu-YAG		X			
TGM: x Eu-YAG		X			

Capítulo 3. Resultados y discusiones

3.1. Nanopartículas de YAG.

En este apartado se describen los resultados de morfología, los estructurales, de composición, de tamaño de partículas y los luminiscentes obtenido para las nanopartículas de YAG, que se sintetizaron por el método de sol-gel hidrotermal.

3.1.1. Análisis estructural y de composición.

La formación de la fase YAG fue confirmada mediante análisis de DRX, el patrón de difracción obtenido se muestra en la Figura 3.1. Se puede observar que todos los picos de difracción se pueden atribuir a la fase cúbica, grupo espacial $Ia3d$, del aluminio de itrio de acuerdo con la carta cristalográfica ICSD 01-072-1853. El pico de difracción característico de la estructura cúbica del YAG está centrado en $2\theta = 33.43^\circ$ y es atribuida a Al-Y y corresponde al plano cristalino con índices de Miller de (4 2 0). No se observaron fases de impureza como YAM y YAP en la muestra. El tamaño del cristalito se observa alrededor de 40 nm, calculado mediante la ecuación de Debye-Scherrer $\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$ (Ec.2).

Donde τ es el tamaño del cristalito, k es la constante de Scherrer o factor de forma (0.9), λ es la longitud de onda de la radiación de $CuK\beta$ es el ancho medio a la altura máxima del pico de difracción más fuerte ($2\theta = 33.34^\circ$) y θ es el ángulo de difracción.

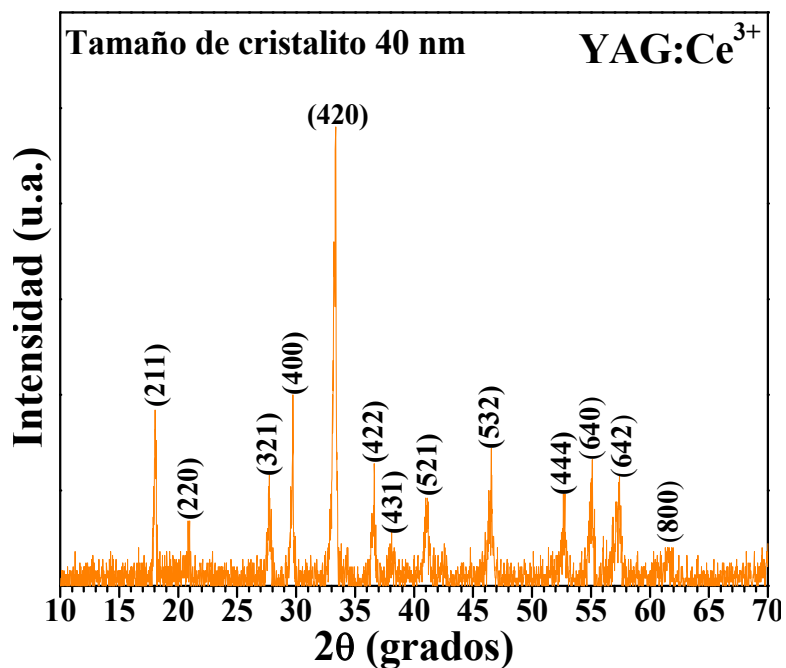


Figura 3.1. El patrón de difracción de los polvos de YAG preparados por el método de sol-gel hidrotérmico.

Las propiedades fotoluminiscentes de los fósforos dependen de la morfología de las partículas de polvo, como el tamaño, la forma, la cristalinidad, los defectos y el límite de grano. El análisis por MEB se realizó para estudiar la morfología de las nanopartículas de YAG sintetizadas por el método de sol-gel hidrotérmico y una imagen representativa se muestra en la Figura. 3.2a. Se puede observar que las nanoestructuras tienen tamaños de alrededor de 100 nm y de morfología no definida con formas redondeadas. La composición de los polvos de YAG se obtuvo a través del análisis EDS que se muestra en la Figura 3.2b, en el que se pueden observar los elementos de Al, Y, O y Ce que conforman las nanopartículas de YAG. Además, se observa carbono por contaminación ambiental. Por otro lado, en la Tabla 3.1 se enumera la composición de nanopartículas de YAG en porcentaje atómico.

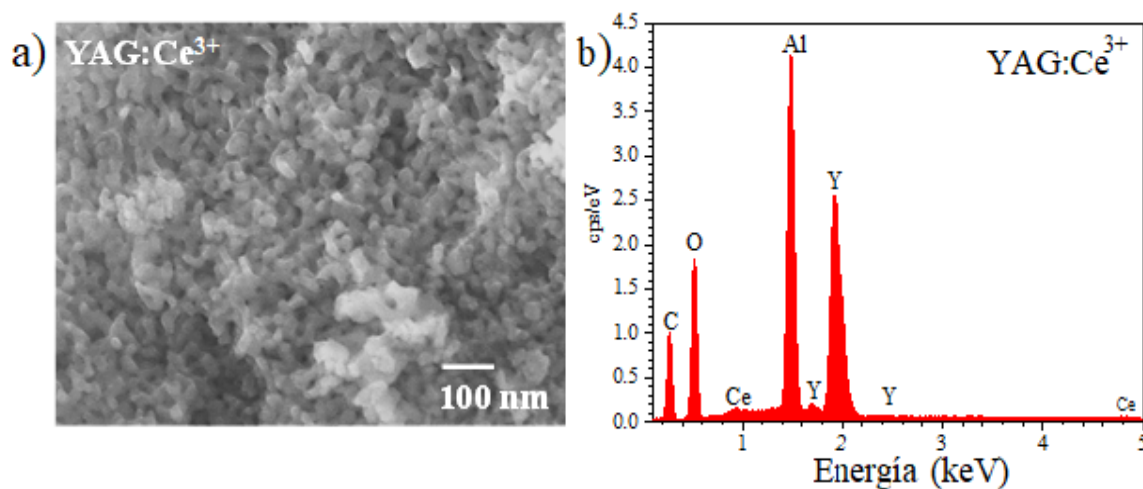


Figura 3.2. a) Micrografía y b) análisis EDS de las nanopartículas de YAG.

Tabla 3.1. Composición elemental de las nanopartículas de YAG en porcentaje atómico.

Elementos	YAG - % atómico
Oxígeno	62.68
Aluminio	22.71
Itrio	14.47
Cerio	0.14

En la Figura 3.3 se observan los espectros de infrarrojo de las muestras de YAG y YAG:Ce³⁺, que presentan las bandas características atribuidas a los modos de estiramiento de enlaces metal-oxígeno (M-O). Mientras que los enlaces Ce-O no se observaron en la muestra YAG dopada con cerio debido a la poca concentración de iones de cerio (0.033 mol) y que estos aparecen en rangos menores de número de onda, alrededor de 459 cm⁻¹. La presencia de dos bandas (898 cm⁻¹ y 756 cm⁻¹) en la muestra de YAG es debido a impurezas de alúmina (Al₂O₃).

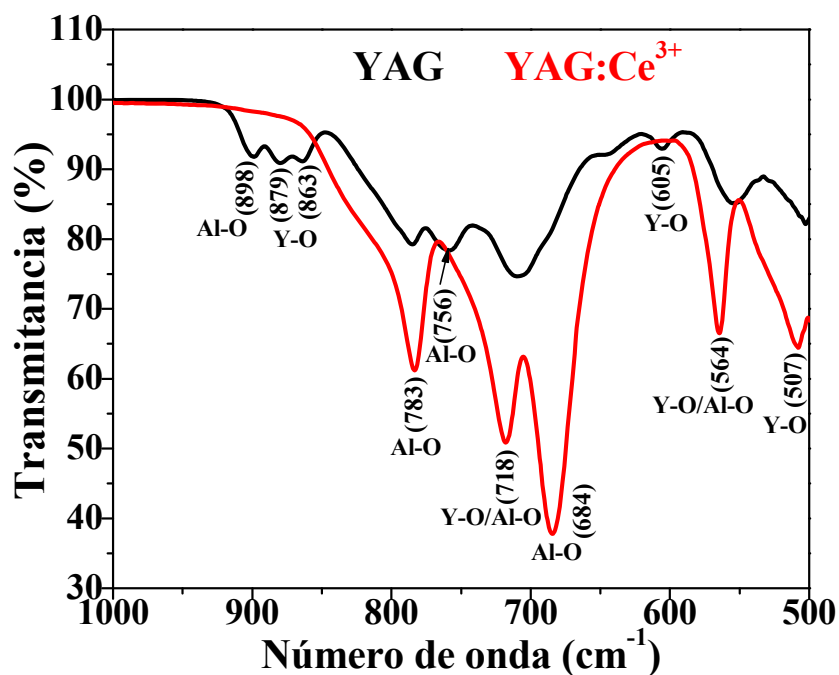


Figura 3.3. Espectros infrarrojos del YAG sin dopar y el YAG dopado con Ce^{3+} .

En la Figura 3.4 se observa un espectro Raman de las nanopartículas de YAG tomado bajo una longitud de onda de 633 nm. En el espectro Raman del YAG de la Figura 3.4a se aprecian unas bandas muy amplias desde el rango de $800\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, esto debido a la saturación por la fluorescencia que presenta YAG. Sin embargo, al realizar un acercamiento en el espectro de mostrado en la Figura 3.4b se observan alrededor de los $100\text{ cm}^{-1}\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ las bandas vibracionales metal-oxígeno (M-O), YO_3 y AlO_4 , características del YAG, que se enlistan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Posición de los modos en el espectro Raman y simetrías de líneas de YAG.

Tipo de simetría	Frecuencia (cm ⁻¹)	Vibraciones
E _g	162	Traslación de YO ₃
T _{2g}	221	
T _{2g}	261	Traslación y rotación de AlO ₄
T _{2g}	298	
E _g	336	
A _{1g}	370	
T _{2g}	400	
T _{2g}	547	
T _{2g}	686	Estiramientos internos de AlO ₄

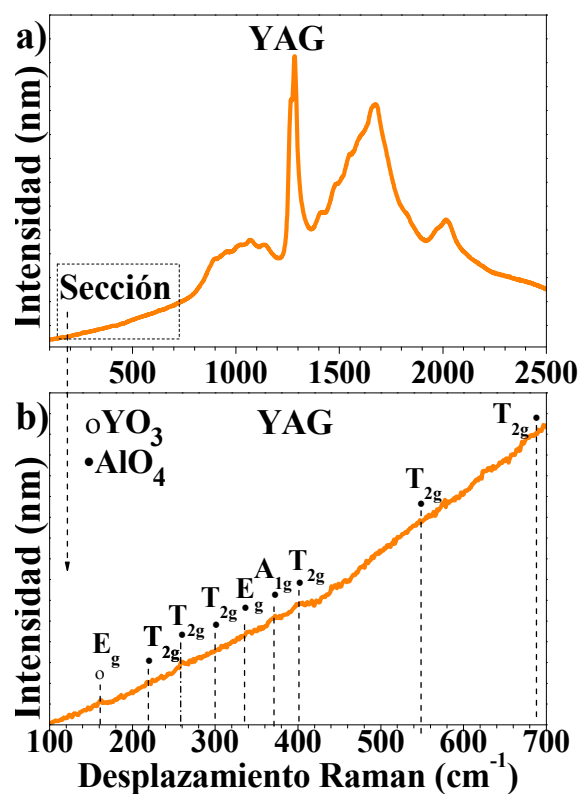


Figura 3.4. a) Espectro Raman de las nanopartículas de YAG excitado con una $\lambda = 633$ nm y b) acercamiento del espectro Raman mostrando los modos vibraciones.

3.1.2. Fotoluminiscencia.

Los espectros de excitación (PLE) y emisión (FL) de las nanopartículas de YAG sintetizadas se caracterizaron y se presentan en la Figura 3.5. El espectro de PLE monitoreado a la emisión de 540 nm muestra dos amplias bandas de excitación centradas en 340 nm y 460 nm, que son transiciones de absorción de las transiciones $4f \rightarrow 5d$ de los iones Ce^{3+} en la estructura $Y_3Al_5O_{12}$.^{44,96} El ion Ce^{3+} tiene una configuración electrónica $[Xe] 4f^1$, el nivel del estado fundamental $4f$ se divide en $^4F_{5/2}$ y $^4F_{7/2}$ por acoplamiento de órbita de giro, en que la última variedad está desocupada, entonces el ion puede excitarse a la configuración electrónica $[Xe] 4f^0 5d^1$.^{97,98} En la estructura granate, los iones de cerio están en un sitio dodecaédrico, la simetría del sitio afecta fuertemente a los iones de cerio porque del nivel $5d$ sin blindaje y expuesto a efectos de campo cristalino.^{3,5} En la estructura granate cúbica, el nivel $5d$ se divide en cinco subniveles debido al efecto del campo cristalino del sitio dodecaédrico ocupado por los iones Ce^{3+} que sustituyen a Y^{3+} iones en la estructura cristalina. Entonces, las bandas de 340 nm y 460 nm corresponden a los niveles de absorción $5d_2$ y $5d_1$, respectivamente.

Una característica adicional en el espectro de emisiones monitoreado a 340 nm es que apareció en la región azul, una pequeña banda ancha ubicada a 426 nm (gráfico de inserción de la Figura 3.5). Según el análisis estructural y de composición de XRD y MEB/EDS, no se detectaron otras fases o contaminación. Los autores *Podhorodecki et al.*⁹⁹ sintetizaron nanopulvos y nanocerámicas YAG:Ce y encontraron la presencia de una banda en la región de 340 nm a 460 nm denominada banda F, que tiene una estructura doble con dos máximos alrededor de 409 y 426 nm. Los autores relacionaron la presencia de la banda F con la recombinación de los estados fundamentales del nivel de excitación $5d_2$ de alta energía $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$, para las bandas de emisión de 409 nm y 426 nm, respectivamente. Por lo tanto, para las nanopartículas YAG en estudio, la banda a 426 nm en el espectro de emisión a 340 nm puede correlacionarse con una transición radiativa desde el nivel de alta energía $5d_2$ al nivel del estado fundamental $^2F_{5/2}$.

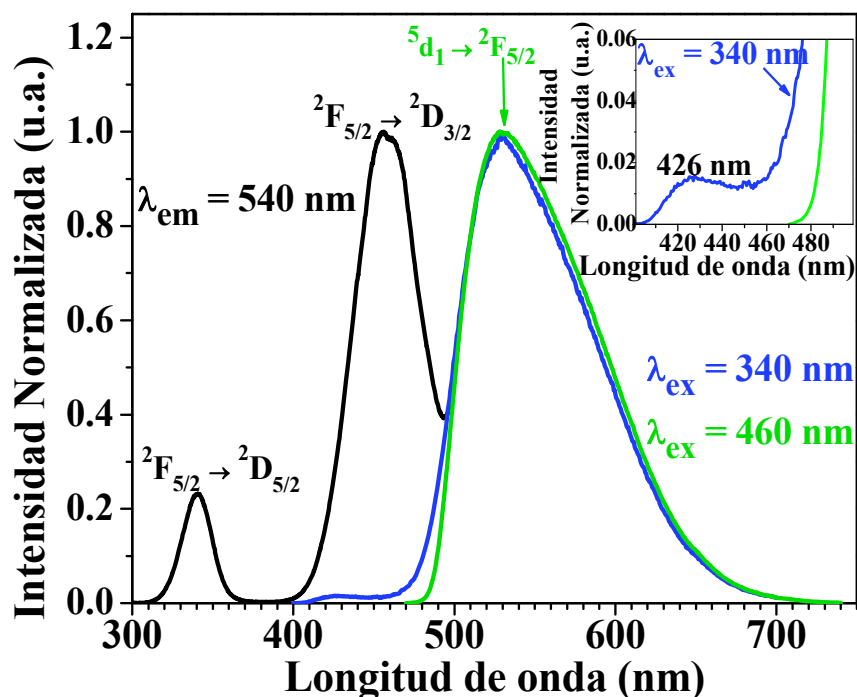


Figura 3.5. Espectro de excitación de las nanopartículas de YAG adquirido en $\lambda_{em} = 540$ nm y los espectros de emisión tomados bajo una $\lambda_{ex} = 340$ nm y $\lambda_{ex} = 460$ nm.

3.2. Nanocompuestos de vidrio silicato reciclado-YAG.

En este apartado se muestran los resultados de morfología y de propiedades luminiscentes que se observaron en los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado y YAG, fabricados a 800°C y 900°C, utilizando como fuente de excitación dos LEDs, uno ultravioleta y otro azul.

3.2.1. Difracción de rayos X.

Para explorar la interacción entre la matriz de vidrio silicato reciclado y el fósforo YAG incorporado, se realizaron pruebas de difracción de rayos X para distinguir las fases al nanocompuesto VBY-15B fabricado a 900°C. En la Figura 3.6, el patrón DRX de las nanopartículas de fósforo YAG obtenidas a 1030°C puede indexarse a la fase de granate de itrio aluminio puro descrita por la carta cristalográfica ICSD 01-072-1853. El pico de difracción principal de la estructura cubica del YAG atribuido al Al-O está centrada en $2\theta = 33.43^\circ$ y corresponde al plano cristalino con los índices de Miller de (4 2 0). Además, el

patrón DRX del nanocompuesto VBY-15B presenta picos de difracción nítidos y la banda ancha característica de la fase amorfa del vidrio silicato reciclado. Comparando con el patrón de difracción de las nanopartículas, se puede identificar que la mayoría de los picos de difracción de la muestra VBY-15B pertenecen a la fase cúbica del YAG. Esto demuestra que las nanopartículas del fósforo se conservan aún después del proceso de sinterización a alta temperatura. El pico de difracción en 28.94° puede ser asignado a un óxido de itrio dopado con Ce no estequiométrico ($\text{Ce}_{0.202}\text{Y}_{0.798}\text{O}_{1.601}$, ICSD 01-083-0328) y la formación de la fase ocurre durante la fabricación del nanocompuesto. A temperaturas más altas, las nanopartículas de fósforo sufren corrosión por la reacción con el vidrio fundido y en este caso se produjo oxidación y formación de otra fase. Además, el pico de difracción a 26.80° está relacionado con el cuarzo bajo (ICSD 01-083-2466) y la formación de esta fase puede explicarse en términos de la presión aplicada y la temperatura de sinterización a la que se sometieron los polvos de los nanocompuestos.

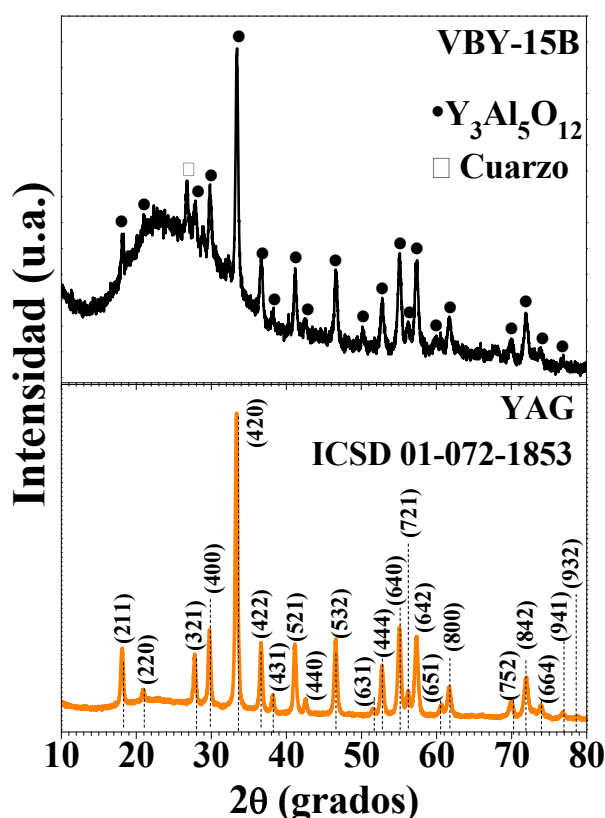


Figura 3.6. Patrones de difracción de las nanopartículas de YAG (las líneas punteadas muestran los índices de Miller) y nanocompuesto VBY-15B sinterizado a 900°C .

3.2.2. Microscopia electrónica de barrido.

En las Figuras 3.7a-e se observó que a medida que aumenta la concentración de polvos de fósforo, aumenta la formación de aglomerados de fósforo identificados como las regiones de color gris claro. La matriz vítrea no muestra la formación de poros grandes, lo cual es deseable. A una temperatura de sinterización más alta ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$), la viscosidad del vidrio disminuye y con un vidrio menos viscoso, se promueve una reducción de la formación de poros grandes atrapados dentro de la matriz de vidrio después del enfriamiento. Hasta cierto punto, los poros son beneficiosos para la dispersión de la luz de excitación dentro de la matriz de vidrio para alcanzar las partículas de fósforo sin disminuir la transmitancia del nanocompuesto, pero los poros grandes dificultarán la transmisión de la luz. A mayores aumentos, las regiones de color gris claro están constituidas por partículas más pequeñas de YAG, como se muestra en la Figura 3.7e para el VB5A.

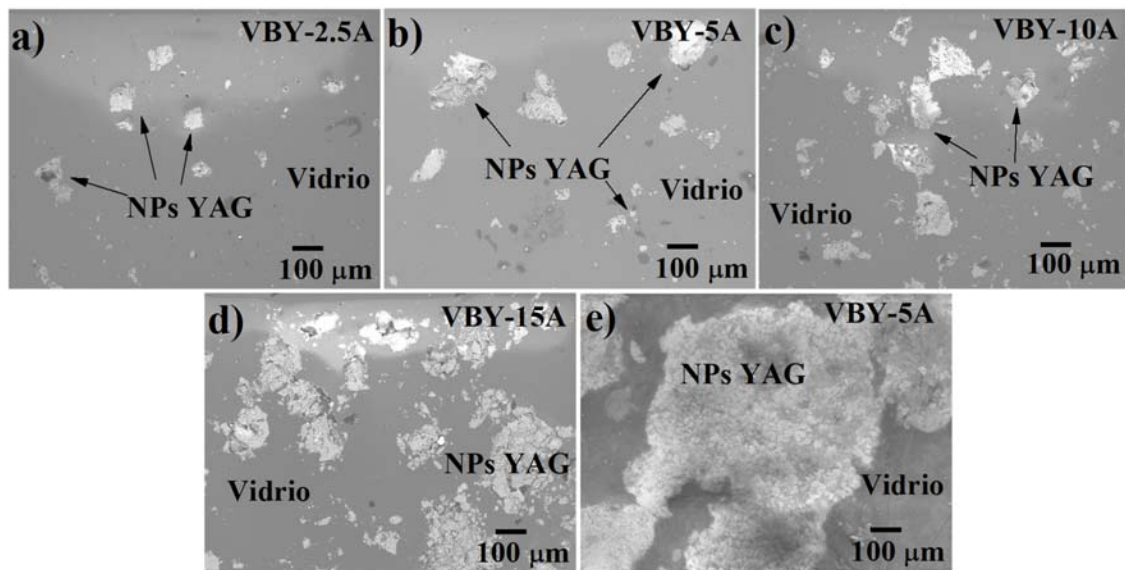


Figura 3.7. Imágenes MEB de los nanocompuestos VB-A fabricados con $x = 2.5, 5, 10$ y 15% en peso de concentraciones de YAG, respectivamente.

Se realizó un mapeo EDS de las superficies del nanocompuesto VB-15A el cual se muestra en las Figura 3.8 y 3.9. Las presencias de Y, Al y Ce se concentran en los aglomerados de nanopartículas de YAG y también son visibles en la matriz. Los elementos

de vidrio de cal sodada Si, Ca, Na y K se encuentran en las regiones de vidrio y se distribuyen homogéneamente en la matriz que incorpora las nanopartículas de fósforo. Por lo tanto, el Y_2O_3 dopado con cerio identificado en el análisis DRX puede estar en la superficie de las partículas. Los elementos encontrados en el nanocompósito se enlistan en la Tabla 3.3. Por otro lado, en la Figura 3.8a-b se observan las micrografías del VBY-15A tomadas a una escala de $10\ \mu m$ y $100\ nm$, en donde se observa como la superficie del nanocompósito posee se encuentran incrustadas y aglomeradas las nanopartículas de YAG.

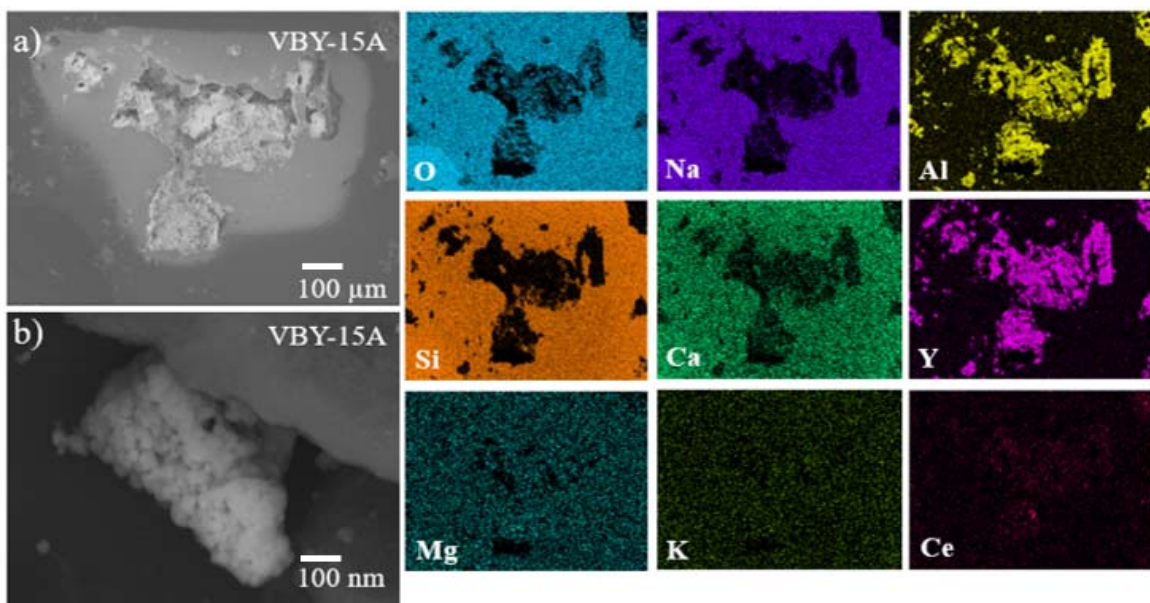


Figura 3.8. Imágenes MEB y mapeo por EDS del nanocompósito VBY-15A.

Tabla 3.3. Composición elemental del nanocompuesto VBY-15A en porcentaje atómico.

Elementos	VBY-15A % atómico
Oxígeno	66.97
Sodio	8.72
Silicio	17.36
Calcio	2.33
Magnesio	0.37
Potasio	0.14
Aluminio	2.78
Itrio	1.31
Cerio	0.03

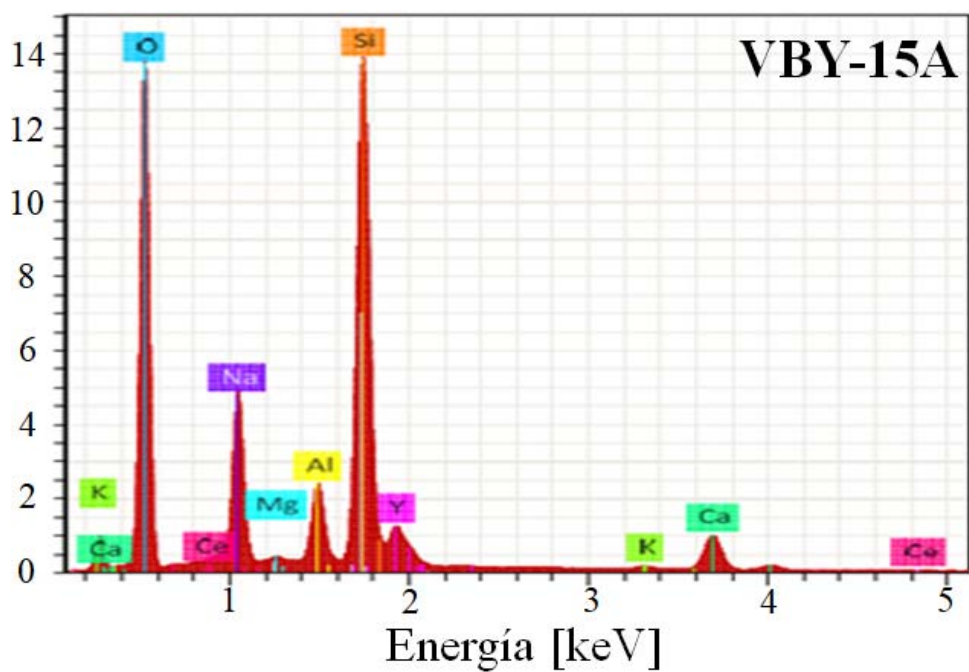


Figura 3.9. Análisis de mapeo EDS del nanocompuesto VBY-15A.

3.2.3. Fotoluminiscencia.

Efecto de la temperatura de sinterización

Se fabricaron dos series de nanocompuestos de vidrio silicato reciclado y YAG a dos temperaturas diferentes, una 800°C (VBY-A) y la otra a 900°C (VBY-B), con diferentes porcentajes en peso de cada uno de los compuestos, tal como se mostraron en la Tabla 2.3 anteriormente mencionada en la sección experimental. Se les realizó un estudio de fotoluminiscencia para observar el comportamiento que tienen las emisiones de los nanocompuestos con respecto a sus temperaturas de sinterización.

En la Figura 3.10a se observan los espectros de emisión de los nanocompuestos VBY-A excitados mediante un UV-LED de 370 nm. Los espectros de emisión mostraron dos bandas de emisión, una banda estrecha y muy intensa perteneciente al UV-LED, y una banda emisión ancha desde los 470 nm hasta los 750 nm con una emisión verde-amarilla centrada en 540 nm atribuida al YAG, debido a la recombinación del estado más bajo $5d_1$ los estados $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$ de los iones de Ce^{3+} . La emisión verde-amarilla característica del cerio se observó en el nanocompuesto lo cual indica la presencia de las nanopartículas del fósforo YAG embebidas dentro de la matriz de vidrio silicato reciclado. Por otro lado, la intensidad de la banda de emisión del YAG aumento conforme se fue incrementando el porcentaje en peso del fósforo.

En la Figura 3.10b se muestran los espectros de emisión de los nanocompuestos VBY-A excitados con un LED azul de 450 nm. Los espectros de emisión mostraron dos bandas de emisión, una banda de emisión estrecha centrada en 450 nm perteneciente al LED azul y una banda de emisión ancha desde 470 nm hasta los 750 nm con una emisión verde-amarilla centrada alrededor de los 540 nm, debido a la recombinación radiativa de los estados $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$ de los iones de Ce^{3+} . Además, la banda de emisión del YAG posee dos hombros montados en su banda principal de 540 nm y éstos son debido a componentes de transiciones de los iones cerios centrada una en 568 nm y la otra en 608 nm. Por otro lado, la intensidad de la banda del YAG incremento conforme la concentración en porcentaje en peso del fósforo se aumentó, y al mismo tiempo la banda de emisión en el azul dada por el LED fue decreciendo, esto se debe a que al aumentar el porcentaje en peso del YAG se aumentó la

cantidad de iones de cerio de la muestra y por consecuencia hay una mayor absorción de la luz azul por parte de los iones de cerio.

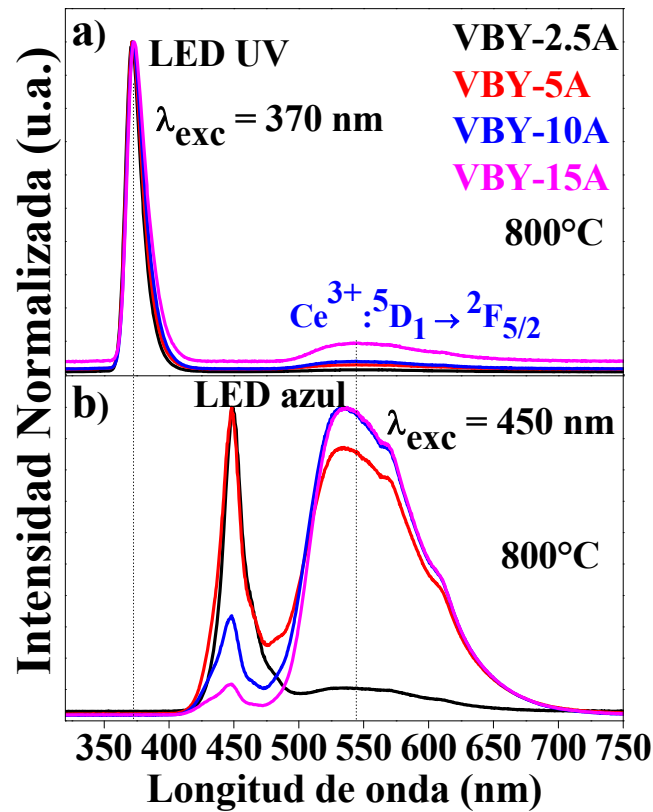


Figura 3.10. Espectros de emisión de los nanocompuestos VBAY-A excitados con a) UV-LED y b) LED azul.

En la Figura 3.11a se observan los espectros de emisión de los nanocompuestos VBAY-B excitados con un UV-LED de 370 nm. Los espectros de emisión de los nanocompuestos mostraron dos bandas de emisión, una banda muy intensa y estrecha perteneciente al UV-LED y una banda de emisión ancha desde 470 nm hasta 750 nm centrada en 540 nm perteneciente al YAG, esta banda de emisión verde-amarilla es debido a la recombinación radiativa de los estados ${}^2F_{7/2}$ y ${}^2F_{5/2}$ de los iones de Ce^{3+} . También, se observó como la intensidad de la banda de emisión del YAG aumento conforme se incrementó el porcentaje en peso del fósforo en los nanocompuestos.

En la Figura 3.11b se muestran los espectros de emisión de los nanocompuestos VBAY-B excitados con un LED azul de 450 nm. Los espectros de emisión de los nanocompuestos

revelaron dos bandas de emisión, una banda de emisión estrecha centrada en 450 nm perteneciente al LED azul y otra banda de emisión ancha desde 470 nm hasta los 750 nm con una emisión verde-amarilla centrada alrededor de los 540 nm, debido a la recombinación radiativa de los estados $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$ de los iones de Ce^{3+} . Además, la banda del YAG posee dos hombros montados en su banda de emisión principal de 540 nm y éstos son debido a las componentes de transiciones de los iones Ce^{3+} , una banda se encuentra centrada en 568 nm y la otra banda en 608 nm. Por otro lado, se observó como la intensidad en la banda de emisión del YAG incremento conforme la concentración en porcentaje en peso del fósforo se aumentó, y la banda de emisión en el azul dada por el LED va decreciendo debido a que al aumentar el porcentaje en peso del YAG se aumenta la cantidad de iones de Ce^{3+} de los nanocompuestos y hay una mayor absorción de la luz azul por parte de los iones de Ce^{3+} .

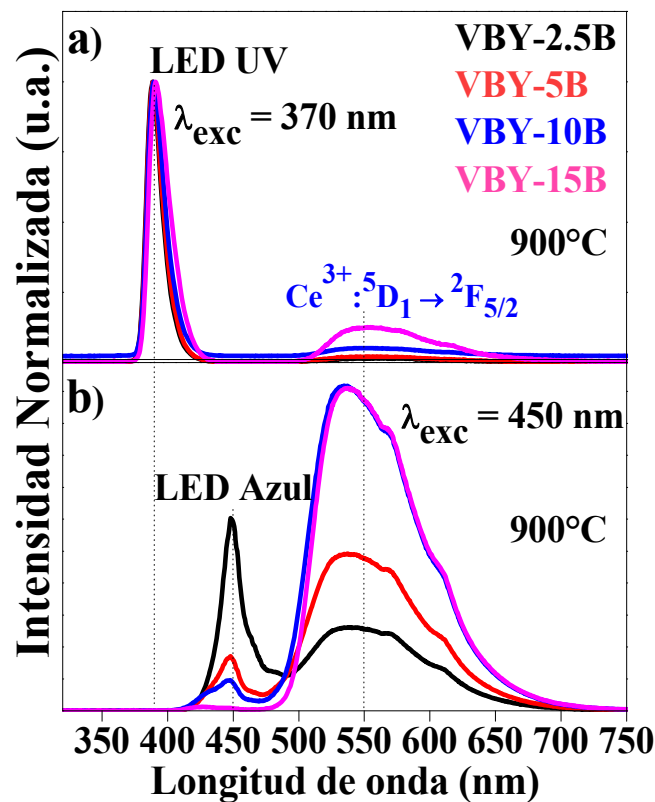


Figura 3.11. Espectros de emisión de los nanocompuestos VB-Y-B excitados con a) UV-LED y b) LED azul.

Efecto del tamaño del Pellet

Se fabricó un nanocompósito de vidrio silicato reciclado y YAG a 800°C con un tamaño de diámetro de 1 cm (VBY-5A-1) con un porcentaje en peso de 95% vidrio y 5% YAG, con la finalidad de observar si había un cambio en la fotoluminiscencia al aumentar el tamaño del diámetro de 6 mm a 1 cm y manteniendo la altura (~2mm) en todos los nanocompósitos.

En la Figura 3.12 se muestran los espectros de emisión de los nanocompósitos VBY-5A y VBY-5A-1 con tamaños de 6 mm y 1cm, respectivamente, excitados mediante un UV-LED de 370 nm y un LED azul de 450 nm. Los espectros de emisión de los nanocompósitos excitados con el UV-LED observados en la Figura 3.12a, mostraron dos bandas de emisión, una banda de emisión intensa y estrecha centrada en 370 nm perteneciente a la emisión del UV-LED y una banda de emisión ancha de color verde-amarilla centrada en 540 nm que va desde los 470 nm hasta los 750 nm, atribuida al YAG, debido a la recombinación radiativa de los estados $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$ de los iones de Ce^{3+} . La banda de emisión observada en 540 nm es menos intensa en comparación con la banda de emisión del UV-LED, esto se debe a que la absorción de los iones de Ce^{3+} en longitudes de onda del ultravioleta es muy pobre y también parte de esta luz ultravioleta es absorbida por el vidrio.

En la Figura 3.12b se muestran los espectros de emisión de los nanocompósitos excitados con un LED azul. En ellos se observaron dos bandas de emisión, una banda de emisión estrecha centrada en 450 nm perteneciente a la emisión del LED azul, y una banda de emisión ancha que va desde los 470 nm hasta los 750 nm con una emisión verde-amarilla centrada alrededor de los 540 nm atribuida al YAG, debido a la recombinación radiativa de los estados $^2F_{7/2}$ y $^2F_{5/2}$ de los iones de Ce^{3+} . La banda de emisión del YAG posee dos hombros montados en su banda principal en 540 nm debido a componentes de transiciones de los iones cerios, una centrada en 568 nm y la otra en 608 nm. Por otro lado, se observó que con el aumento del tamaño de diámetro del nanocompósito VBY-5A-1 la intensidad de la banda de emisión del cerio de 540 nm incremento a una relación proporcional de la banda de emisión azul del LED, debido a que al aumentar el diámetro del nanocompósito se incrementó el área superficial en donde ahora hay una mayor cantidad de iones de cerio, a los cuales les favorecen las absorciones en longitudes de onda alrededor de los 460 nm (luz azul) y eso se ve reflejado en el aumento en la intensidad de la banda centrada en 540 nm.

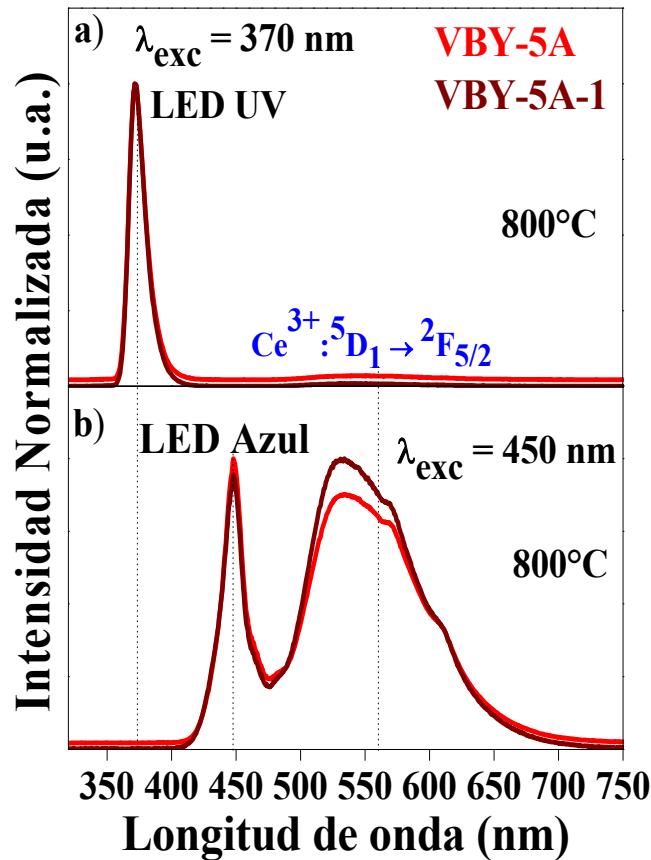


Figura 3.12. Espectros de emisión de los nanocompuestos VBYS-5A y VBYS-5A-1 excitados con a) UV-LED y b) LED azul.

Nanocompuestos de vidrio silicato reciclado/YAG:Ce³⁺/Sm³⁺

Se fabricaron dos nanocompuestos de vidrio silicato reciclado/YAG:Ce³⁺ con nitrato de samario (VBYS-2.5A y VBYS-5A) con la finalidad de observar si las emisiones rojas del YAG mejoraban con la adición de las emisiones rojas del samario, para obtener luz blanca cálida.

En la Figura 3.13 se muestran los espectros de emisión de los nanocompuestos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con dos longitudes de onda distintas, una de 370 nm con un UV-LED y otra de 450 nm con un LED azul. Los espectros de emisión de los nanocompuestos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con el UV-LED se observan en la Figura 3.13a, mostraron una banda de emisión pequeña alrededor de los 350 nm hasta los 414 nm, la cual es la emisión del UV-LED. Sin embargo, la intensidad en la emisión del UV-LED en los

nanocompósito disminuye notablemente debido a la incorporación de los iones de Sm^{3+} , ya que el samario presenta varias bandas de absorción desde los 360 nm hasta los 420 nm (Sm^{3+} : ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^4\text{L}_{5/2}$, ${}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^4\text{M}_{19/2}$, ${}^6\text{P}_{3/2}$), las cuales absorben parte de la luz ultravioleta del LED. Así, también parte de la luz ultravioleta es absorbida por los iones de Ce^{3+} y por parte de la matriz de vidrio. Por otro lado, la banda de emisión ancha que se observó alrededor de los 470 nm hasta los 750 nm centrada en 540 nm pertenece al YAG, la cual es debido a la recombinación radiativa de los estados ${}^2\text{F}_{7/2}$ y ${}^2\text{F}_{5/2}$ de los iones de Ce^{3+} . En la banda de emisión del YAG se observaron las emisiones del samario centradas en 564, 601, 649 y 707 nm (Sm^{3+} : ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$ y ${}^6\text{H}_{11/2}$) montadas sobre las bandas de emisión que componen la banda de emisión YAG en 571 nm y 611 nm, lo que indica la incorporación de los iones de samario aportando una componente roja en las emisiones de los nanocompósitos. Además, se notó que la intensidad en los nanocompósitos aumento conforme aumenta la concentración de iones de Sm^{3+} .

Los espectros de emisión de los nanocompósitos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con el LED azul (450 nm) son mostrados en la Figura 3.13b. En ellos se observó una banda de emisión alrededor de los 400 nm hasta los 470 nm la cual es la emisión del LED azul. Sin embargo, la emisión del LED azul en los nanocompósitos disminuyo debido a la incorporación de los iones de Sm^{3+} , ya que el samario presenta varias bandas de absorción desde los 400 nm hasta los 470 nm (Sm^{3+} : ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^4\text{M}_{19/2}$, ${}^4\text{M}_{17/2}$, ${}^4\text{M}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$ y ${}^4\text{I}_{9/2}$) y estas absorbieron parte de la luz azul del LED. De igual forma, los iones de Ce^{3+} absorbieron parte de la luz azul y eso contribuyó a la disminución de la intensidad en la emisión azul dada por el LED. La banda de emisión ancha que se observó alrededor de los 470 nm hasta los 750 nm centrada en 540 nm es perteneciente al YAG y se debe a la recombinación del estado más bajo $5d_1$ los estados ${}^2\text{F}_{7/2}$ y ${}^2\text{F}_{5/2}$ de los iones de Ce^{3+} .

Además, la banda de emisión del YAG no presento las emisiones del samario, 564, 601, 649 y 707 nm, solamente se observaron los hombros de las bandas componentes de emisión del YAG en 571 nm y 611 nm. La falta de las bandas de emisión del samario se debió a que este tiene una banda de absorción muy débil en longitudes de onda de alrededor de los 460 nm, mientras que el cerio posee su mayor absorción en esa longitud de onda y por consiguiente los iones de Ce^{3+} absorben mayor cantidad de esta luz.

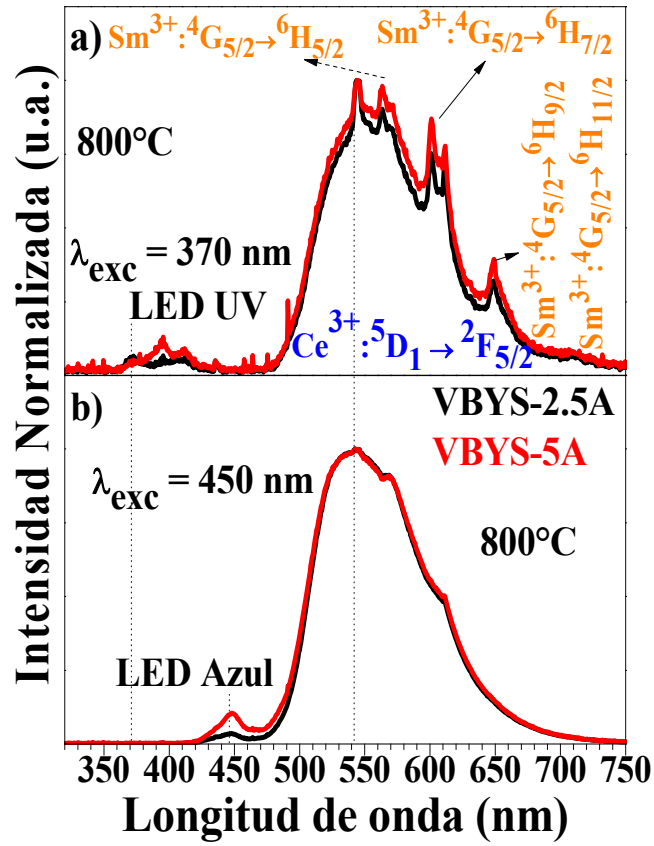


Figura 3.13. Espectros de emisión de los nanocompuestos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con a) UV-LED y b) LED azul.

3.2.4. Colorimetría.

Efecto de la temperatura de sinterización

Se realizó un estudio de colorimetría para observar el comportamiento que tienen las emisiones de los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado y YAG fabricados a 800°C y 900°C (VBY-A y VBY-B), respectivamente, con respecto a sus temperaturas de sinterización. En la Figura 3.14 se observa el diagrama de cromaticidad de los nanocompuestos VBY-A excitados con dos longitudes de onda, una de 370 nm de un UV-LED y otra de 450 nm de un LED azul. Las coordenadas cromáticas (CC) y la temperatura de color (CCT) de los VBY-A se estimaron y se muestran en la Tabla 3.4.

Las emisiones de color de los nanocompuestos VBY-A excitados con el UV-LED mostraron una entonación de color en las regiones cercanas a luz blanca cálida, pero conforme se incrementó el porcentaje en peso del fósforo YAG las emisiones de los nanocompuestos se desplazaron ligeramente, ya que al aumentar la cantidad de fósforo se incrementa el número de iones de cerio que absorben parte de la luz UV y la emiten en forma de luz verde-amarilla. Sin embargo, ese desplazamiento es ligeramente visible debido a que los iones de cerio tienen muy poca absorción en las regiones del ultravioleta y por lo tanto una pobre emisión en las regiones verde-amarilla. Por otro lado, la CCT para los VBY-A excitados con el UV-LED disminuyó y se mantuvo en las regiones de luz cálida conforme se incrementó el porcentaje en peso del fósforo YAG.

La emisión de color de los nanocompuestos VBY-A excitados con el LED azul mostraron una entonación de color desde la región azul hasta la región verde-amarilla, en donde se observó como las entonaciones de los VBY-A se desplazaron hacia las regiones verde-amarilla conforme se incrementó el porcentaje en peso del YAG, debido a que al aumentar la cantidad de fósforo una mayor parte de la luz azul que es emitida por el LED es absorbida por una mayor cantidad de iones de cerio y por lo tanto se incrementa la cantidad de luz verde-amarilla emitida por parte de los iones de cerio.

Por otro lado, la entonación de color del nanocompuesto como menor porcentaje en peso de YAG (VBY-2.5A) se encontró en las regiones azul debió a que hay una menor cantidad

de iones de cerio que puedan absorber parte de la luz azul emitida por el LED y por lo tanto la emisión que predomina es la luz azul intensa del LED. De igual manera, se observó que la entonación de color del VBY-5A se encontró muy cerca de las regiones blanca, indicando que el porcentaje en peso de 95% vidrio y 5% YAG es el óptimo para tener emisiones muy cercanas al blanco. La CCT de los nanocompuestos VBY-A excitados con el LED azul disminuyó y se mantuvo en las regiones cálidas (verde-amarilla) conforme se incrementó el porcentaje en peso del fósforo YAG.

Tabla 3.4. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de los VBY-A excitados con un UV-LED y LED azul.

Muestras	UV-LED (370 nm)		CCT (K)
	x	y	
VBY-15A	0.3560	0.4120	4829
VBY-10A	0.3500	0.4030	4973
VBY-5A	0.3450	0.3800	5074
VBY-2.5A	0.3380	0.3650	5291
	LED azul (450 nm)		
VBY-15A	0.3777	0.5472	4706
VBY-10A	0.3545	0.5060	5051
VBY-5A	0.3128	0.4050	6143
VBY-2.5A	0.2100	0.1520	7112

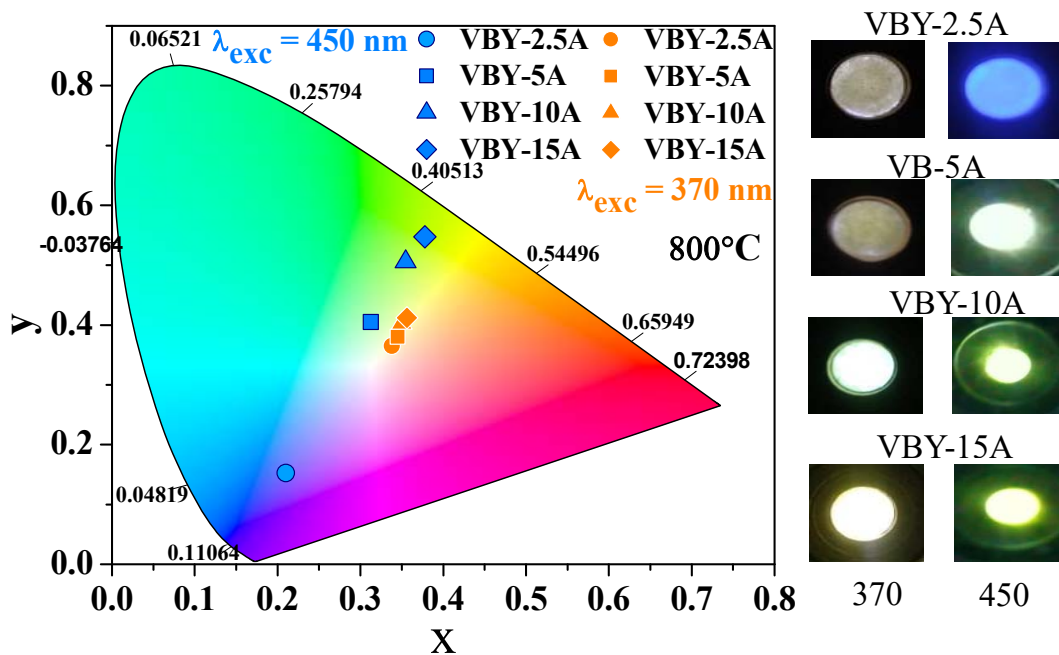


Figura 3.14. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompuestos VBY-A excitados con un UV-LED y LED azul.

En la Figura 3.15 se observa el diagrama de cromaticidad de los nanocompuestos VBY-B excitados con dos longitudes de onda, una de 370 nm de un UV-LED y otra de 450 nm de un LED azul. Las CC y CCT de los VBY-B se calcularon y se muestran en la Tabla 3.5. Las emisiones de color de los VBY-B excitados con un UV-LED mostraron una entonación de color en la región verde-amarilla en donde conforme se aumentó la cantidad fósforo las entonaciones de color sufrieron ligeros desplazamientos entre sí en esas mismas regiones. Las CCT de los nanocompuestos VBY-B excitados con un UV-LED se mantuvieron en las regiones de luz cálida verde-amarilla conforme se incrementó el porcentaje en peso del YAG.

La emisión de color de los VBY-B excitados con un LED azul mostraron una entonación de color desde la región azul hasta la región verde-amarilla conforme se aumentó el porcentaje en peso del fósforo YAG, debido a que al haber más cantidad de fósforo hay más iones de cerio que pueden absorber más cantidad de luz azul y emitirla en las regiones de luz verde-amarilla. Por otro lado, la entonación de color del nanocompuesto VBY-2.5B se encontró en las regiones cercanas de luz blanca fría, esto se debe a que al haber menos cantidad de fósforo hay menor cantidad de iones de cerio que puedan absorber parte de la luz azul emitida por el LED, por lo que en su mayoría predomina la luz azul transmitida por el

LED más que la luz verde-amarilla emitida por lo iones cerio, pero gracias a esto se tiene una entonación muy cerca a la luz blanca utilizando poca concentraciones de fósforo en comparación con los otros nanocompuestos. Además, es probable que estos nanocompuestos VBY-B al ser sinterizados con una temperatura de 900°C les haya favorecido más al reacomodo y sustitución de los iones de Y^{3+} por los iones Ce^{3+} aportando mayores emisiones de luz verde-amarilla, la cual ayudó en la entonación de color junto con parte de la luz azul transmitida por el LED. Por otra parte, las CCT de los nanocompuestos de VBY-B excitados con un LED azul se desplazaron a las regiones azules conforme se disminuyó el porcentaje en peso del YAG.

Tabla 3.5. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de VBY-B excitados con un UV-LED y LED azul.

Muestras	UV-LED (370 nm)		CCT (K)
	x	y	
VBY-15B	0.3780	0.5150	4627
VBY-10B	0.3760	0.4960	4615
VBY-5B	0.3530	0.4180	4926
VBY-2.5B	0.3980	0.5570	4408
	LED azul (450 nm)		
VBY-15B	0.3915	0.5786	4559
VBY-10B	0.3731	0.5570	4802
VBY-5B	0.3557	0.5041	5424
VBY-2.5B	0.2805	0.3236	8605

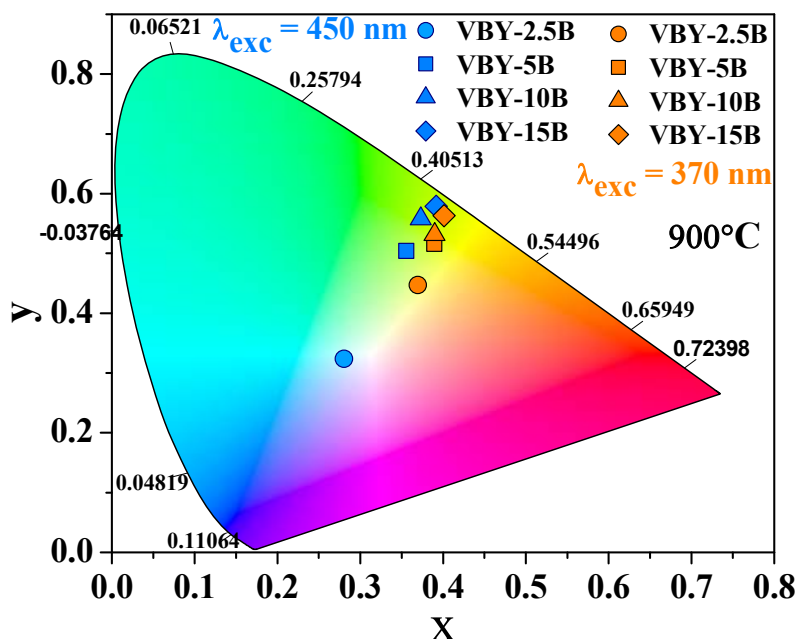


Figura 3.15. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompuestos VB-Y-B excitados con un UV-LED y LED azul.

Efecto del tamaño del Pellet

Al nanocompuesto de vidrio silicato reciclado y YAG con un tamaño de diámetro de 1 cm (VB-Y-5A-1) se le realizó un estudio de colorimetría para observar el comportamiento que tienen las emisiones con respecto al incremento de tamaño del pellet de 6 mm a 1 cm. En la Figura 3.16 se observa el diagrama de cromaticidad de los nanocompuestos VB-Y-5A y VB-Y-5A-1 con diámetros de 6 mm y 1 cm, respectivamente, excitados con un UV-LED de 370 nm y un LED azul de 450 nm. Las CC y CCT de los nanocompuestos se calcularon y se muestran en la Tabla 3.6.

Las emisiones de color de los nanocompuestos con diámetros 6 mm y 1 cm excitados con el UV-LED mostraron una entonación de color en las regiones verde-amarilla para el VB-Y-5A-1 y una entonación de color cercana en el blanco cálido para el VB-Y-5A, este desplazamiento de las regiones verde-amarilla a las regiones cercanas al blanco se debió al incremento de tamaño del nanocompuesto VB-Y-5A, ya que se aumentó la cantidad de fósforo

YAG y por ende hay un mayor número de iones de Ce^{3+} que absorben la luz ultravioleta del LED a pesar de que esa absorción sea muy pobre para excitar a los iones de Ce^{3+} . La emisión para el VBY-5A mostró entonaciones de color cercanas en la región blanca, debido a que hay menos cantidad de iones de Ce^{3+} que puedan absorber la luz ultravioleta por tener un tamaño más pequeño (6 mm) en comparación con el VBY-5A-1 (1cm) y no se obtienen emisiones en las regiones verde-amarilla. Además, la excitación de los iones de Ce^{3+} es muy pobre en longitudes onda en el ultravioleta y parte esta luz (UV) es absorbida por el vidrio.

Las emisiones de color de los nanocompuestos VBY-5A y VBY-5A-1 excitados con un LED azul mostraron emisiones globales en las regiones verde-amarilla cercanas al blanco. Sin embargo, se observó que con el aumento de tamaño del nanocompuesto VBY-5A-1 hubo un ligero desplazamiento hacia las regiones verde-amarilla, ya que al aumentar el tamaño del nanocompuesto hay una mayor cantidad de iones de Ce^{3+} que absorben más de la emisión azul del LED. Además de que los iones de Ce^{3+} tienen una mayor absorción en esa longitud de onda. Los nanocompuestos de VBY-5A y VBY-5A-1 excitados con un LED azul mostraron que las CCT tienden a desplazarse hacia las regiones frías. Mientras que, la CCT del nanocompuesto VBY-5A-1 excitado con un UV-LED mostro un desplazamiento hacia la región cálida.

Tabla 3.6. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de VBY-5A y VBY-5A-1 excitados con un UV-LED y LED azul.

Muestras	UV-LED (370 nm)		CCT (K)
	x	y	
VBY-5A	0.3450	0.3800	5074
VBY-5A-1	0.3580	0.4860	4950
	LED azul (450 nm)		
VBY-5A	0.3128	0.4050	6143
VBY-5A-1	0.3129	0.4252	6088

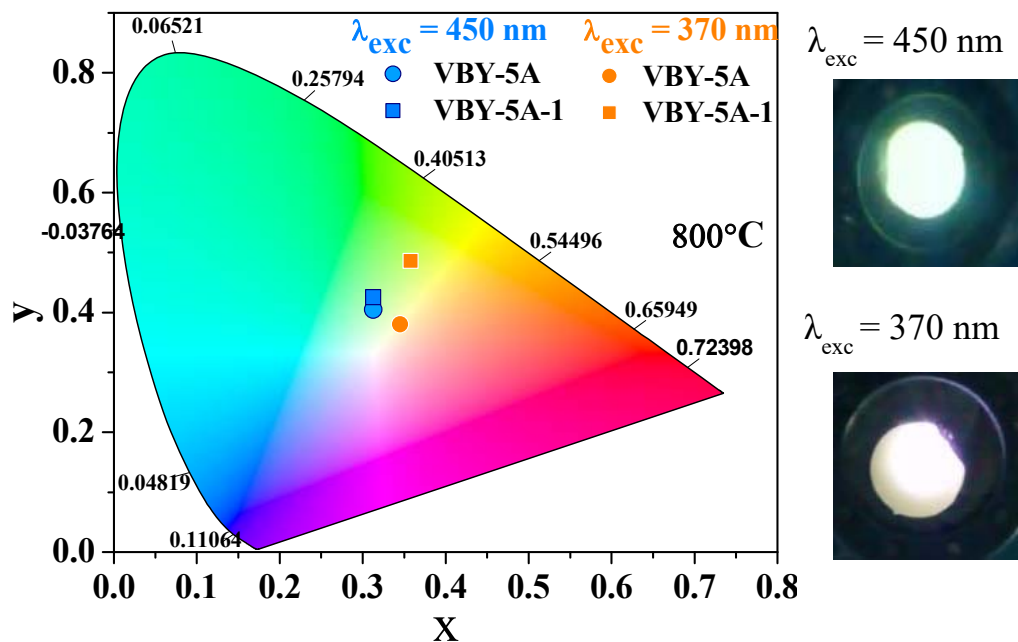


Figura 3.16. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompuestos VBYS-5A y VBYS-5A-1 excitados con un UV-LED y LED azul.

Nanocompuestos de vidrio silicato reciclado/YAG:Ce³⁺/Sm³⁺

A los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado/YAG:Ce³⁺ con nitrato de samario (VBYS-2.5A y VBYS-5A) se les realizó un estudio de colorimetría para observar el comportamiento que tienen las emisiones de los nanocompuestos con respecto a la adición de iones de samario. Los resultados se ven reflejado en un diagrama cromaticidad, y las coordenadas de cromaticidad (CC) y las temperaturas de color (CCT) se muestran en la Tabla 3.7. En la Figura 3.17 se observa el diagrama de cromaticidad de los nanocompuestos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con dos longitudes de onda, una de 370 nm de UV-LED y otra de 450 nm de un LED azul. Las emisiones de color de los nanocompuestos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con un UV-LED y con un LED azul mostraron una entonación de color en las regiones verde-amarilla.

Las entonaciones de color se desplazaron ligeramente hacia las regiones naranja-rojo con el aumento de iones de samario. Además, es desplazamiento se vio ligeramente mayor cuando se excito con el UV-LED que, en comparación con el LED azul, esto se debió a que

el samario tiene varias bandas de absorción desde los 360 nm hasta los 420 nm y aparecen emisiones naranja-roja por parte del samario que ayudan a desplazar la emisión verde-amarilla de los iones de Ce^{3+} . Las emisiones de los nanocompuestos excitados con un LED azul presentaron entonaciones de color en el verde-amarillo debido a que la mayor absorción en 460 nm la tienen los iones de Ce^{3+} y las absorciones de samario son muy débiles en esa longitud de onda en comparación con las absorciones del cerio, por lo que la mayor emisión la tienen los iones de Ce^{3+} .

Las CCT de los nanocompuestos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con el UV-LED mostraron una disminución debido a que hay mayor absorción por parte de los iones de Sm^{3+} y el desplazamiento de las CCT es hacia las regiones de luz más cálida. Mientras que, las CCT de los nanocompuestos de VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con el LED azul mostraron un aumento en las CCT hacia las regiones verde-amarilla debido a que en la longitud de onda de 460 nm favorece las absorciones de los iones de Ce^{3+} y se desplaza a regiones más frías.

Tabla 3.7. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con un UV-LED y LED azul.

Muestras	UV-LED (370 nm)		CCT (K)
	x	y	
VBYS-2.5A	0.4220	0.5510	4038
VBYS-5A	0.4270	0.5460	3950
	UV-LED (450 nm)		
VBYS-2.5A	0.3906	0.5648	4539
VBYS-5A	0.3835	0.5470	4610

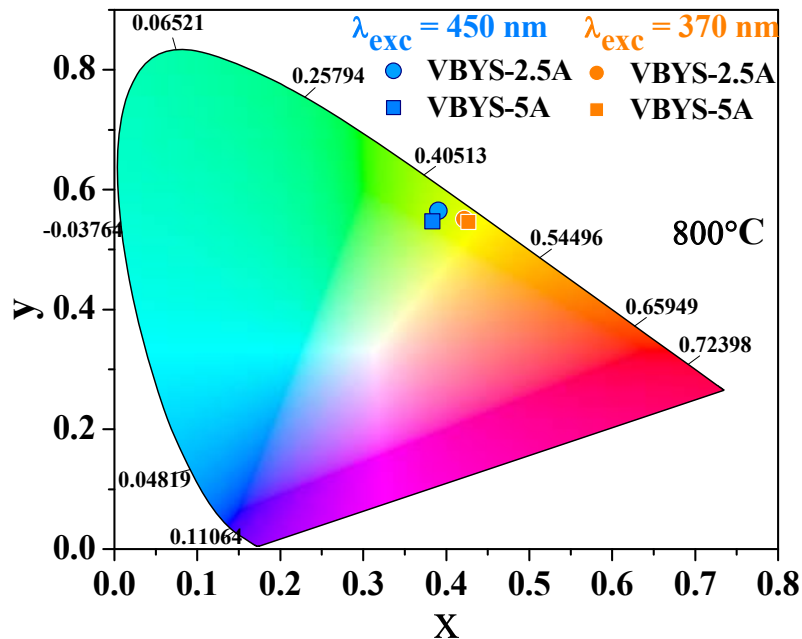


Figura 3.17. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompuestos VBYS-2.5A y VBYS-5A excitados con un UV-LED y LED azul.

3.3. Nanocompuestos TGZ:xSm-YAG.

En este apartado se muestran los resultados de morfología, de composición elemental, y las propiedades luminiscentes para los vidrios de TGZ:xSm y los nanocompuestos de TGZ:xSm-YAG.

3.3.1 Caracterización estructural.

Difracción de rayos X.

Para observar si las nanopartículas de YAG se embebieron correctamente en el vidrio de TGZ se realizó un análisis de DRX al nanocompuesto TGZ-YAG (NC-0). Los patrones de difracción se muestran en la Figura 3.18 y en ellos se observa una banda muy ancha que evidencia la naturaleza amorfa de la matriz de vidrio TeO₂-GeO₂-ZnO solapada con

pequeños picos de difracción, sus posiciones corresponden a los planos de difracción más intensos de la estructura cubica del granate de itrio aluminio ($Y_3Al_5O_{12}$) según la carta cristalográfica ICSD 01-072-1853. El principal pico de difracción del YAG centrada en $2\theta = 33.43^\circ$ corresponde con él índice de Miller de (4 2 0). No se detectaron en la muestra fases de impurezas tales como monoclinica de itrio aluminio (YAM) y perovskita de itrio aluminio (YAP).

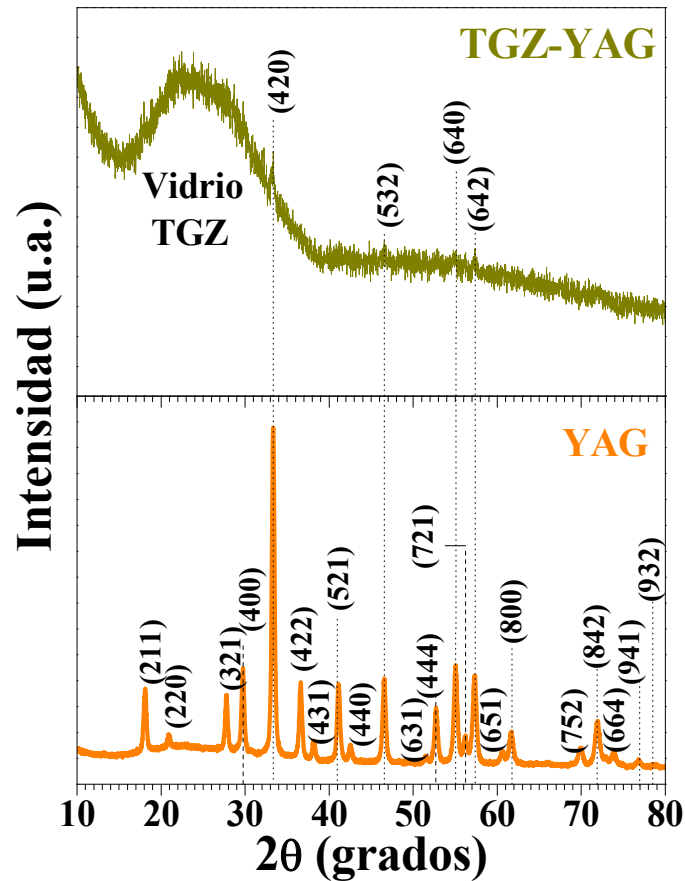


Figura 3.18. Patrones difracción de los polvos de YAG preparados por el método de sol-gel hidrotérmico y el nanocompósito TGZ-YAG.

Microscopía electrónica de barrido/EDS.

La composición de las muestras preparadas se analizó mediante MEB/EDS y mapeo elemental. En la Figura 3.19a-b se muestran las micrografías correspondientes al vidrio TGZ y el nanocompuesto NC-1.0, respectivamente. En ellas se mostraron morfologías irregulares con partículas grandes pertenecientes al vidrio TGZ. Además, observaron nanoestructuras irregulares en forma de fibras alrededor de las partículas grandes del vidrio, las cuales son las nanopartículas de YAG.

El análisis de EDS que se muestra en la Figura 3.19c es el del nanocompuesto NC-1.0, en él se observaron los elementos oxígeno, telurio, germanio, zinc y samario pertenecientes al vidrio TGZ. Además, de aluminio e itrio perteneciente al YAG, no se logró observar el cerio porque quizás la zona donde fue tomada la medición había muy poca cantidad de composición cuantitativa del cerio. En la Tabla 3.8, se enlistan los porcentajes atómicos de los elementos encontrados. Por otro lado, se observó la presencia de elementos como carbono y cobre, los cuales se encontraron debido a la contaminación ambiental y al portamuestras, respectivamente. El incremento en la banda de aluminio se debió a la contaminación del crisol de alúmina (Al_2O_3), ya que ocurre corrosión en el crisol en el proceso de sinterización de los polvos. En la Figura 3.19d se muestra un mapeo elemento del EDS del nanocompuesto NC-1.0. Se observó que las nanopartículas de YAG están distribuidas homogéneamente en el vidrio a base de telurio, así como los elementos que constituyen el vidrio.

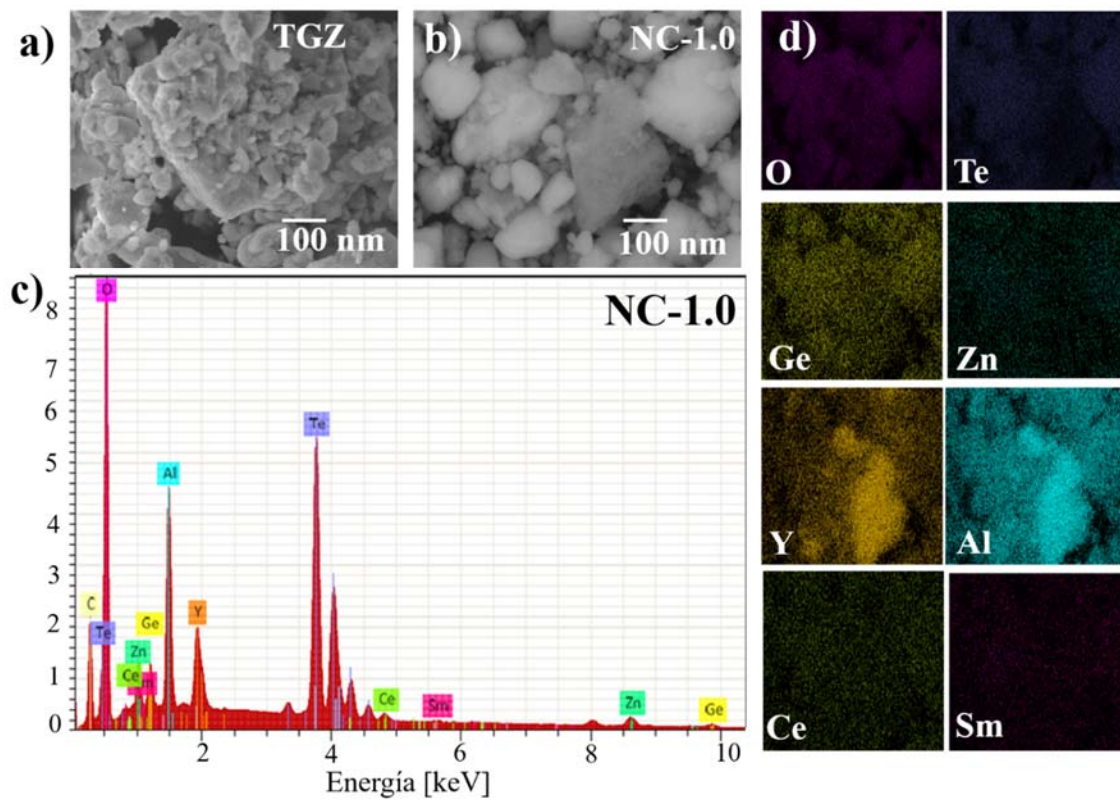


Figura 3.19. Micrografías a-b) TGZ y NC-1.0 y c-d) análisis de EDS del NC-1.0.

Tabla 3.8. Composición elemental del NC-1.0.

Elemento	Porcentaje atómico
Oxígeno	42.94
Teluro	15.44
Germanio	1.80
Zinc	3.34
Samario	0.18
Aluminio	11.16
Itrio	2.96
Cerio	0.00
Carbono	22.17

Espectroscopia Raman.

El recocido de las muestras se llevó a cabo cerca de la temperatura de transición vítrea de la matriz de vidrio $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ de 341°C y los cambios estructurales en la matriz del vidrio pueden afectar el entorno de Sm^{3+} y posiblemente se podrían observar algunos cambios en los espectros de emisión de los iones en los nanocompuestos.^{100,101}

El análisis de espectroscopía Raman de los nanocompuestos se realizó junto con el vidrio TGZ:1Sm antes de cualquier tratamiento, y los espectros de muestras representativas se muestran en la Figura 3.20. Se observan dos bandas anchas en $200\text{--}600$ y $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, relacionadas con el TeO_2 de la red de vidrio. Los espectros NC-0.3 y NC-1.0 presentan dos pequeños picos por debajo de 200 a 118 y 140 cm^{-1} , asignados al telurio metálico.¹⁰²

No se esperaba la presencia de Te metálico, y se puede inferir que el prensado y el procesamiento térmico indujeron algunos de los cambios estructurales en el vidrio ya que no se identifica Te metálico en los espectros de la matriz del vidrio. El vidrio TGZ con 1 mol% de Sm (TGZ:1Sm) muestra las siguientes bandas de vibración: la banda con un máximo alrededor de 420 cm^{-1} de los enlaces vibracionales de Te-O-Te y Te-O-Zn y la banda alrededor de 490 cm^{-1} de los modos de flexión de Te-O-Te relacionados con la conectividad de la red de vidrio.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Esas características también se ven en los espectros de los nanocompuestos y un hombro pronunciado alrededor de 340 cm^{-1} relacionado con los modos de flexión de la unidad TeO_3 . La banda en números de onda más altos es muy similar entre el vidrio dopado con samario y los nanocompuestos. La envolvente a 680 cm^{-1} surge de las bandas vibracionales de los enlaces de Te-O-Te de las vibraciones antisimétricas para los grupos TeO_4 y TeO_3 , y alrededor de los 770 cm^{-1} aparecen las vibraciones de estiramiento de poliedros de TeO_3 con oxígenos no adherentes (NBO). Además, alrededor de los 820 cm^{-1} , se puede encontrar una banda característica de las vibraciones de estiramiento de $\gamma\text{-TeO}_2$ que contribuyen a la amplitud de la banda más intensa.¹⁰⁰⁻¹⁰³

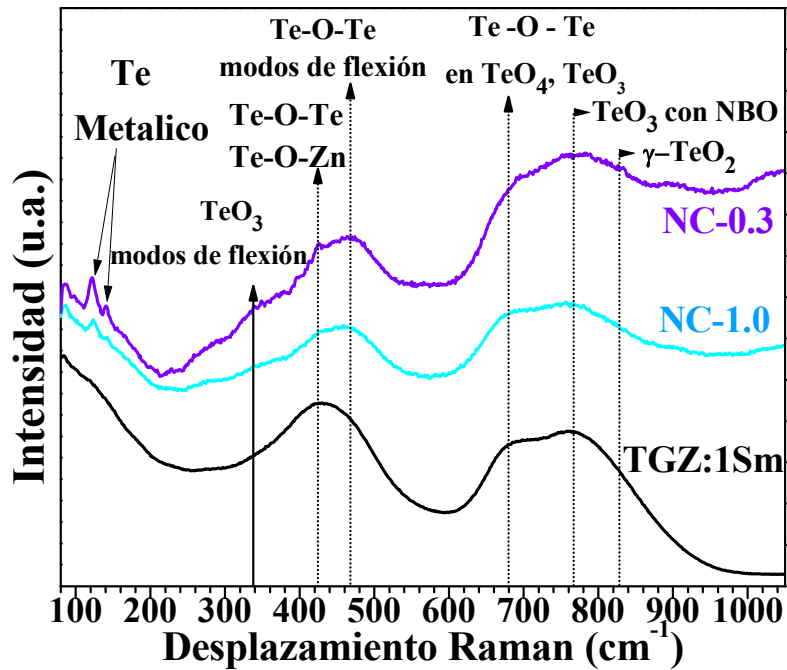


Figura 3.20. Espectros Raman del TGZ dopado con 1% mol de Sm^{3+} , NC-0.3 y NC-1.0.

3.3.2. Fotoluminiscencia.

En la Figura 3.21 se muestran los espectros de emisión de los nanocompuestos TGZ: $x\text{Sm}$ -YAG excitados con una longitud de onda de 340 nm y 460 nm. Los espectros de la Figura 3.21a consisten en una banda ancha centrada en 540 nm relacionada con las transiciones más bajas $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$, $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ de iones Ce^{3+} superpuestos con picos de emisión característicos de las transiciones de Sm^{3+} $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$.¹⁰² La intensidad de la banda de 540 nm no cambió para ninguna muestra, mientras que la intensidad de las bandas de transición de la emisión de samario aumento de 0.3 a 1% molar de Sm^{3+} en el vidrio TGZ y disminuyo notablemente para el Sm^{3+} con 3% molar, hasta que solo las jorobas anchas fueron visibles para el Sm^{3+} con 5% molar. Además, la banda centrada alrededor de los 426 nm es más intensa para los nanocompuestos NC-3.0 y NC-5.0 que para los nanocompuestos TGZ-YAG, NC-0.3 y NC-1.⁹⁹

En la Figura 3.21b en los espectros de emisión de los nanocompuestos excitados con 460 nm se observaron que los iones de cerio dominaban principalmente los espectros de emisión

y solo se pudieron observar grandes jorobas relacionadas con las transiciones de emisión de iones de samario más intensas. Nuevamente, el nanocompuesto NC-1.0 es la muestra con las bandas de emisión de iones de samario más intensas. En general, la banda ancha de emisión de Ce^{3+} de las muestras NC-0.3, NC-1.0, NC-3.0 y NC-5.0 conserva una forma muy similar en comparación con la muestra con el vidrio TGZ-YAG sin Sm^{3+} .

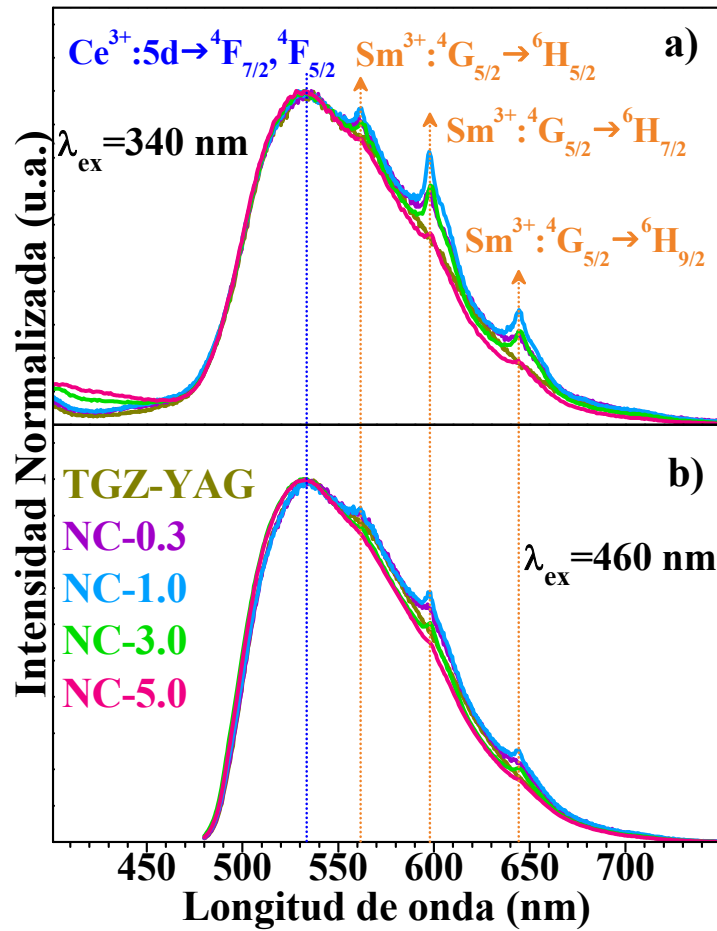


Figura 3.21. Espectros de emisión de los nanocompuestos con diferentes concentraciones de Sm^{3+} de los vidrios TGZ excitados con una longitud de onda de a) 340 nm y b) 460 nm.

Además, los espectros de emisión de los nanocompuestos se adquirieron monitoreando la transición del Sm^{3+} : $6H_{5/2} \rightarrow 6P_{3/2}$ a 403 nm y se muestran en la Figura 3.22. Cuatro bandas de emisión a 562, 598, 645 y 705 nm fueron observadas y atribuidas a las transiciones de los iones Sm^{3+} $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$, $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$, $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{9/2}$ y $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{11/2}$, respectivamente. A modo de comparación, se incluyó el espectro de emisión del vidrio TGZ: xSm . La intensidad de las

bandas correspondientes a las transiciones ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ y ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ son similares y solamente es visible un ligero aumento en la intensidad del hombro de ambas bandas. La banda centrada en 645 nm con transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ aparece ligeramente más intensa para los NC-1.0 y NC-5.0. Por otra parte, la intensidad de la banda de emisión de la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ es similar para todos los nanocompuestos, menos intensa para el vidrio dopado con samario. Por otro lado, en la región de 470 nm a 550 nm, se identifica una banda muy ancha para los nanocompuestos, la cual está relacionada con la emisión de los iones Ce^{3+} debido a que, a 403 nm, los iones alcanzaron a excitarse y quizás hay una transferencia de energía entre los iones de samario y cerio.

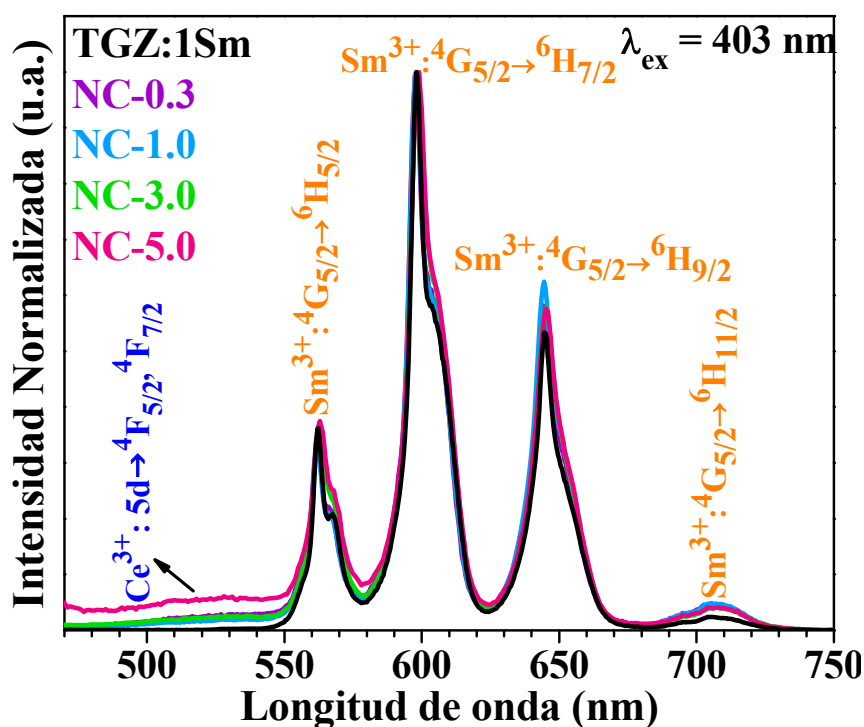


Figura 3.22. Espectros de emisión del vidrio TGZ dopado con 1% en mol de Sm^{3+} y los nanocompuestos excitados con una longitud de onda de 403 nm.

Los espectros de excitación de los nanocompuestos monitoreados a 540 nm y 598 nm, respectivamente, se muestran en la Figura 3.23a-b. Los espectros de excitación en la Figura 3.23a muestran dos bandas centradas en 340 nm y 460 nm características de las transiciones de iones Ce^{3+} desde el nivel 5d más bajo a ${}^4F_{5/2}$ y ${}^4F_{7/2}$. Por otro lado, la banda de excitación

de 460 nm disminuyo en intensidad para todas los nanocompósitos, debido a que los iones de samario logran absorber parte de la luz azul. La intensidad de la banda de 340 nm es menos intensa para las muestras NC-0, NC-0.3 y NC-1.0 en comparación con la banda de las nanopartículas de YAG, debido a que los iones de samario se encuentran en menor cantidad y son ellos los que absorben también en longitudes de onda del ultravioleta. Sin embargo, la intensidad del NC-5.0 en 340 nm aumento debido a que ese nanocompósito al tener mayor cantidad de iones de samario absorbe más luz ultravioleta lo cual ayuda a incrementar l banda de absorción en esa región. Estos cambios también pueden estar relacionados con posibles cambios en la estructura local de los iones Ce^{3+} probablemente por la alta presión aplicada durante el proceso de fabricación de los nanocompósitos.⁹⁹

Los espectros de excitación monitoreados para la emisión de los iones de Sm^{3+} en 598 nm son mostrados en la Figura 3.23b. Se observaron varias bandas de absorción debido a la transición del estado fundamental $^6H_{5/2}$ del Sm^{3+} a los siguientes niveles excitados: $^4D_{7/2}$, $^4D_{3/2}$, $^6P_{7/2}$, $^4L_{15/2}$, $^6P_{3/2}$, $^4M_{19/2}$, $^4M_{17/2}$, $^4F_{5/2}$, $^6I_{13/2}$, $^4M_{15/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$ y $^4(G)_{7/2}$ ubicados en 345, 362, 377, 391, 404, 418, 422, 439, 450, 463 , 468, 474, 480 y 501 nm, respectivamente.

Las bandas de excitación del Sm^{3+} aparecen superpuestas con las dos bandas principales de los iones de Ce^{3+} . Mientras, la transición $^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{7/2}$ del Sm^{3+} se superpone con la banda del cerio Ce^{3+} : $^2F_{5/2} \rightarrow d_2$ y en longitudes de onda más altas las transiciones del Sm^{3+} localizadas en el rango de 400 nm a 510 nm se superponen en la banda de transición de excitación del Ce^{3+} : $^2F_{5/2} \rightarrow d_1$. Además, hay una pequeña banda visible en 318 nm en los NC-3.0 y NC-5.0, pero para los NC-0.3 y NC-1.0 esa banda es menos intensa. El origen de esta banda aún no está claro. El autor *Phododerecki et al.*⁹⁹ lo relacionó con diferentes reglas de selección de transiciones ópticas Ce^{3+} que podrían surgir de cambios estructurales localizados.

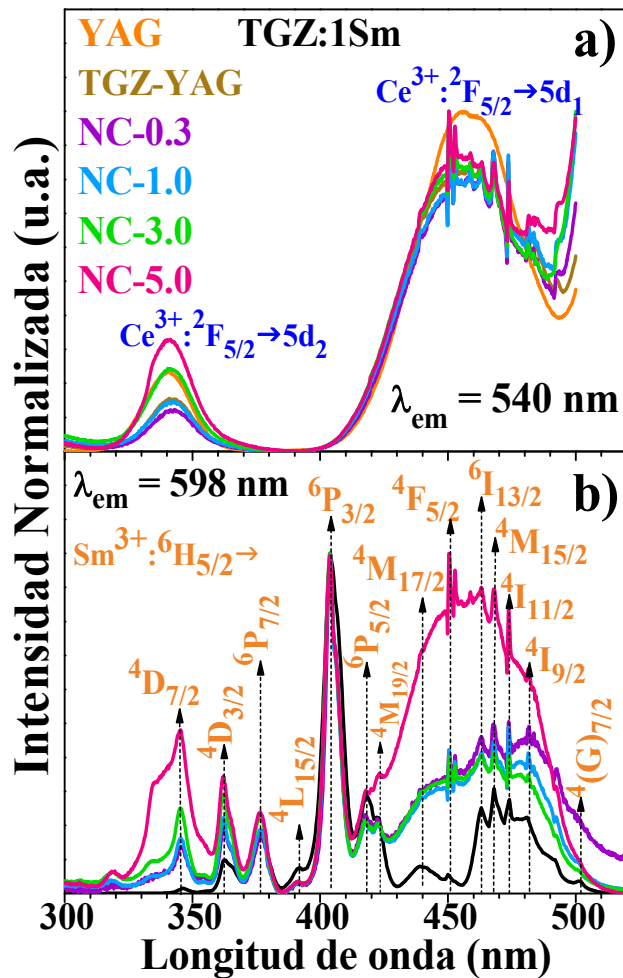


Figura 3.23. Espectros de excitación de las nanopartículas de YAG y nanocompuestos TGZ:xSm-YAG monitoreados a a) $\lambda_{em} = 540$ nm y b) $\lambda_{em} = 598$ nm, respectivamente.

A partir de los espectros excitación de la Figura 3.23b, se puede inferir que la excitación directa de los iones de Sm^{3+} es menos probable que los iones de Ce^{3+} bajo una luz de excitación de 340 nm. Para analizar más esto, en la Figura 3.24 a, se presenta el diagrama de nivel de energía de los iones de Ce^{3+} en el huésped YAG y los iones de Sm^{3+} en el vidrio TGZ, esquematizando un posible proceso de transferencia de energía de $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$. Por lo general, el Ce^{3+} en el huésped granate de itrio aluminio se excita con una luz de 460 nm que corresponde a $4f^n$ a las transiciones de nivel 5d de energía más baja y luego decae radiativamente a $4F_{5/2}$ y $4F_{7/2}$.

Cuando se excita un nivel 5d con mayor energía, por ejemplo, bajo una excitación de 340 nm, decaerá desde el nivel de energía 5d más bajo a los estados fundamentales 4fⁿ.⁹⁸ *H. Wei et al.*⁵⁹ propuso que, bajo una excitación de 460 nm, se produce un proceso de transferencia de energía desde el nivel de energía más bajo 5d del Ce³⁺ hasta el nivel de energía del Sm³⁺: ⁴G_{5/2}, representado en la ruta a) en la Figura 3.24a. *H. Ali et al.*⁶¹ encontró que la transferencia de energía entre los iones de cerio y los iones de samario en el YAG:Ce, Sm depende de las longitudes de onda de excitación; los autores no propusieron una vía para el proceso de transferencia de energía, *T. Hong et al.*⁸⁶ mencionan para los vidrios de telurito dopado con Ce/Tb/Sm, que el nivel del Sm³⁺:⁴F_{9/2} está cerca en energía al estado 5d excitado más bajo de Ce³⁺ y la transferencia de energía no radiativa podría ocurrir a través de este proceso.

Sin embargo, en todos los casos mencionados, tanto el Ce como el Sm están en la misma matriz anfitriona y los iones están lo suficientemente cerca como para favorecer el proceso de transferencia de energía no radiativa. En el caso de los nanocompuestos TGZ:xSm-YAG:Ce, los iones de Ce³⁺ están en el fósforo granate y el Sm³⁺ dentro de la red de vidrio TGZ, es menos probable que los iones interactúen ya que están completamente separados en dos matrices anfitrionas diferentes. Entonces, bajo una excitación de 340 nm, puede ocurrir una transferencia radiativa. Esto se representa en la ruta b) en la Figura 3.24a y con la superposición de los espectros de excitación Sm³⁺ y los espectros de emisión de iones Ce³⁺ adquiridos con una excitación de 340 nm en la Figura 3.24b. Puede verse que, en el rango de 410 nm a 510 nm, algunas transiciones de absorción de samario se superponen con la banda de emisión ancha de cerio.

Un fenómeno similar puede ocurrir cuando la emisión del nanocompuesto se adquiere con una excitación de 460 nm, los iones de Sm³⁺ pueden absorberse en esta región. Sin embargo, la absorción de iones de Ce³⁺ superaría la absorción de samario, como se puede ver en los espectros excitación en la Figura 3.23a-b. No obstante, la difusión entre las nanopartículas de fósforo y las partículas de vidrio TGZ:xSm podría ocurrir después del recocido térmico. En este caso, habrá una zona de reacción alrededor de las nanopartículas en la que el Ce³⁺ y el Sm³⁺ pueden estar lo suficientemente cerca para que se produzca una transferencia de energía no radiativa. Aunque, la absorción de la emisión de iones de cerio por Sm³⁺ en el vidrio es más probable según los presentes resultados.

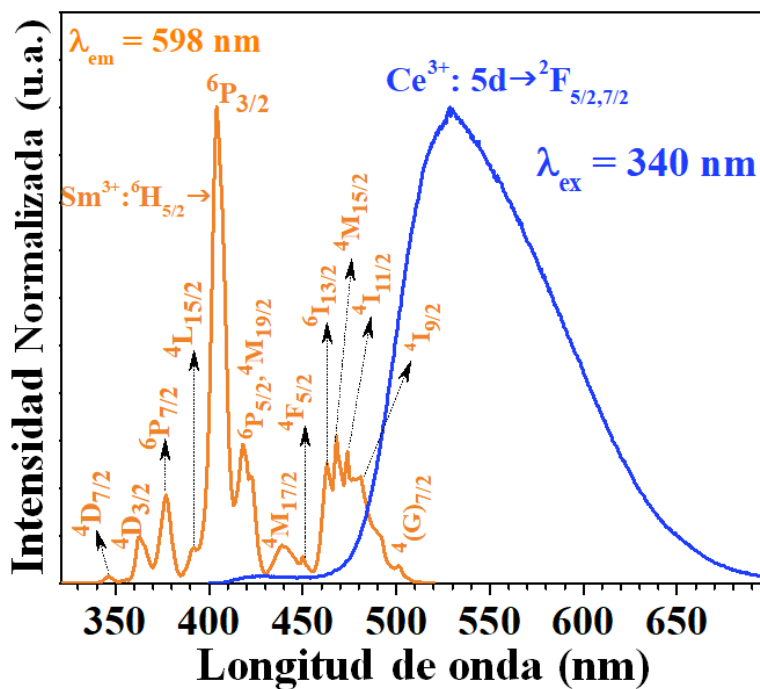
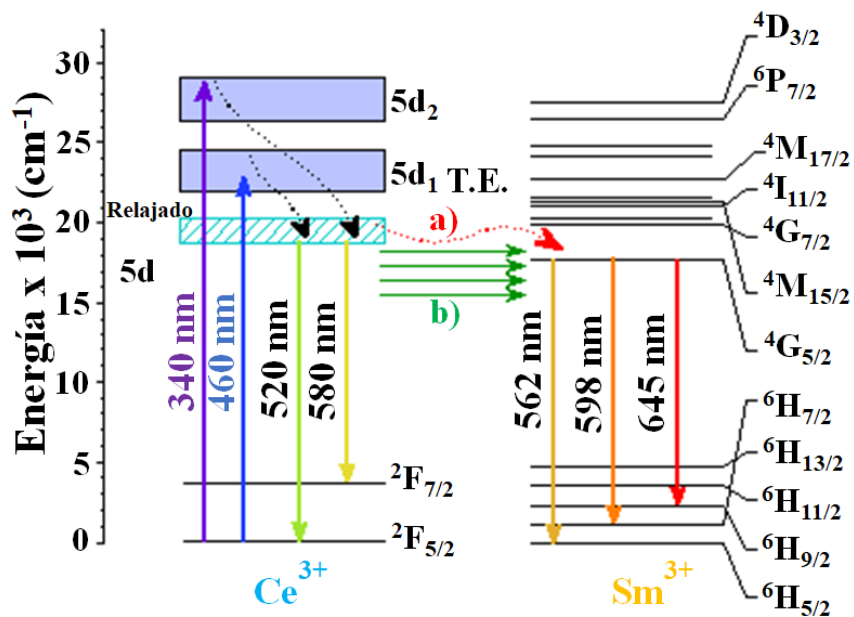


Figura 3.24. Diagrama esquemático del nivel de energía de los iones de Ce^{3+} y Sm^{3+} en los nanocompuestos que muestra la posible transferencia de energía del $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ y la superposición de los espectros de excitación Sm^{3+} que monitorean la emisión de 598 nm y los espectros de emisión del Ce^{3+} bajo una excitación de 340 nm.

3.3.3. Cromaticidad.

Las coordenadas cromáticas de la emisión global de todas las muestras se estimaron y se muestran en el diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 en la Figura 3.25. La Tabla 3.9 enumera los valores de las coordenadas cromáticas obtenidas de las longitudes de onda de excitación de 340, 403 y 460 nm junto con los valores de la temperatura de color correlacionada (CCT).

En la Figura 3.25, las nanopartículas de YAG muestran la tonalidad de emisión verde amarillenta típica debido a los niveles de transición energética de los iones de Ce^{3+} desde el estado $5d$ más bajo a los estados fundamentales $^4\text{F}_{5/2}$ y $^4\text{F}_{7/2}$. La tonalidad de emisión global de los nanocompuestos bajo una longitud de onda de excitación de 340 nm también se encuentra en la región verde-amarillenta pero ligeramente desplazada de la emisión de nanopartículas YAG debido a que los iones de samario absorben parte de la energía en esta longitud de onda de excitación.

La tonalidad de emisión global de las muestras para una longitud de onda de excitación a 460 nm se encuentra en la región verde para nanopartículas YAG y nanocompuestos. Sin embargo, los nanocompuestos muestran un ligero cambio hacia la región amarilla debido a la contribución de la emisión naranja dada por los iones de samario. Además, bajo una longitud de onda de excitación de 403 nm, la tonalidad de emisión global de los nanocompuestos se encuentra en la región naranja-rojiza relacionada con los niveles de transición de energía de los iones de Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ y $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$). Se observa un ligero cambio hacia la región amarilla para los nanocompuestos a medida que aumentan las concentraciones de iones de samario. Esto se puede explicar en términos de los espectros de emisión en la Figura 3.23, donde se observa una banda de emisión débil de los iones de Ce^{3+} .

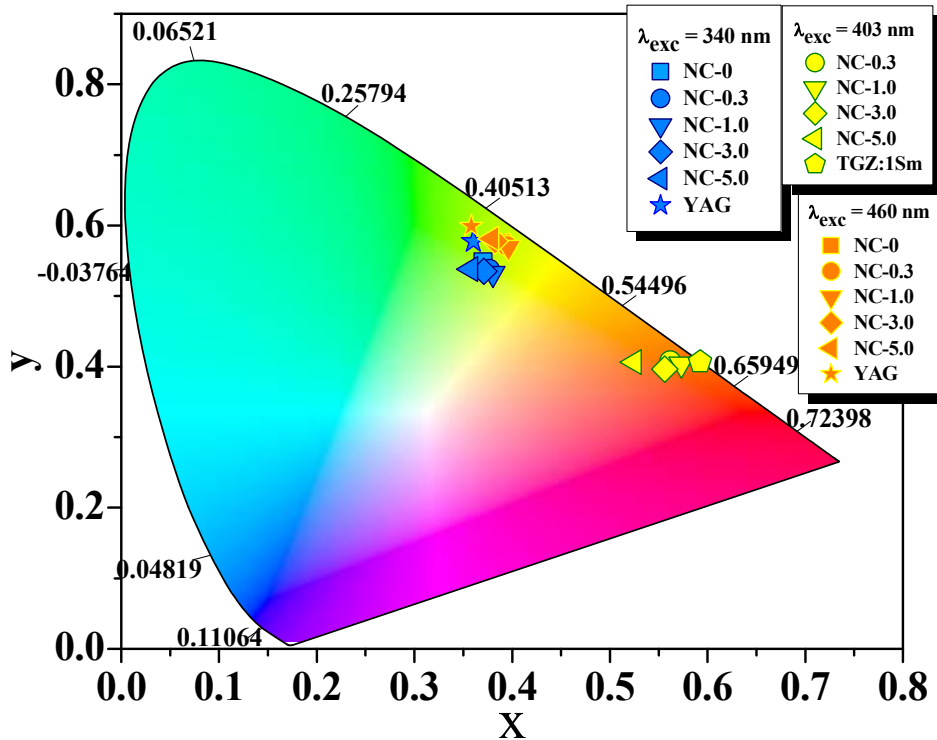


Figura 3.25. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompuestos excitados con una longitud de onda de 340, 403 y 460 nm, respectivamente.

Tabla 3.9. Coordenadas de cromaticidad y temperatura de color de las nanopartículas de YAG y nanocompuestos excitados con longitudes de onda de 340, 403 y 460 nm.

Muestras	340 nm		CCT(K)	403 nm		CCT(K)
	x	y		x	y	
NC-0	0.3702	0.5486	4,834	-	-	-
NC-0.3	0.3768	0.5371	4,700	0.5620	0.4075	1,787
NC-1.0	0.3803	0.5321	4,629	0.5734	0.4037	1,741
NC-3.0	0.3712	0.5352	4,791	0.5562	0.3964	1,767
NC-5.0	0.3574	0.5378	5,039	0.5248	0.4061	1,978
TGZ:1Sm	-	-	-	0.5924	0.4066	1,717
YAG	0.3603	0.5774	5,040	-	-	-
	460 nm					
NC-0	0.3899	0.5755	4,576			
NC-0.3	0.3949	0.5709	4,491			
NC-1.0	0.3964	0.5689	4,463			
NC-3.0	0.3824	0.5778	4,692			
NC-5.0	0.3793	0.5814	4,746			
TGZ:1Sm	-	-	-			
YAG	0.3583	0.5990	5,094			

3.4. Recubrimientos TGZ:xSm-YAG.

Para analizar la posible aplicación de los nanocompuestos para usarse en dispositivos ópticos, se realizó un recubrimiento sobre sustratos de portaobjetos de vidrio soda-cálcico para después ser acoplado con un UV-LED y LED azul. Los espectros de emisión de los recubrimientos de nanocompuesto se presentan en la Figura 3.30.

3.4.1 Fotoluminiscencia.

En la Figura 3.26a se observan dos bandas de emisión prominentes, una banda de emisión estrecha centrada alrededor de 370 nm pertenece a la luz del LED ultravioleta transmitida y una banda más ancha de 470 nm a 750 nm centrada en 550 nm originada por transiciones de Ce^{3+} desde el estado excitado más bajo 5d a los niveles $^2\text{F}_{5/2}$ y $^2\text{F}_{7/2}$. Cuatro bandas se superponen con las bandas de emisión de iones de cerio, que son transiciones de energía del Sm^{3+} de diferentes niveles excitados $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ en 559, 598, 642 y 705 nm, respectivamente. Así mismo, se observa que la intensidad de las bandas de samario disminuye a medida que aumenta la concentración de iones de Sm^{3+} , siendo NC-1.0, el de emisión más intensa. Es probable que para contenidos superiores al 1.0% en moles de samario en el vidrio TGZ, se produzca una atenuación por concentración debido a la transferencia de energía entre los iones de samario.⁸⁸

En la Figura 3.26b, se observan dos bandas de emisión intensa, una banda de emisión estrecha centrada alrededor de 450 nm pertenece a la luz del LED azul transmitida. La segunda banda más amplia en el rango de 470 a 750 nm está centrada en 550 nm y se originó a partir de las transiciones del Ce^{3+} desde el nivel de excitación 5d más bajo a los estados fundamentales $^2\text{F}_{5/2,7/2}$. La intensidad de la banda de emisión de color verde amarillento disminuye a medida que aumenta la concentración de samario. Puede estar relacionado con el proceso de transferencia radiativa como se explicó en la sección anterior, junto con la atenuación por la concentración de Sm^{3+} .

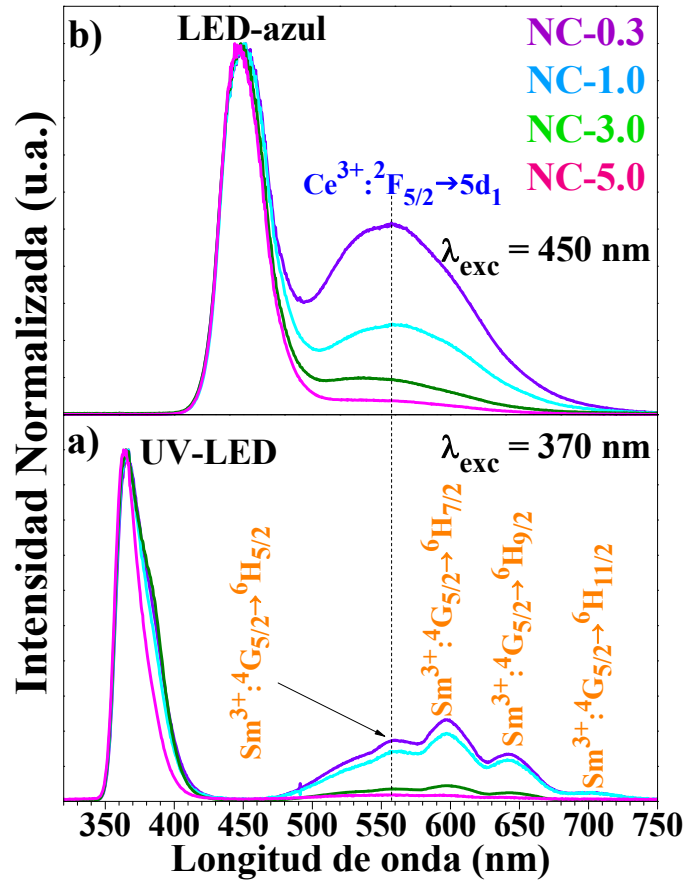


Figura 3.26. Espectros de emisión de los recubrimientos TGZ:xSm-YAG con una excitación de a) 370 nm, b) de 450 nm.

3.4.2. Colorimetría.

Las coordenadas cromáticas de la emisión global de los recubrimientos TGZ:xSm-YAG se estimaron y se muestran en el diagrama de cromaticidad en la Figura 3.27. La Tabla 3.10 enumera los valores de las coordenadas cromáticas y la temperatura de color obtenidas excitado con un UV-LED de 370 nm y un LED azul de 450 nm, respectivamente.

La Figura 3.27 se observa que las emisiones de los recubrimientos están en la región naranja-amarilla debido a la absorción de la luz ultravioleta del LED por parte de los iones de Sm^{3+} y también emisiones en la región verde-amarillenta ya que los iones de Ce^{3+} absorben la luz azul del LED. En ambos casos, las emisiones sufren un desplazamiento hacia las regiones amarilla tanto para los recubrimientos bajo la excitación con el UV-LED de 370 nm y para los excitados con el LED azul de 450 nm. Sin embargo, el nanocompuesto RNC-

0.3 y el RNC-5.0 sufren un cambio considerable en sus emisiones, tal vez por la forma en que el vidrio Corning fue recubierto, ya que en algunas áreas el recubrimiento era más grueso que otras, permitiendo que pase más luz en ciertas áreas de los nanocompuestos. Además, por la luz dispersada en el vidrio para longitudes de onda de luz azul y absorbida para longitudes de onda de luz ultravioleta.

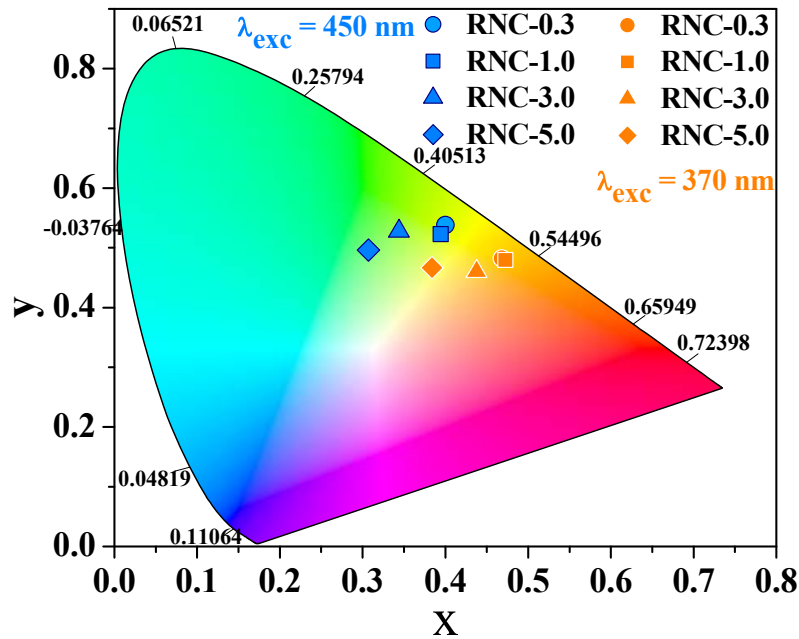


Figura 3.27. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los nanocompuestos excitados con un UV-LED y LED azul, respectivamente.

Tabla 3.10. Coordenadas de cromaticidad y las temperaturas de los recubrimientos de nanocompuestos TGZ:xSm-YAG excitados con un UV-LED y LED azul.

Muestras	UV-LED (370 nm)			LED-azul (450 nm)		
	x	y	CCT (K)	x	y	CCT (K)
RNC-0.3	0.4684	0.4821	3,078	0.4001	0.5378	4,320
RNC-1.0	0.4726	0.4795	3,009	0.3945	0.5230	4,367
RNC-3.0	0.4379	0.4605	3,382	0.3439	0.5277	5,281
RNC-5.0	0.3839	0.4669	4,369	0.3071	0.4960	6,089

3.5. Nanocompuestos de TGZ:xEu-YAG y TGM:xEu-YAG.

En este apartado se muestran los resultados estructurales y las propiedades luminiscentes para los vidrios con el sistema TGZ y TGM dopados con iones de europio, y los nanocompuestos TGZ-YAG, TGZ:xEu-YAG (NCE-1) y TGM-YAG.

3.5.1. Caracterización estructural.

Difracción de rayos X.

Para observar si las nanopartículas de YAG se embebieron correctamente en los vidrios de TGZ y TGM, se realizó un análisis de DRX a los vidrios dopados con europio y a los nanocompuestos. En las Figuras 3.28a y 3.28b se observan los patrones de difracción en donde ambas figuras muestran una banda muy ancha desde $2\theta = 15^\circ$ hasta $2\theta = 40^\circ$ que evidencia la naturaleza amorfa de las matrices de vidrios $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ y $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-MgO}$, respectivamente. En las bandas se observó un pico centrado en $2\theta = 33.43^\circ$ el cual correspondería al plano de difracción más intensos de la estructura cubica del granate de itrio aluminio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) según la carta cristalográfica ICSD 01-072-1853. Sin embargo, en los vidrios dopados con europio que no poseen nanopartículas de YAG se observa un pico muy cercano a los $2\theta = 33.43^\circ$, debido a una fase $\gamma\text{-TeO}_2$.¹⁰⁰ Dicha fase pudo haberse formado debido a la presión ejercida a al momento de pulverizar los vidrios en el mortero de ágata.

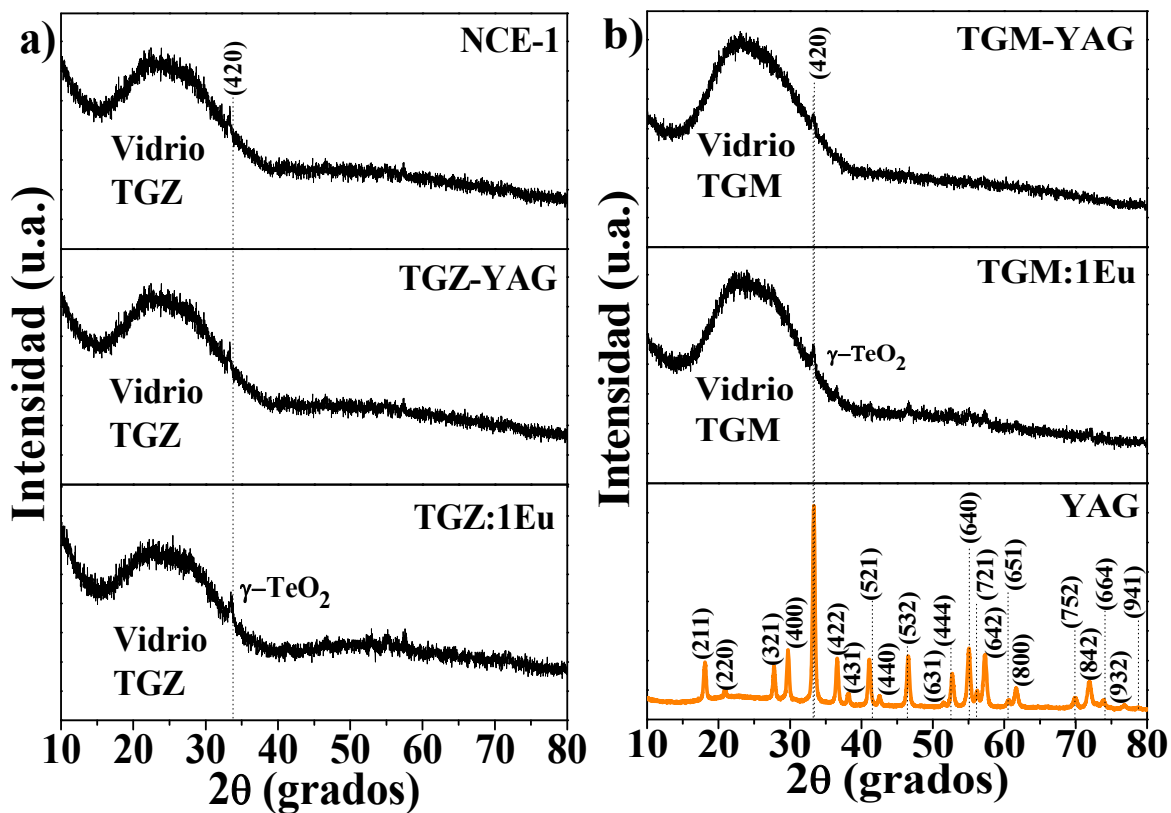


Figura 3.28. Patrones de difracción a) del vidrio TGZ:1Eu, los nanocompuestos TGZ-YAG y NCE-1, b) las nanopartículas de YAG, el vidrio TGM:1Eu y el nanocompuesto TGM-YAG.

3.5.2. Fotoluminiscencia.

Se adquirieron los espectros de excitación de los vidrios de TGZ:xEu y TGM:xEu, y de los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1, monitoreando la emisión de los iones de europio en la longitud de onda de 613 nm. En la Figura 3.29 se observan los espectros de excitación los cuales consisten en varias bandas intensas centradas en 362, 376, 383, 394, 414, 464 y 480 nm relacionadas con las transiciones del Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_{2,3}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_8$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, respectivamente. Sin embargo, se observa como la banda de excitación en 464 nm de los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 se ensancha demasiado en comparación de la de los vidrios TGZ y TGM dopados con europio, esto se debe a la

absorción de la transición $4f \rightarrow 5d$ de los iones $Ce^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^5D_2$ alrededor de los 460 nm. Además, se observa como las bandas de absorción en longitudes de onda más bajas en los sistemas vítreos de TGZ son más intensas en comparación de las longitudes de onda más altas, en donde las bandas de absorción son más intensas en los sistemas vítreos de TGM, esto se debe a que las matrices de TGZ están compuestas en parte con óxido de zinc (ZnO) el cual tiene absorción alrededor de los 400 nm favoreciendo la reabsorción de energía por parte de la matriz e incrementando la intensidad en la absorción en 394 nm por parte de los iones de Eu^{3+} . Lo que indica que el sistema con vidrio TGZ favorece las absorciones en longitudes de onda del ultravioleta y el del sistema con vidrio TGM en longitudes de onda del azul.

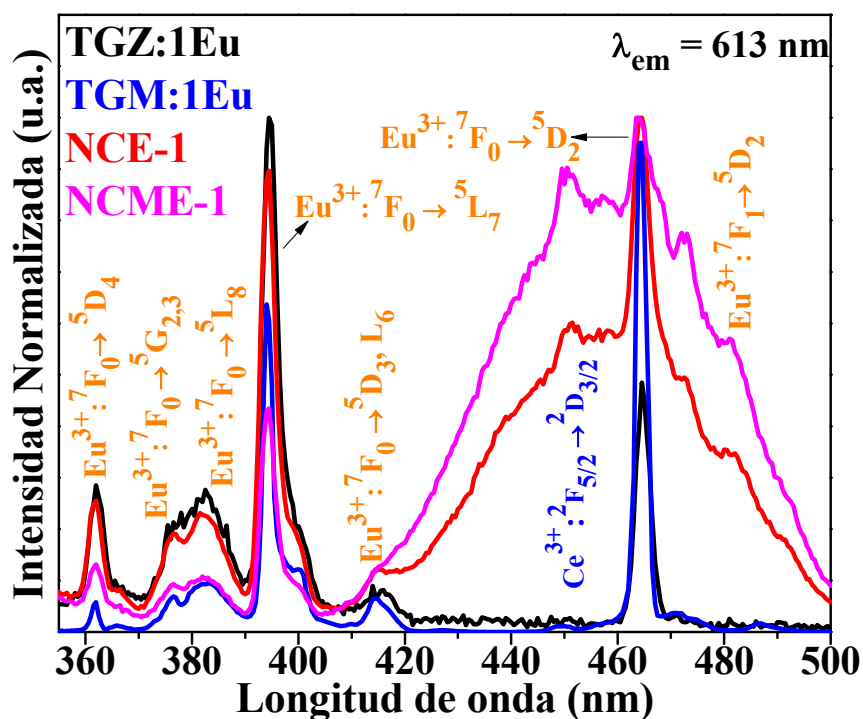


Figura 3.29. Espectros de excitación de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:Eu, y los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 monitoreados a una longitud de onda de 613 nm.

En la Figura 3.30 se muestran los espectros de emisión de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, y de los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 excitados con 394 nm. El espectro muestra varias bandas de emisión ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$ que son transiciones

del Eu^{3+} con su emisión centrada en 510, 536, 555, 578, 594, 613, 654 y 701 nm, respectivamente. Las emisiones más intensas se muestran en las bandas centradas en 594, 613 y 701 nm, en donde se puede observar que en la emisión de 594 nm de los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 son ligeramente más intensos que los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, debido a que la banda de emisión ancha de los iones de cerio contribuye un poco a aumentar la emisión en 594 nm. Además, se observa que en los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 desaparecen tres bandas de emisión que estaban centradas alrededor de los 598 nm en comparación con las de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, esto probablemente debido a la adición del fósforo dentro de la matriz vítrea. Por otro lado, en la banda de emisión centrada en 701 nm se observa un ligero incremento en la intensidad de los nanocompuestos en comparación con los vidrios.

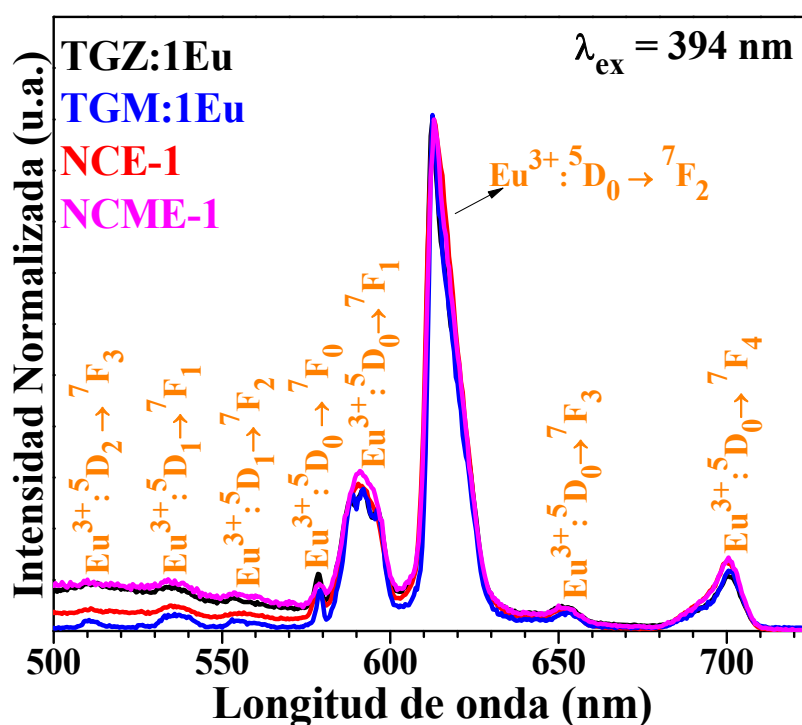


Figura 3.30. Espectros de emisión de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, y los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 excitados con una longitud de onda de 394 nm.

3.5.3. Cromaticidad.

En la Figura 3.31 se observa el diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, y de los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 excitado con una longitud de onda de 394 nm. Las coordenadas de cromaticidad (CCT) y temperaturas de color se calcularon y se muestran en la Tabla 3.11. Las coordenadas cromáticas para los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu muestran que ambas entonaciones de color se encuentran en la región rojo-naranja debido a las emisiones de los iones de europio. Mientras que las coordenadas de cromaticidad para los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 mostraron un desplazamiento debido probablemente a la incorporación de YAG y sus emisiones. Sin embargo, el nanocompuesto NCME-1 sufrió un mayor desplazamiento hacia la región azul debido a que la matriz TGM tiene mayor absorción en las regiones de luz azul.

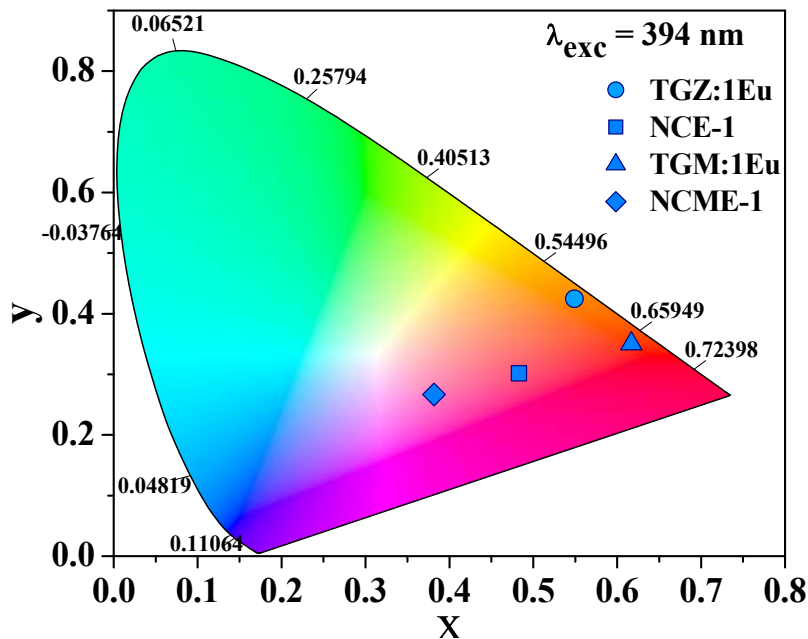


Figura 3.31. Diagrama de cromaticidad XYZ CIE 1931 de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, y de los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 excitados con un UV-LED.

Tabla 3.11. Coordenadas de cromaticidad y temperaturas de color de los vidrios TGZ:1Eu y TGM:1Eu, y de los nanocompósitos NCE-1 y NCME-1 excitados con un UV-LED.

Muestras	UV-LED (394 nm)		
	x	y	CCT (K)
TGZ:1Eu	0.5492	0.4244	1926
NCE-1	0.4830	0.3016	1724
TGM:1Eu	0.6169	0.3503	2165
NCME-1	0.3818	0.2668	2558

Capítulo 4. Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo muestran que las nanopartículas de YAG sintetizadas mediante el método de sol-gel hidrotérmico exhiben una buena homogeneidad con tamaños alrededor de 100 nm y no se encuentran otras fases en las nanopartículas, como son el YAM o YAP en las nanopartículas.

Por otra parte, se confirmó la viabilidad de utilizar un vidrio comercial reciclado de soda-cálcico como frita de vidrio para fabricar nanocompuestos con posibles aplicaciones de LEDs de luz blanca. Además, fue posible ajustar la tonalidad de emisión global del dispositivo de nanocompuesto/LED variando el contenido de fósforo YAG y la temperatura de sinterización, cuando los nanocompuestos son excitados con un LED azul. La caracterización por fotoluminiscencia evidenció que las series de nanocompuestos sinterizadas a 900°C mostraron una intensa emisión por parte de los iones de Ce^{3+} incluso con contenidos más bajos de nanopartículas de fósforo $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$. Si bien es necesario realizar un análisis más profundo de las propiedades fotoluminiscentes y electroluminiscentes de los nanocompuestos de vidrio silicato reciclado y el fósforo YAG, y optimizar el proceso de fabricación de los nanocompuestos, los resultados obtenidos abren la oportunidad de reciclar el vidrio transparente de los envases comerciales y utilizarlos como un producto ecológico de bajo costo, recurso amigable y altamente disponible como encapsulante de fósforos.

Por otro lado, los resultados obtenidos para los nanocompuestos fabricados con vidrio a base de telurio dopados con tierras raras demostraron la viabilidad de utilizar estos sistemas como matrices para con fósforos, tales como el YAG, y obtener emisiones de luz cálida ajustando tanto las concentraciones de iones de tierras raras como la de los fósforos.

Los resultados morfológicos y estructurales de los nanocompuestos fabricados con los vidrios con sistemas $80\text{TeO}_2.10\text{GeO}_2.10.\text{ZnO}:x\text{Sm}^{3+}$ ($\text{TGZ}:x\text{Sm}$) y nanopartículas de YAG, mostraron que las nanopartículas de YAG se incorporaron con éxito en los vidrios con el sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}:x\text{Sm}^{3+}$. Sin embargo, la espectroscopia Raman reveló fases de $\beta\text{-Te}$ y $\gamma\text{-Te}$ metálicos, y se infiere que fue por prensado para fabricar los nanocompuestos y el procesamiento térmico indujeron algunos de los cambios estructurales en el vidrio. Mientras

que, los resultados de luminiscencia mostraron que los nanocompuestos fabricados con el vidrio a base de telurio dopados con iones de samario presentaron un color de emisión global hacia regiones de luz cálida en función de la concentración de iones de samario en la matriz. También, estos mismos nanocompuestos al ser excitados con una longitud de onda de 460 nm presentaron una ligera desviación hacia la región verde-amarillenta en comparación con las nanopartículas de YAG que tienen su mayor emisión en la región verde.

Por otro lado, los resultados de la luminiscencia de los recubrimientos fabricados con los nanocompuestos de vidrio TGZ: x Sm y nanopartículas de YAG sobre un vidrio Corning de soda-cálcico mostraron emisiones de color naranja-amarillento y verde-amarillento, cuando se acoplaron con un UV-LED 370 nm y un LED azul de 450 nm, respectivamente. Los recubrimientos de nanocompuestos presentaron cambios muy interesantes en sus entonaciones de color en varias regiones de luz cálida, tanto en la región verde-amarilla como en la naranja-amarilla. La mayor intensidad de luminiscencia se produjo en el recubrimiento RNC-0.3 con la menor concentración de iones de samario, lo que favorece la idea de poder utilizar los nanocompuestos de vidrio a base de telurio impurificados con samario y nanopartículas de YAG como recubrimientos para posibles aplicaciones o dispositivos ópticos.

De igual forma, los resultados estructurales del vidrio a base de telurio y dopados con europio mostraron una fase γ -TeO₂, que probablemente se debió a la fuerza de molienda excesiva ejercida en los vidrios al momento de pulverizarlo para obtener los polvos. Por otro lado, los resultados de luminiscencia obtenidos para los nanocompuestos TGZ: x Eu³⁺-YAG (NCE-1) y TGM: x Eu³⁺-YAG (NCME-1) mostraron como la banda de excitación en 464 nm sufría un ensanchamiento en comparación de la de los vidrios TGZ y TGM dopados con europio sin nanopartículas de YAG, debido a absorciones en la longitud de 460 nm por parte los iones de cerio.

Además, se observa como las bandas de absorción en longitudes de onda más bajas en los sistemas vítreos de TGZ son más intensas en comparación de las longitudes de onda más altas, en donde las bandas de absorciones son más intensas en los sistemas vítreos de TGM, esto se debe a que las matrices de TGZ están compuestas en parte con óxido de zinc, el cual tiene absorción alrededor de los 400 nm favoreciendo la reabsorción de energía por parte de la matriz. Lo que indica que el sistema con vidrio TGZ favorece más las absorciones en

longitudes de onda del ultravioleta y el del sistema con vidrio TGM en longitudes de onda del azul. Otro resultado de luminiscencia interesantes es que la emisión en 594 nm de los nanocompuestos NCE-1 y NCME-1 es ligeramente más intensa que la de los vidrios TGZ:1Eu³⁺ y TGM:1Eu³⁺, debido a la contribución de la emisión del fósforo YAG. Además, las entonaciones de color de los nanocompuestos sufren desplazamientos hacia la región de luz blanca fría, debido la aportación de la emisión verde por parte los iones de cerio. Este desplazamiento se ve más notorio para el nanocompuesto NCME-1 que es el que posee la matriz de TGM, lo que quiere decir que este sistema vítreo favorece la entonación de color a emisiones de luz blanca fría más que el sistema TGZ.

El proceso de fabricación de los nanocompuestos de vidrio a base de telurio y YAG aún se tiene que optimizar para poder obtener nanocompuestos transparentes. Sin embargo, los resultados obtenidos abren las posibilidades de utilizar estos sistemas vítreos como matrices para distintos iones de tierras raras y fósforos, con futuras aplicaciones ópticas.

Referencias

- [1] Y. Yang *et al.* Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ and Gd^{3+} codoped $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors and their potential applications in warm white light-emitting diodes, *Chem. Phys. Lett.* **685**, 89–94, (2017).
- [2] E. Saavedra *et al.* Sistemas de Iluminación, situación actual y perspectivas, *Revista Científica TECNIA*. **26**, 44, (2017).
- [3] Z. Xia *et al.* Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs, *Prog. Mater.* 2-3, (2016).
- [4] M. Singh *et al.* High light-quality OLEDs with a wet-processed single emissive layer, *Sci. Rep.* **8**, 7133, (2018).
- [5] L. Schöler *et al.* An integrated PLED – A light source for application specific lab-on-microchips (ALM), *Microelectron. Eng.* **86**, 1502-1504, (2009).
- [6] W. Esneider, Fabricación y Caracterización de Diodo Emisor de Luz Blanca Orgánico Basado en Estados Exciplex (Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias), 20, (2016).
- [7] M. Rhaman, Recent Advances of Light Emitting Diode for Solid State Lighting, (2015).
- [8] M. A. Rengifo, Caracterización óptica de Diodos emisores de Luz mediante sus espectros de emisión y patrones de radiación, (2012).
- [9] Y. Peng *et al.* Stable and efficient all-inorganic color converter based on phosphor in tellurite glass for next-generation laser-excited white lighting, *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 5525-5532, (2018).
- [10] C. Leite *et al.* Eu^{3+} complex/polymer films for light-emitting diode applications, *Opt. Mater.* **96**, 109323, (2019).

- [11] Y. Hwa *et al.* Facile fabrication of moisture resistance and thermally stable SrGa₂S₄:Eu²⁺ phosphor-in-glass microcubes for white LED, *Ceram. Int.* **41**, 5200-5204, (2015).
- [12] F. Hongwei *et al.* Synthesis and luminescence properties of KCaPO₄:Eu²⁺,Tb³⁺,Mn²⁺ for white-light-emitting diodes (WLED), *J. Rare Earths.* **33**, 825, (2015).
- [13] H. Zhou *et al.* Effect of annealing in hydrogen atmosphere on the photoluminescence properties of phosphor-in- glass in tellurate glass, *J. Non. Cryst. Solids* **475**, 179–183, (2017).
- [14] Y. Zhang *et al.* Dysprosium doped novel apatite-type white-emitting phosphor Ca₉La(PO₄)₅(GeO₄)F₂ with satisfactory thermal properties for n-UV w-LEDs, *Dye. Pigment.* **139**, 180–186, (2017).
- [15] R. Zhang *et al.* A new-generation color converter for high-power white LED: Transparent Ce³⁺:YAG phosphor-in-glass, *Laser Photonics Rev.* **8**, 158–164, (2014).
- [16] Z. Lin *et al.* A chromaticity-tunable garnet-based phosphor-in-glass color converter applicable in w-LED, *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 1723–1729, (2016).
- [17] H. Zhang *et al.* A novel blue-emitting Ba₅(BO₃)₂(B₂O₅):Ce³⁺ phosphor for application in near-UV white LEDs, *J. Alloys Compd.* **688**, 1225–1232, (2016).
- [18] D. García-Díaz, Estudio de fósforos de iluminación de LED blanco por técnicas de espectroscopia óptica resuelta en tiempo. (Study of white LED phosphors by time-resolved optical spectroscopy). (Universidad de Cantabria, 2015).
- [19] Y. H. Kim *et al.* Facile fabrication of moisture resistance and thermally stable SrGa₂S₄:Eu²⁺ phosphor-in-glass microcubes for white LED, *Ceram. Int.* **41**, 5200–5204, (2015).
- [20] D. Chen *et al.* Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes-A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 859–869, (2015).
- [21] H. Lin *et al.* Phosphor-in-Glass for High-Powered Remote-Type White AC-LED, *Am. Chem. Soc. Appl. Mater. Interfaces.* **6**, 21264–21269, (2014).

- [22] L-Y. Chen *et al.* High-performance glass phosphor for white-light-emitting diodes via reduction of Si-Ce³⁺:YAG inter-diffusion, *Opt. Mater. Express.* **4**, 121-128, (2014).
- [23] J. Lee *et al.* Synthesis and Characterization of YAG:Ce³⁺ Nanophosphor Prepared by Flame Spray Pyrolysis, *ECS Transactions.* **16**, 1-9, (2009).
- [24] A. M. Srivastava *et al.* Phosphor, *Electrochem. Soc. Interface.* 48-51, (2003).
- [25] J. Hernández-Delgado, Optimización de la extracción de fotones en fósforos remotos para luminarias LED de alta potencia (Tesis para obtener grado de Maestro en Ciencias), 18-22.
- [26] E. Poddenezhnyi *et al.* Sol-Gel Synthesis of Doped Vitreous Materials with the Use of Modified Aerosols, *Glass Phys. Chem.* **29**, 471-475, (2003).
- [27] M. Shvaleva *et al.* Ce³⁺:YAG Doped Glass-Ceramics for White Light-Emitting Diode, *Opt. Rev.* **21**, 683–686, (2014).
- [28] Z. Wang *et al.* Luminescence and energy transfer of Ce³⁺-Eu²⁺ in BaMg₂(PO₄)₂, *J. Alloys Compd.* **589**, 549-552, (2014).
- [29] G. Lakshminarayana *et al.* Whitelight emission from Tm³⁺/Dy³⁺ co-doped oxyfluoride germanate glasses under UV light excitation, *J. Solid State Chem.* **182**, 669-676, (2009).
- [30] Q. Ren *et al.* Tb³⁺/Eu³⁺/Tm³⁺ co-doped single-phase phosphors emitting close to standard white light, *Opt. Laser. Technol.* **136**, 106774, (2021).
- [31] Z. Xia *et al.* Preparation and luminescence properties of Ce³⁺ and Ce³⁺/Tb³⁺-activated Y₄Si₂O₇N₂ phosphors, *R. Soc. Chem.* **42**, 12989-12997, (2013).
- [32] D. Han *et al.* A promising approach for in-situ growth of phosphor-free white InGaN/GaN multiple quantum wells with V-pits, *J. Lumin.* **227**, 117520, (2020).
- [33] I. Sohn *et al.* Stacked Quantum Dot Embedded Silica Film on a Phosphor Plate for Superior Performance of White Light-Emitting Diodes, *Am. Chem. Soc. Appl. Mater. Interfaces.* **6**, 5744-5748, (2014).

- [34] J. Qiao *et al.* Preparation, photoluminescence and thermally stable luminescence of high brightness red $\text{LiY}_5\text{P}_2\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for white LEDs, *J. Alloys Compd.* **686**, 601–607 (2016).
- [35] X. Zhang *et al.* Facile Preparation and Ultrastable Performance of Single-Component White-Light-Emitting Phosphor-in-Glass used for High-Power Warm White LEDs, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **7**, 28122–28127 (2015).
- [36] S. Zhang *et al.* An efficient, broad-band red-emitting $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for blue-converted white LEDs, *J. Alloys Compd.* **693**, 315-325, (2017).
- [37] R-J. Xie *et al.* Rare-earth activated nitride phosphors: Synthesis, luminescence and applications. *J. Mater.* **3**, 3777–3793 (2010).
- [38] W-S. Song *et al.* Yellow-emitting phosphor of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ for application to white light-emitting diodes, *Mater. Chem. Phys.* **117**,500-503, (2009).
- [39] X. Zhang *et al.* High efficiency and broadband blue-emitting $\text{NaCaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for NUV light-emitting diodes, *J. Lumin.* **149**, 69-74, (2014).
- [40] M. Xin *et al.* Single-Composition White-Emitting $\text{NaSrBO}_3:\text{Ce}^{3+}$, Sm^{3+} , Tb^{3+} Phosphors for NUV Light-Emitting Diodes, *J. Mater. Chem. C.* **3**, 7286-7293, (2015).
- [41] S. Ye *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties, *Mater. Sci. Eng. R.* **71**, 1-34, (2010).
- [42] R. Huang *et al.* Preparation and Characterization of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ Phosphors by Sol-solvothermal Process. *IPCBE.* **28**, 85-89, (2012).
- [43] A. Leleckaite *et al.* Sol-Gel Preparation and Characterization of Codoped Yttrium Aluminum Garnet Powders. *J. Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 2987-2993, (2005).
- [44] X. He. *et al.* Effects of local structure of Ce^{3+} ions on luminescent properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ nanoparticles, *Sci Reports.* **6**, 1-11, (2016).
- [45] T. Hussain *et al.* Enable Low-Amount $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ to Convert into White Light with Plasmonic Au Nanoparticles, *RSC.* **7**, 10350-10356, (2015).

- [46] J. Zhou *et al.* Luminescence color tuning of Ce³⁺, Tb³⁺ and Eu³⁺ codoped and tri-doped BaY₂Si₃O₁₀ phosphors via energy transfer, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7552–7560 (2015).
- [47] J. Qiao *et al.* Photoluminescence and charge compensation effects in Lu₃Mg_yAl_{5-x-y}Si_xO₁₂:Ce³⁺ phosphors for white LEDs, *J. Alloys Compd.* **695**, 567-573, (2017).
- [48] R. Marin *et al.* Photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺, Pr³⁺ phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs, *J Nanopart. Res.* **14**, 886-886, (2012).
- [49] G. Xia *et al.* Structural and optical properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by sol–gel combustion method, *J. Cryst. Growth.* **275**, 357-362, (2005).
- [50] Z. Song *et al.* Correlation between the energy level structure of cerium-doped yttrium aluminum garnet and luminescent behavior at varying temperatures, *Mater. Res. Express.* **3**, 055501, (2016).
- [51] Y. Xing-huang *et al.* Preparation of YAG:Ce³⁺ phosphor by sol-gel low temperature combustion method and its luminescent properties, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* **18**, 648-653, (2008).
- [52] R. Kasuy *et al.* Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce³⁺ nanophosphors, *J. Alloys Compd.* **408**, 820-823, (2006).
- [53] H. Yang *et al.* Characterization and Luminescence Properties of YAG:Ce³⁺ Phosphors by Molten Salt Synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 49-51, (2012).
- [54] M. Ramírez *et al.* Estado del arte del proceso sol-gel en México, *Ciencia ergo-sum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva.* **17**, 183-188, (2010).
- [55] L. Palacio, Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, **32**, 51-61, (2004).
- [56] H. Higuera *et al.* Estudio de propiedades luminiscentes de películas de SiO₂ con nanocristales de silicio embebidos mediante la técnica de Sol-Gel, Universidad de Sonora, (2015).

- [57] G. Huang *et al.* Chapter 3 - Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis, *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications*, **3**, 89-109, (2019).
- [58] O. Schäf *et al.* Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials, *Nanostructured Materials. Electronic Materials: Science and Technology*. **8**, 23-41, (2004).
- [59] H. Wei *et al.* Spectral Characteristics of Ce, Sm Codoped YAG Luminescent Materials for White-LED, *J. Chinese Ceram. Soc.* **39**, 1344-1348, (2011).
- [60] S. Haiying *et al.* Synthesis and characterization of nano-sized YAG:Ce, Sm spherical phosphors, *J. Rare Earths*. **31**, 231-234, (2013).
- [61] H. Ali *et al.* Energy transfer between Ce and Sm co-doped YAG nanocrystals for white light emitting devices, *Results Phys.* **12**, 1777-1782, (2019).
- [62] H. Dejian *et al.* Structure and luminescence properties of Sm³⁺ doped Y₂MoO₆ phosphor under near ultraviolet light excitation, *J. Rare Earths*. **35**, 335-340, (2017).
- [63] T. Kavetsky *et al.* Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications, **1**, 34-39, (2016).
- [64] J. Choi *et al.* The glass transition and thermoelastic behavior of epoxy-based nanocomposites: A molecular dynamics study, *Polymer*. **52**, 5197-5203, (2011).
- [65] L. Wang *et al.* A high quenching content red-emitting phosphor based on double perovskite host BaLaMgSbO₆ for white LEDs, *J. Alloys Compd.* **696**, 443-449, (2017).
- [66] A. Wajda *et al.* Structure and microstructure of the glasses from NaCaPO₄-SiO₂ and NaCaPO₄SiO₂-AlPO₄ systems, *J. Mol. Struct.* **1126**, 47-62, (2016).
- [67] A. Chatterjee *et al.* Glass-metal nanocomposite synthesis by metal organic route, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 1386-1392, (1989).
- [68] Y. Kim *et al.* Effect of transmittance on luminescence properties of phosphor-in-glass for LED packaging, *Opt. Express*, **23**, A43–A50 (2015).

- [69] H-A. Park *et al.* Phosphor in glass with Eu^{3+} and Pr^{3+} -doped silicate glasses for LED color conversion, *Opt. Mater.* **41**, 67–70, (2014).
- [70] Q. He *et al.* Optical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor in glass, *Opt. Mater.* **38**, 286–289, (2014).
- [71] Y. Lee *et al.* Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications, *Opt. Lett.* **37**, 3276 (2012).
- [72] Y. Peng *et al.* Facile preparation of patterned phosphor-in-glass with excellent luminous properties through screen-printing for high-power white light-emitting diodes, *J. Alloys Compd.* **693**, 279-284, (2017).
- [73] Y. Peng *et al.* Flexible fabrication of a patterned red phosphor layer on a $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor-in-glass for high-power WLEDs, *Opt. Mater. Express.* **8**, 605-614, (2018).
- [74] D. Han *et al.* Purification of Ce^{3+} yellow-fluorescence in UV-pumped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -tellurite phosphor-in-glass, *Opt. Mater.* **96**, 109372, (2019).
- [75] E. Salazar *et al.* Recycled Glass and Ce-Doped- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Nanoparticles Phosphor-in-Glass for White Light-Emitting Diodes Applications, *Phys. Status Solidi A.* **217**, 1-5, (2020).
- [76] X. Xu *et al.* High refractive index coating of phosphor-in-glass for enhanced light extraction efficiency of white LEDs, *J. Mater. Sci.* **53**, 1335-1345, (2018).
- [77] E. Ji *et al.* Thermally stable phosphor-in-glass for enhancement of characteristic in high power LED applications, *Mater. Lett.* **157**, 89-92, (2015).
- [78] E. Salazar-Valenzuela *et al.* Color tunable emission of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ and Sm^{3+} doped zinc-germanate-tellurite glass nanocomposite powders and coatings for multicolor light-emitting diodes applications.
- [79] A. Herrmann *et al.* Ce^{3+} Doped yttrium aluminum and lutetium aluminum garnet embedded in a soda-lime silica glass by a sintering technique, *Opt. Mater. Express.* **5**, 2193-2200, (2015).

- [80] S. Kim *et al.* Pore characteristics for improving luminous efficacy of phosphor-in glass, *Opt. Express*. **23**, A1499-A1511, (2015).
- [81] C. Yang *et al.* Facile fabrication and luminescence characteristics of Ce:YAG phosphor glass thick films coated on a glass substrate for white LEDs, *Ceram. Int.* **42**, 14526-14532, (2016).
- [82] D. Rodríguez *et al.* Reddish-orange, neutral and warm white emissions in Eu^{3+} , Dy^{3+} and $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ doped $\text{CdO-GeO}_2\text{-TeO}_2$ glasses, *Solid State Sci.* **61**, 70-76, (2016).
- [83] I. Kityk *et al.* Er–Pr doped tellurite glass nanocomposites for white light emitting diodes, *Opt. Commun.* **285**, 655-658, (2012).
- [84] K. Hong *et al.* Red-emission properties and crystallization behavior in $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. **505**, 400-405, (2019).
- [85] V. Himamaheswara-Rao *et al.* Spectroscopic studies of Dy^{3+} ion doped tellurite glasses for solid state lasers and white LEDs, *Spectrochim Acta A*. **188**, 516-524, (2018).
- [86] T. Hong *et al.* Luminescence Properties of Ce/Tb/Sm Co-Doped Tellurite Glass for White Leds Application, *Mater. Trans.* **56**, 1419-1421, (2015).
- [87] M. Alvarez *et al.* Yellow to orange-reddish glass phosphors: Sm^{3+} , Tb^{3+} and $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ in zinc tellurite-germanate glasses, *Opt. Mater.* **75**, 88-93, (2018).
- [88] M. Alvarez, Luminescence, and study of channels for cross-relaxation dependent on the concentration of Sm^{3+} under simultaneous UV-IR excitation in tellurite-germanate glasses, *J. Alloys Compd.* **854**, 157076, (2021).
- [89] N. Chiodini *et al.* Rare-Earth Doped Sol-Gel Silicate Glasses for Scintillator Applications, *Radiat. Eff. Defects Solids*. **158**, 463-467, (2003).
- [90] M. Wang *et al.* Structure and properties of soda lime silicate glass doped with rare earth, *Physica B*. **406**, 187-191, (2011).

- [91] X. Zhang *et al.* Tunable Luminescent Properties and Concentration-Dependent, Site-Preferable Distribution of Eu^{2+} Ions in Silicate Glass for White LEDs Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **7**, 10044–10054, (2015).
- [92] A. Rocha *et al.* Tunable color temperature of $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, $^{3+}$ codoped low silica aluminosilicate glasses for white lighting, *Opt. Express*. **20**, 10034-10041, (2012).
- [93] R. Carrillo *et al.* Tunable emission and energy transfer in $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ and $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-MgCl}_2$ glasses activated with $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ for solid state lighting applications, *J. Lumin.* **212**, 116-125, (2019).
- [94] J. Huang *et al.* Facile synthesis of a thermally stable $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphor-in-glass for white LEDs, *CrystEngComm*. **17**, 7079–7085, (2015).
- [95] A. García, Cap. 3. La medida psicofísica del color, *Recuperado de <https://es.scribd.com/document/68749541/Capitulo-3-La-medida-psicofisica-del-color>*, 1-25.
- [96] R. Guan *et al.* The Luminescence Properties and Energy Transfer from Ce^{3+} to Pr^{3+} for $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{Pr}^{3+}$ Phosphors, *J. Nanomater.* 1-8, (2015).
- [97] J. Ueda *et al.* Review of Luminescent Properties of Ce^{3+} -doped Garnet Phosphors: New Insight into the Effect of Crystal and Electronic Structure, *Opt. Mater. X*. **1**, 100018, (2019).
- [98] T. Tomiki *et al.* Ce^{3+} Centers in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Single Crystals II, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2382-2387, (1992).
- [99] A. Podhorodecki *et al.* Influence of Pressure-Induced Transition from Nanocrystals to Nanoceramic Form on Optical Properties of Ce-Doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 2135-2140, (2011).
- [100] N. Tagiara *et al.* Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO_2 glass and zinc-tellurite glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. **457**, 116-125, (2017).
- [101] I. García *et al.* Influence of Eu_2O_3 on phase crystallization and nanocrystals formation in tellurite glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. **499**, 49, (2018).

- [102] M. Alvarez *et al.* Co-emission and energy transfer of Sm³⁺ and/or Eu³⁺ activated zinc-germanate-tellurite glass as a potential tunable orange to reddish-orange phosphor, **521**, 119462, (2019).
- [103] A. Kumar *et al.* A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, **5**, 67583-67609, (2015).