



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades luminiscentes del sistema vítreo fosfato de zinc
activado con plata, lantánidos trivalentes y manganeso

Tesis presentada al

Posgrado en ciencias (Física Aplicada)

como requisito parcial para la obtención del grado de

Doctor en Ciencias (Física Aplicada)

Presenta:

Omar Soriano Romero

Asesorado por

Dr. Rosendo L. Lozada Morales

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Puebla, Pue.

Diciembre 2021



Benemérita Universidad autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Propiedades luminiscentes del sistema vítreo fosfato de zinc
activado con plata, lantánidos trivalentes y manganeso.

Tesis presentada al

Posgrado en ciencias (Física Aplicada)

como requisito parcial para la obtención del grado de

Doctor en Ciencias (Física Aplicada)

Presenta:

Omar Soriano Romero

Asesorado por

Dr. Rosendo L. Lozada Morales

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Puebla, Pue

Diciembre 2021

Título: Propiedades luminiscentes del sistema vítreo fosfato de zinc activado con plata, lantánidos trivalentes y manganeso.

Comité

Dr. José Juan Gervacio Arciniega

Presidente

Dr. Salvador Carmona Téllez

Secretario

Dr. Miller Toledo Solano

Vocal

Dr. Rosendo L. Lozada Morales

Asesor

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Asesor

Dedicatoria.

A mis padres y hermano por todo su amor y apoyo, gracias a ustedes he llegado hasta aquí.

Agradecimientos

A los doctores Abraham N. Meza Rocha y Rosendo L. Lozada Morales, por su apoyo, confianza y su capacidad para guiar mis ideas, lo que ha sido un soporte invaluable, tanto en mi formación como investigador y persona.

A los doctores José Juan Gervacio Arciniega, Salvador Carmona Téllez, Miller Toledo Solano, Ulises Caldiño García, María Elena Zayas Saucedo y César Márquez Beltrán, miembros del jurado por sus valiosas observaciones al presente trabajo.

Agradezco al consejo nacional de Ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca (No. Registro becario 595764, CVU: 736613) y proyecto de ciencia básica (CB-2016-01 subvención 286218).

ÍNDICE GENERAL

Índice de Figuras	I
Índice de Tablas	VI
Objetivos	IX
Introducción	XI
Capítulo 1. Fundamentos teóricos	
1.1 Sólidos cristalinos	1
1.2 Sólidos amorfos	2
1.3 Vidrio	3
1.4 Sistema Vítreo ZnO-P ₂ O ₅	4
1.5. Lantánidos y metales de transición	6
1.6. Interacción de Radiación con la materia	8
1.7. Difracción de rayos x	10
1.8. Espectroscopia Raman	12
1.9. Absorción óptica	14
1.10. Luminiscencia	16
1.10.1 Espectros de excitación	17
1.10.2 Espectros de emisión	17
1.10.3 Eficiencia cuántica de la fotoluminiscencia	18
1.11. Colorimetría	19
1.11.1. Coordenadas de color y diagrama de cromaticidad	19
1.11.2. Temperatura de color correlacionada	20
1.11.3. Pureza de color	21
1.11.4. Índice de reproducción cromática	21
1.12. Modelación de tiempos de vida media	22
1.12.1. Modelo de Inokuti-Hirayama	23
1.12.2. Modelo de Burstein	24

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 2. Desarrollo experimental	
2.1. Equipos y reactivos	26
2.2. Metodología experimental	28
2.3. Descripción de las muestras	30
Capítulo 3. Resultados y discusión	
3.1 Difracción de rayos X	31
3.2 Espectroscopia Raman	33
3.3 Espectroscopia de Absorción	35
3.4 Propiedades luminiscentes ZnO-P ₂ O ₅ :xAg	38
3.5 Propiedades luminiscentes ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xSm	52
3.6 Propiedades luminiscentes ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xEu	64
3.7 Propiedades luminiscentes ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xMn	77
3.8 Propiedades luminiscentes ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTb ₄ O ₇	88
3.9 Propiedades luminiscentes ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTm ₂ O ₃	99
3.10 Artículos publicados	108
Capítulo 4. Conclusiones	
Conclusiones	109
Apéndice 1	113
Bibliografía	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. (a) Celda unitaria primitiva en tres dimensiones, (b) Red de Bravais en dos dimensiones más una base de átomos de oxígeno (en rojo) y fosfato (en naranja) como ejemplo de un cristal de óxido de fosforo.	2
Figura 1.2. Sitios tetraédricos de fosfato que pueden existir en vidrios de fosfato.	4
Figura 1.3. Estructura atómica de (a) tierras raras y (b) metales de transición.	7
Figura 1.4 Diagrama difractómetro.	11
Figura 1.5. Diagrama espectrómetro Raman.	13
Figura 1.6. Diagrama espectrómetro de absorción.	15
Figura 1.7. Diagrama de espectrómetro de fluorescencia.	18
Figura 2.1. Vidrios ZnO-P ₂ O ₅ , ZnO-P ₂ O ₅ :3.0Ag, ZnO-P ₂ O ₅ :3.0Ag-0.6Sm, ZnO-P ₂ O ₅ :3.0Ag-0.6Eu, ZnO-P ₂ O ₅ :3.0Ag-3.0Mn, ZnO-P ₂ O ₅ :3.0Ag-0.6Tb y ZnO-P ₂ O ₅ :3.0Ag-0.6Tm, bajo (a) luz ambiental y (b) luz ultravioleta (365 nm).	30
Figura 3.1 Difracción de rayos X para los sistemas vítreos (a) ZnOP ₂ O ₅ -xAg, (b) ZnOP ₂ O ₅ -3Ag-xEu, (c) ZnOP ₂ O ₅ -3Ag-xEu, (d) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xMn, ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTb ₄ O ₇ y (f) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTm ₂ O ₃ .	32
Figura 3.2 Espectros Raman para los sistemas vítreos (a) ZnO-P ₂ O ₅ :xAg, (b) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xEu, (c) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xEu, (d) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xMn, ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTb ₄ O ₇ y (f) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTm ₂ O ₃ .	33
Figura 3.3 Espectros absorción óptica para los sistemas vítreos (a) ZnO-P ₂ O ₅ :xAg, (b) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xEu, (c) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xEu, (d) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xMn, ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTb ₄ O ₇ y (f) ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTm ₂ O ₃ .	37
Figura 3.4 (a) Espectro de excitación para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con diferentes concentraciones de Ag, monitoreado la emisión en 460 nm, (b) Deconvolución por bandas gaussianas del espectro de excitación para la muestra con 4.0 % mol de Ag.	39
Figura 3.5 (a) Espectro de emisión para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con diferentes concentraciones de Ag, bajo una excitación de 235 nm. (b) Deconvolución por bandas gaussianas del espectro de emisión para la muestra con 4.0 % mol de Ag. (c) Diagrama de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ dopado con diferentes cantidades de Ag, bajo una excitación de 235 nm.	40
Figura 3.6 Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con diferentes concentraciones de Ag, bajo una excitación de (a) 280 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 380 nm.	42
Figura 3.7 Deconvolución de los espectros de emisión para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ dopado con cuatro 4.0 % mol de Ag, bajo una excitación de (a) 280 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 380 nm.	43
Figura 3.8 Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ dopado con diferentes cantidades de Ag, bajo una excitación de (a) 280 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 380 nm.	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.9 Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con diferentes concentraciones de Ag, bajo una excitación de (a)235 nm, (c) 375 nm y (e) 350, monitoreando la emisión en 295 nm, 460 nm y 750 nm, respectivamente. (b) y (d) Ajustes por el modelo de Burstein para las interacciones s = 6 dipolo-dipolo, s= 8 dipolo-cuadrupolo y S = 10 cuadrupolo-cuadrupolo para la muestra dopada con 4.0 % mol de Ag y (f) ajuste por un modelo de doble exponencial para la muestra dopada con 4.0 % mol de Ag.	49
Figura 3.10 Diagrama de niveles de energía de un ion Ag ⁺ y un clúster de Ag (Ag _m ⁿ⁺) ilustrando las rutas de transferencia de energía.	51
Figura 3.11 (a) En azul, espectro de excitación para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con 3.0 % mol de Ag monitoreando la emisión en 460 nm. En rojo, espectro de excitación para el vidrio con 0.6 % mol de Sm monitoreando la emisión en 701 nm. (b) Espectros de excitación para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración fija 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Sm.	52
Figura 3.12 Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Sm, bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 316 nm, (c) 373 nm.	55
Figura 3.13 Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ dopado con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Sm, bajo una excitación de (a) 225 nm, (b) 316 nm y (c) 373 nm.	56
Figura 3.14 Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con diferentes concentraciones de Ag, bajo una excitación de (a)235 nm, (c) 375 nm y (e) 350, monitoreando la emisión en 295 nm, 460 nm y 750 nm, respectivamente. (b) y (d) Ajustes por el modelo de Burstein para las interacciones s = 6 dipolo-dipolo, s= 8 dipolo-cuadrupolo y S = 10 cuadrupolo-cuadrupolo para la muestra dopada con 3.0 % mol de Ag y (f) ajuste por un modelo de doble exponencial para la muestra dopada con 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Sm.	61
Figura 3.15 Diagrama de niveles de energía de un ion Ag ⁺ , un clúster de Ag (Ag _m ⁿ⁺) y un ion de Sm ³⁺ ilustrando las rutas de transferencia de energía.	63
Figura 3.16 (a) En azul, espectro de excitación para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con 3.0 % mol de Ag monitoreando la emisión en 460 nm. En rojo, espectro de excitación para el vidrio 0.6 % mol de Eu monitoreando la emisión en 701 nm. (b) Espectros de excitación para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Eu.	64
Figura 3.17 Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Eu, bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y 361 nm.	68
Figura 3.18 Integral de la superposición espectral (Ω) entre la emisión de los clústeres de Ag (Ag _m ⁿ⁺) y la excitación del Eu ³⁺ . Bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 361 nm.	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.19 Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag con diferentes concentraciones de Eu bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 361 nm.	70
Figura 3.20 Eficiencia cuántica, QY, el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Eu, bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y 361 nm.	72
Figura 3.21 (a) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Eu, bajo una excitación pulsada de 340 nm, monitoreado la emisión en 464 nm. (b) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 0.6 % mol de Eu. (c) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Eu, bajo una excitación pulsada de 350 nm, monitoreado la emisión 464 nm. (d) ajuste por un modelo de doble exponencial para la muestra dopada con 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Eu.	75
Figura 3.22 Diagrama de niveles de energía de un ion Ag ⁺ , un clúster de Ag (Ag _m ⁿ⁺) y un ion de Eu ³⁺ ilustrando las rutas de transferencia de energía.	76
Figura 3.23 (a) En azul, espectro de excitación para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con 3.0 % mol de Ag monitoreado la emisión en 460 nm. En rojo, espectro de excitación para el vidrio con 3.0 % mol de Mn monitoreando la emisión en 701 nm. (b) Espectros de excitación para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Mn.	78
Figura 3.24 Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Mn, bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y 361 nm.	80
Figura 3.25 Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con un contenido fijo de 300 % mol de Ag con diferentes concentraciones de Mn bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 345 nm, (c) 385 nm y (d) 407 nm.	81
Figura 3.26 (a) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Mn, bajo una excitación pulsada de 340 nm, monitoreado la emisión en 464 nm. (b) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 3.0 % mol de Mn. (c) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Mn, bajo una excitación pulsada de 375 nm, monitoreado la emisión 460 nm. (d) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 3.0 % mol de Mn.	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.27 Diagrama de niveles de energía de un ion Ag^+ , un clúster de Ag (Ag_m^{n+}) y un ion de Mn^{2+} ilustrando las rutas de transferencia de energía.	87
Figura 3.28 Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Tb ₄ O ₇ , bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y 361 nm.	89
Figura 3.29 Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Tb ₄ O ₇ , bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y 361 nm.	91
Figura 3.30 Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag con diferentes concentraciones de Tb ₄ O ₇ bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 345 nm, (c) 385 nm y (d) 407 nm.	92
Figura 3.31 (a) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Tb ₄ O ₇ , bajo una excitación pulsada de 235 nm, monitoreado la emisión en 295 nm. (b) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones s = 6 dipolo-dipolo, s = 8 dipolo-cuadrupolo y S = 10 cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 0.6 % mol de Tb ₄ O ₇ . (c) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Tb ₄ O ₇ , bajo una excitación pulsada de 375 nm, monitoreado la emisión 475 nm. (d) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones s = 6 dipolo-dipolo, s = 8 dipolo cuadrupolo y S = 10 cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 0.6 % mol de Tb ₄ O ₇ .	96
Figura 3.32 Diagrama de niveles de energía de un ion Ag^+ , un clúster de Ag (Ag_m^{n+}) y un ion de Tb ³⁺ ilustrando las rutas de transferencia de energía.	98
Figura 3.33 (a) En azul, espectro de excitación para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con 3.0% mol de Ag monitoreado la emisión en 460 nm. En verde, espectro de excitación para el vidrio con 0.6 % mol de Tm ³⁺ monitoreando la emisión en 450 nm. (b) Espectros de excitación para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Tm ₂ O ₃ .	100
Figura 3.34 Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P ₂ O ₅ para una concentración fija de 3.0 % mol y diferentes cantidades de Tm ₂ O ₃ , bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 330 nm y (c) 357 nm.	102
Figura 3.35 Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag con diferentes concentraciones de Tm ₂ O ₃ bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 330 nm y (c) 357 nm.	103
Figura 3.36 (a) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P ₂ O ₅ con una concentración de 3.0 % mol y diferentes concentraciones de Tm ₂ O ₃ , bajo una excitación pulsada de 340 nm, monitoreado la emisión en 464 nm. (b) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones	

ÍNDICE DE FIGURAS

s = 6 dipolo-dipolo, s= 8 dipolo-cuadrupolo y S = 10 cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol y 0.6 % mol Tm ₂ O ₃ .	106
Figura 3.37 Diagrama de niveles de energía de un ion Ag ⁺ , un clúster de Ag (Ag _m ⁿ⁺) y un ion de Tm ³⁺ ilustrando las rutas de transferencia de energía.	107

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Efectos de absorción y emisión, caracterizadas por su frecuencia de resonancia y probabilidad de transición.	9
Tabla 1.2. Modelos exponenciales de una y dos exponenciales, con sus respectivas expresiones para la estimación del tiempo de vida media promedio.	2
Tabla 2.3. Descripción detallada de los reactivos utilizados para la fabricación de las muestras.	26
Tabla 4.2 Equipos para la fabricación, caracterización estructural, óptica y luminiscente.	27
Tabla 2.3. Composición nominal de las muestras.	29
Tabla 3.5 Coordenadas de color (x, y), las temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión he índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P ₂ O ₅ :xAg bajo las excitaciones 280, 330, 350 y 380 nm.	45
Tabla 3.2. Tiempo de vida media promedio, τ_{ave} (μs). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetro de transferencia de energía para una intención electrostática, s = 6 dipolo – dipolo, γ_6 ($s^{-\frac{1}{2}}$). Parámetro de migración dinámica, K (s^{-1}). Micro parámetro de transferencia de energía C_{DR} ($\times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$). Distancia de interacción crítica, R_c (Å), para $Ag^+ - Ag^+$.	50
Tabla 3.3. I ₀ , A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ_1 (ns) y lenta τ_2 (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetros de transferencia de energía γ_6 ($\times 10^3 s^{-1/2}$) y γ_8 ($\times 10^3 s^{-3/8}$) para una interacción s=6 y 8 dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo respectivamente.	50
Tabla 3.4 Coordenadas de color (x, y), las temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión he índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xSm bajo las excitaciones 235, 316 y 373 nm.	57
Tabla 3.5. Parámetro de transferencia de energía para una intención electrostática, s = 6 dipolo – dipolo, γ_6 ($s^{-\frac{1}{2}}$). Parámetro de migración dinámica, K ($\times 10^3 s^{-1}$). Tiempo de vida media promedio, τ_{ave} (μs). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Micro parámetro de transferencia de energía C_{DR} ($\times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$). Distancia de interacción crítica, R_c , para $Ag^+ - Sm^{3+}$.	62
Tabla 3.6. I ₀ , A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ_1 (ns) y lenta τ_2 (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetro de transferencia de energía γ_{10} ($\times 10^3 s^{-1/2}$) para una interacción s=10 cuadrupolo-cuadrupolo Parámetro de migración dinámica, K ($\times 10^7 s^{-1}$).	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.7 Coordenadas de color (x, y), las temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xEu bajo las excitaciones 297, 330, 350 y 361 nm.	71
Tabla 3.8 I0, A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ_1 (ns) y lenta τ_2 (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . para los tiempos de vida media bajo las excitaciones pulsada de 340 nm monitoreando en 464 nm y 350 nm monitoreando en 750 nm, para las muestras con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Eu.	76
Tabla 3.9 Coordenadas de color (x, y), las temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P ₂ O ₅ -3Ag-xMn bajo las excitaciones 233, 345, 385 y 407 nm.	82
Tabla 3.10. Parámetro de transferencia de energía para una interacción electrostática, s = 6 dipolo – dipolo, $\gamma_6 (s^{-\frac{1}{2}})$. Parámetro de migración dinámica, $K (\times 10^3 s^{-1})$. Tiempo de vida media promedio, $\tau_{ave} (\mu s)$. Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Micro parámetro de transferencia de energía $C_{DR} (\times 10^{-40} cm^6 s^{-1})$. Distancia de interacción crítica, R_c , para $Ag^+ - Mn^{2+}$.	86
Tabla 3.11. I0, A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ_1 (ns) y lenta τ_2 (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetro de transferencia de energía $\gamma_6 (\times 10^3 s^{-1/2})$ para una interacción s=6 dipolo-dipolo. Parámetro de migración dinámica, $K (\times 10^7 s^{-1})$.	86
Tabla 3.12 Coordenadas de color (x, y), temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTb ₄ O ₇ bajo las excitaciones 235, 325, 351 y 377 nm.	93
Tabla 3.13. Parámetro de transferencia de energía para una interacción electrostática, s = 6 dipolo – dipolo, $\gamma_6 (s^{-\frac{1}{2}})$. Parámetro de migración dinámica, $K (\times 10^3 s^{-1})$. Tiempo de vida media promedio, $\tau_{ave} (\mu s)$. Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Micro parámetro de transferencia de energía $C_{DR} (\times 10^{-40} cm^6 s^{-1})$. Distancia de interacción crítica, R_c , para $Ag^+ - Tb^{3+}$.	97
Tabla 3.14. I0, A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ_1 (ns) y lenta τ_2 (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetro de transferencia de energía $\gamma_6 (\times 10^3 s^{-1/2})$ para una interacción s=6 dipolo-dipolo. Parámetro de migración dinámica, $K (\times 10^7 s^{-1})$.	97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.15 Coordenadas de color (x, y), temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P ₂ O ₅ :3Ag-xTm ₂ O ₃ bajo las excitaciones 235, 330 y 357 nm.	104
Tabla 3.16. Parámetro de transferencia de energía para una intención electrostática, s = 6 dipolo – dipolo, $\gamma_6 (s^{-\frac{1}{2}})$. Parámetro de migración dinámica, $K_D (\times 10^3 s^{-1})$. Tiempo de vida media promedio, $\tau_{ave} (\mu s)$. Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Micro parámetro de transferencia de energía $C_{DR} (\times 10^{-40} cm^6 s^{-1})$. Distancia de interacción crítica, R_c , para $Ag^+ - Tm^{3+}$.	107
Tabla 3.17. Lista de artículos publicados durante el proyecto de doctorado.	108

OBJETIVO GENERAL

Estudiar a nivel laboratorio las características estructurales, ópticas y luminiscentes del sistema vítreo fosfato de zinc (ZnO-P₂O₅) co-dopado con plata (Ag⁺), manganeso (Mn²⁺) y lantánidos trivalentes (RE³⁺), bajo excitaciones entre el ultravioleta medio (MUV) y el ultravioleta cercano (NUV), que sea resonante con las emisiones de diodos comerciales. Analizar los mecanismos de transferencia de energía.

Objetivos particulares

1. Determinar las condiciones de síntesis apropiadas para la incorporación de Ag⁺ y lantánidos trivalentes en términos de la razón relativa de óxido de zinc (ZnO) y pentóxido de fosforo (P₂O₅) y la temperatura de fundición.
2. Identificar la estructura de largo y corto alcance mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman.
3. Determinar las transiciones electrónicas en la región ultra violeta visible mediante espectroscopia de absorción óptica para establecer longitudes óptimas de excitación e identificar las especies de plata presentes.
4. Analizar los espectros de excitación en función del contenido de Ag⁺ para establecer líneas de excitación para cada especie de plata con el fin de modular la tonalidad de su emisión.
5. Establecer los espectros de emisión para diferentes longitudes de onda de excitación.
6. Caracterizar los espectros de emisión mediante sus características colorimétricas, coordenadas de color (CIE1931 (x,y)), temperatura de color correlacionada (CCT), tonalidad de emisión, índice de reproducción cromática (CRI).
7. Medir la eficiencia cuántica luminiscente (PLQY).
8. Medir los perfiles de decaimientos en función a la concentración de dopantes con el fin de analizar procesos de transferencia de energía no radiativa.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS PARTICULARES

9. Estimar el tiempo de vida media promedio (τ_{ave}) mediante la modelación de la evolución temporal.
10. Analizar los perfiles de tiempo de vida media, mediante el modelo de Burstein y estimar parámetros ligados a, transferencia de energía (γ_s), migración de energía K , eficiencias de transferencia (η_{ET}), micro parámetro de migración (C_{DR}) y distancia de interacción crítica R_c .
11. Correlacionar la información y proponer los canales de transferencia de energía.
12. Determinar el contenido óptimo de co-dopantes durante la síntesis de un vidrio de zinc fosfato para una concentración fija de Ag^+ .
13. Determinar las transiciones electrónicas en la región ultravioleta visible mediante espectroscopia de absorción óptica para establecer longitudes óptimas de excitación e identificar las especies de plata presentes.

INTRODUCCIÓN

El avance en las tecnologías de la iluminación ha sido consecuencia de crear mejores y más eficientes fuentes de luz. Desde el descubrimiento del fuego en la prehistoria, el hombre no se detuvo hasta conquistar la penumbra de la noche y así lograr el dominio y aprovechamiento de un día de 24 horas. El avance e innovación en las fuentes de luz fue relativamente lento en gran parte de la historia de la humanidad, las lámparas de aceite y velas fueron nuestra mejor fuente de iluminación por muchos siglos, no fue hasta el siglo XIX donde comenzaron ciertos avances con la aparición de la creación de las lámparas arco [1], gas [2] y queroseno [3]. Un punto de inflexión fue la invención de la lámpara incandescente de filamento de carbono de Edison a finales del siglo XIX [4]. A partir de este punto las tecnologías de iluminación presentaron un crecimiento exponencial. El siglo XX fue testigo de grandes avances tales como la primera bombilla incandescente con filamento de tungsteno a principios de 1910 [5]. La aparición de las primeras lámparas fluorescentes en 1937 [6]. El descubrimiento de las bombillas de halógeno [7] y sodio [8] a finales de la década de 1960. El surgimiento de los primeros diodos emisores de luz (LEDs) rojo, amarillo y verde en 1970 [9]. El descubrimiento y la comercialización de la lámpara fluorescente compacta (CFL) en la década de 1980. La invención del primer Led azul práctico en 1995 [10]. Hasta la aparición de los primeros diodos emisores de luz blanca (W LEDs) [11]. En este contexto las tecnologías W-LEDs surge como un remplazo de las CFL ya que estas últimas contienen mercurio potencialmente dañino para el consumidor y medio ambiente [12].

Por esta razón, ha surgido un gran interés en la búsqueda de fósforos capaces de activarse con luz ultravioleta (UV). En particular se emplean fósforos con emisiones de tonalidad amarilla, generalmente YAG: Ce³⁺ [13-14] o una combinación de iones como Eu³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺ y Tm³⁺ embebidos en una gran variedad de matrices [15-17]. Aunque presenta la dificultad de establecer longitudes de activación adecuadas para promover transferencia de energía debido a la naturaleza electrónica de los niveles 4f.

Por otro lado, propuesta practica y económica son que las matrices vítreas a base zinc fosfato las cuales gozan de una alta transparencia en la región UV, baja energía de fonón, baja temperatura de fusión, una temperatura de transición vítrea inferior a 300°C, además de ser capaces de alojar grandes cantidades de dopantes entre otras propiedades [18-21].

INTRODUCCIÓN

En la última década el uso de Ag como activador de vidrios transparentes ha generado mucho interés debido a su amplia banda de emisión la cual se extiende en todo el espectro visible, originada a partir de las combinaciones de las emisiones de iones de plata Ag^+ y clústeres de tamaño subnanométrico (Ag_n^{n+}) [20-26]. En conjunto despliegan una intensa emisión de tonalidad blanco azulada y fría (Bluish White and Cold White).

En este contexto se plantea el presente trabajo de tesis el cual pretende caracterizar el vidrio de ZnO-P₂O₅ activado con Ag^+ . La emisión fría de las especies de Ag^+ se modularán mediante la incorporación de los iones lantánidos Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} y Tm^{3+} y el metal de transición Mn^{2+} . En forma paralela se propone analizar mecanismos de transferencia de energía mediante el estudio de los espectros de excitación, emisión y perfiles de decaimiento. El estudio de las propiedades luminiscentes se complementará a partir de la difracción de rayos X y espectroscopia Raman.

1.1. Sólidos cristalinos

Establecer las ecuaciones de movimiento asociadas a cada una de las partículas que constituyen un sólido, virtualmente parece una tarea imposible, debido a la gran cantidad de partículas que los componen. Afortunadamente, la mayoría de los sólidos suelen tener sus átomos dispuestos en una red regular con variadas simetrías lo que nos permite establecer una metodología y formalismo matemático para su estudio a pesar de la gran cantidad de partículas involucradas.

Para comenzar la descripción de los sólidos cristalinos comenzamos por definir matemáticamente a una Red. **Red** es un conjunto de puntos espaciados regularmente con posiciones definidas como múltiplos de vectores generadores de traslación $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, de tal forma que el arreglo de puntos esté dispuesto de la misma manera en el punto \vec{r} , como en el punto obtenido por la traslación \vec{r}' . En tres dimensiones la red es definida mediante la ecuación (1) conocida como **red de Bravais**

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (1.1)$$

Donde n_1, n_2 y n_3 son enteros. El número de redes de Bravais con diferentes simetrías en tres dimensiones es 14 [27-29].

Una vez definida la Red de Bravais, definiremos una **Celda Unitaria Primitiva**, la cual se trata del volumen de espacio definido por los ejes $|\vec{a}_1|, |\vec{a}_2|, |\vec{a}_3|$ y los ángulos que forman entre sí α, β, γ , ver figura 1.1 (a). Trasladado a través de todos los vectores de la Red de Bravais, llena el espacio sin superposición y sin dejar vacíos. Es de resaltar que la celda unitaria primitiva contiene un sólo punto de red.

El último elemento que necesitamos para definir un cristal real es la **Base**, que serán los elementos que colocaremos en los puntos de la red de Bravais, la cual puede constar de uno o varios átomos, ver figura 1.1 (b).

A menudo imaginaremos un sólido como un sólo cristal, una red perfecta de átomos sin ningún defecto, y puede parecer que cristales tan perfectos no son particularmente relevantes para los materiales reales. Pero este no es el caso. En realidad, muchos sólidos están compuestos por pequeños granos cristalinos. Estos sólidos se denominan policristalinos, en contraste con un monocristal macroscópico, el número de átomos en un entorno cristalino

perfecto sigue siendo muy grande en comparación con el número de átomos en el límite del grano.

Sin embargo, hay algunos sólidos que no son cristalinos. Estos se llaman amorfos.

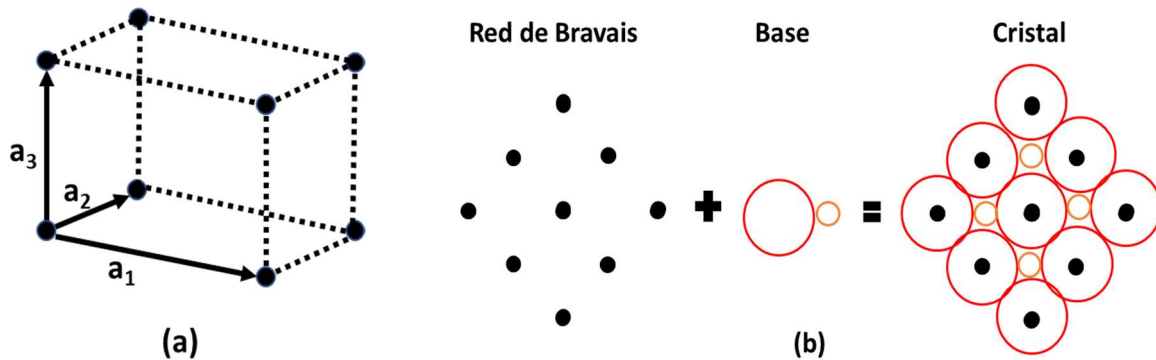


Figura 1.1. (a) Celda unitaria primitiva en tres dimensiones, (b) Red de Bravais en dos dimensiones más una base de átomos de oxígeno (en rojo) y fosfato (en naranja) como ejemplo de un cristal de anhídrido de fósforo. Imagen adaptada de [28].

1.2. Sólidos amorfos

Los sólidos amorfos se caracterizan por la ausencia de cualquier orden tridimensional de largo alcance, poseen una disposición más aleatoria en sus átomos o moléculas constituyentes. Comúnmente descritos como líquidos subenfriados, debido a que en su proceso de formación los constituyentes a altas temperaturas en estado líquido son forzados a un estado rígido por medio de un enfriamiento rápido, obteniendo distribución aleatoria de sus átomos y moléculas, similar al estado líquido. Sin embargo, a pesar de la aparente distribución aleatoria, puede existir algún orden de corto alcance entre sus átomos o moléculas. También, tiene propiedades físicas bastantes diferentes a las de sus correspondientes cristalinos tales como, un punto de fusión en un intervalo de temperatura y ser isótropos en su mayoría, es decir, exhiben propiedades uniformes en todas las direcciones.

1.3. Vidrio

El vidrio como ya se mencionó se encuentra dentro de la clasificación de sólidos amorfos y se define como “*Un sólido amorfo obtenido por enfriamiento de una masa fundida. Debido al aumento de viscosidad durante el enfriamiento, el cual presenta un intervalo térmico de transición continuo entre su estado fundido y rígido, que puede recorrerse reversiblemente en ambos sentidos sin que se produzca un cambio de fase*” [30].

Para la elaboración del vidrio por definición se requiere fundir una masa, dicha masa es obtenida de la mezcla de materias primas que empíricamente se catalogan en:

Vitrificantes: Nos restringiremos a óxidos metálicos formadores de la red vítrea, los cuales proporcionan la estructura primaria en los vidrios y por ende heredan algunas de sus propiedades (cristaloquímica del vidrio) polarización iónica, coordinación iónica, simetría local (orden de corto alcance). Los principales óxidos vitrificantes en orden de más frecuente aplicación son SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , los cuales en forma independiente son capaces de generar vidrios [30-31]. Otros óxidos vitrificantes como Al_2O_3 , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 , SeO_2 , TiO_2 , TeO_2 , V_2O_5 son formadores de vidrio que requieren de componentes secundarios catalogados, también llamados vitrificantes condicionales [32].

Fundentes: Componentes cuya función será bajar el punto de fusión de las mezclas sólidas a fundir con la finalidad de facilitar la fabricación. Las especies principales usadas para este fin son óxidos alcalinos, Li_2O , Na_2O y K_2O . Es de recalcar que la incorporación de fundentes en una mezcla para formar un vidrio queda limitada por las fuerzas de cohesión del vidrio, pues al agregar fundentes alcalinos favorece la formación de oxígenos no enlazados que repercuten en la estabilidad del vidrio, por lo que en general se utilizan en pequeñas cantidades.

Estabilizadores: Iones con doble carga generalmente obtenidos de óxidos alcalinotérreos y algunos óxidos de metales de transición, MgO , CaO , SrO , BaO , PbO , ZnO , etc. La doble carga de estos iones permite unirse a oxígenos no enlazados generados por la incorporación de los fundentes y por ello restableciendo parcialmente la cohesión en el vidrio.

1.4. Sistema Vítreo ZnO-P₂O₅

Los componentes estructurales básicos de los fosfatos cristalinos y amorfos son los iones tetraédricos de fosfato (PO₄)⁻³ los cuales surgen de orbitales híbridos sp³ de los electrones externos del fósforo P: [Ne]3s²3p³. Cuatro de los cinco electrones externos del fosfato forman orbitales sp³ los cuales se superponen con los orbitales sp² del átomo de oxígeno, mientras el último electrón es promovido al orbital 3d formando un enlace deslocalizado de la superposición del orbital 3d y el orbital 2p de los átomos de oxígeno. Estos iones (PO₄)⁻³ se unen de forma covalente mediante oxígenos puente, formando cadenas aniónicas de diferente tamaño en sólidos amorfos. Para la clasificación y estudio de estos tetraedros se ha implementado la terminología Q⁽ⁱ⁾ [19], donde i representa el número de oxígeno puente por tetraedro figura 1.2.

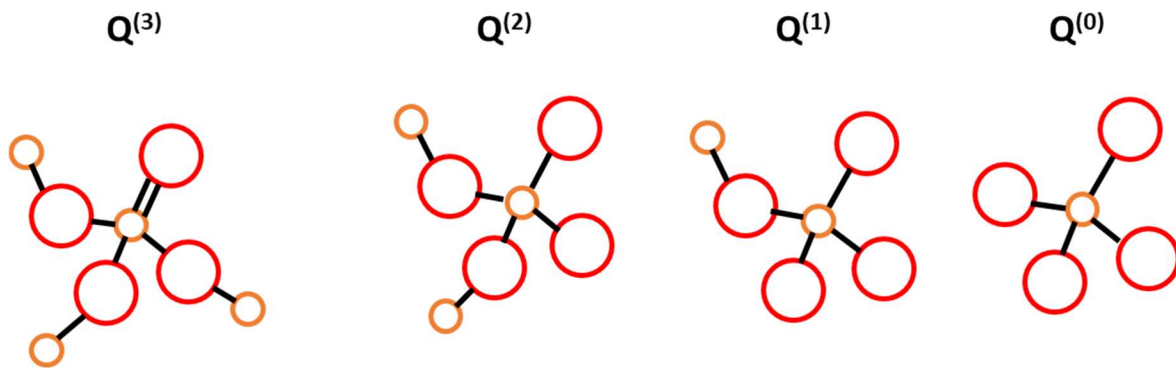


Figura 1.2. Sitios tetraédricos de fosfato que pueden existir en vidrios de fosfato. Imagen adaptada de [33].

Para mejorar las propiedades higroscópicas, mecánicas, ópticas y térmicas de los vidrios a base de fosfato, es necesaria la adición de un óxido modificador, xM⁺²O-(100-x)P₂O₅. Pero el agregar un óxido modificador fomenta la despolarización de las cadenas fosfáticas, promoviendo la creación de oxígenos no enlazados a expensas de los oxígenos puente. Para resolver este problema la elección de óxido de zinc (ZnO) es por demás acertada, pues tiene una doble función como óxido formador y estabilizante [19-20]. La doble carga del ion Zn²⁺ facilita su unión con dos oxígenos no puente, actuando como puente entre ellos, y reestableciendo la cohesión de entre las cadenas fosfáticas. Por lo tanto, la adición ZnO

minimiza la capacidad higroscópica, mejora las propiedades mecánicas, además de rebajar el coeficiente de dilatación, etc.

B. Tischendorf et al [19]. Han estudiado el comportamiento de vidrios fosfáticos en función al contenido de ZnO en el intervalo $35 \leq \text{ZnO} \leq 80$ %mol. Mediante las relaciones para estimar la fracción de unidades Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 , establecen las regiones de ultra fosfato $0 < \text{ZnO} < 50$ %mol, meta-pyro fosfato $50 < \text{ZnO} < 65$ %mol y pyro-ortho fosfato $65 < \text{ZnO} < 75$ %mol. Para cada una de estas regiones se establece el punto de transición vítrea, T_g , en los intervalos 365-475 °C, 400-450 °C y 425-475 °C, para ultra fosfato, meta-pyro fosfato y pyro-ortho fosfato, respectivamente. Además, indican que para concentraciones ≥ 75 %mol de óxido de zinc se presenta mezcla de fases y cristalización, completando el estudio de la evolución de ultra fosfatos a pyro-ortho fosfatos en función del incrementó del contenido de ZnO, mediante las técnicas Raman, NMR, entre otras.

1.5. Lantánidos y metales de transición

Establecida la matriz vítrea que por sus diferentes características fisicoquímicas es candidata para la impurificación de iones dopantes, los cuales al ser agregados en pequeñas cantidades a la mezcla del vidrio son capaces de remplazar átomos o enlazarse de forma iónica con moléculas del retículo vítreo, dando lugar a centros ópticamente activos los cuales exhiben luminiscencia cuando son excitados con una fuente apropiada. Los iones dopantes generalmente son metales de transición o lantánidos trivalentes, la estructura de los iones de metales de transición del grupo 11 y de la serie de los lantánidos es mostrado en la figura 1.3.

Todos los iones de lantánidos se caracterizan por una configuración electrónica dada por un núcleo Xe, una capa de $4f$ protegida de las perturbaciones externas por las capas $5s$, $5p$, $5d$ y $6s$. Este efecto de apantallamiento protege a los electrones ópticamente activos hasta cierto punto de la influencia del campo cristalino, caracterizándose por i) presentar transiciones electrónicas en la región UV-Vis-NIR del espectro, ii) las bandas de emisión y absorción relacionadas a las transiciones $f-f$ son estrechas con fuerzas de oscilador del orden de 10^{-6} , iii) las bandas de absorción y emisión son poco sensibles a la matriz y iv) los tiempos de recombinación son relativamente largos [34, 35]. Ahora bien, en los metales de transición, particularmente la plata, la cual, se tiene una configuración electrónica compuesta por un núcleo de Kr y una capa $4d$ débilmente apantallada por la capa $5s$. En consecuencia, se acoplan fuertemente a la matriz, lo que confiere amplias bandas de absorción y emisión [34, 37].

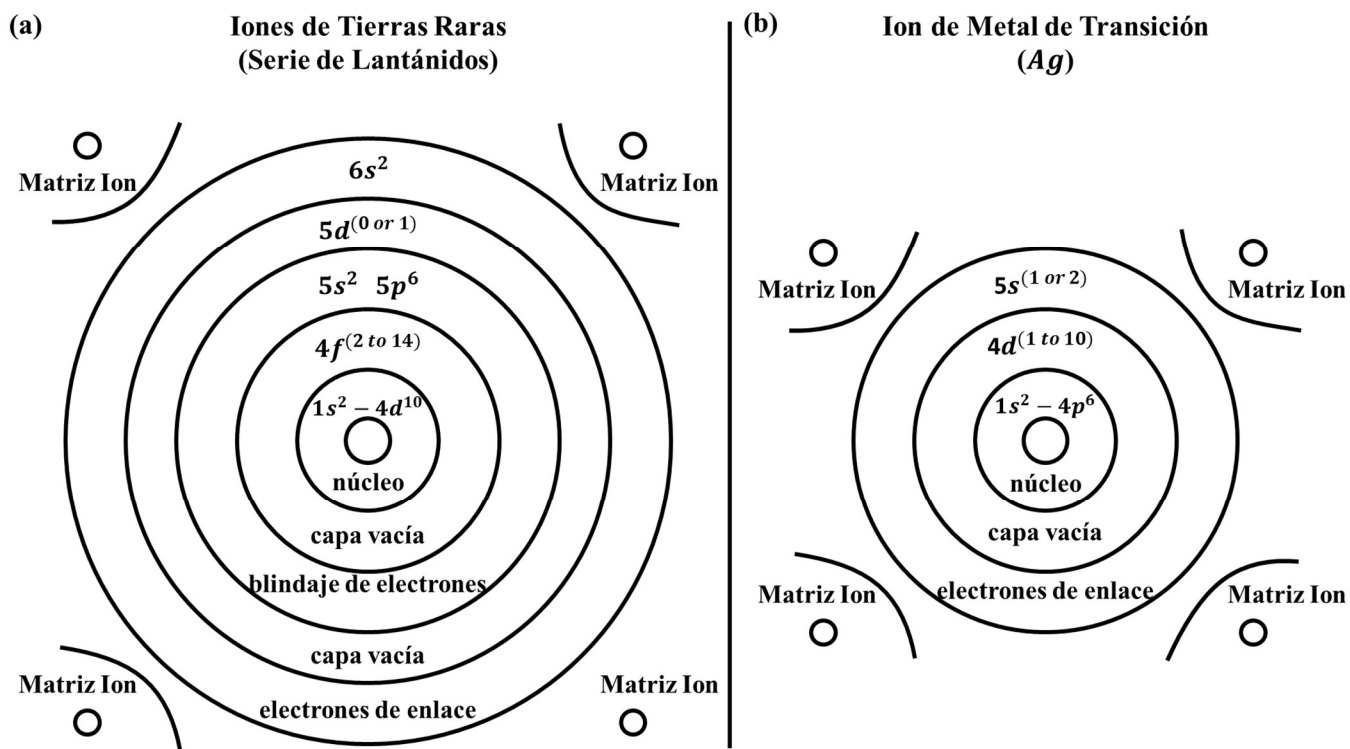


Figura 1.3. Estructura atómica de (a) tierras raras y (b) metales de transición (Ag). Imagen adaptada de [34].

1.6. Interacción de radiación con la materia

En la naturaleza existen diferentes formas de radiación, la cual se tiende a organizar como: ondas de radio (1×10^9 nm), microondas ($1 \times 10^9 - 1 \times 10^6$ nm), infrarrojos ($1 \times 10^6 - 780$ nm), luz visible (780-380 nm), ultravioletas (380–10 nm), rayos X ($1 - 1 \times 10^{-3}$ nm) y rayos gama (1×10^{-6} nm). Según el modelo de onda electromagnética, todos los tipos de radiación mencionados pueden describirse mediante un campo eléctrico \vec{E} y magnético \vec{B} los cuales se propagan oscilado formando ángulos rectos entre ellos definiendo una dirección de propagación. En general, se considera una onda electromagnética plana, que viaja en una dirección definida z y que se encuentra polarizada en el plano XY son descritos por las siguientes relaciones [38-39]:

$$\vec{E} = \hat{i}E_x = \hat{i}E_{0x}\cos(\omega t - kz) \quad (1.2)$$

$$\vec{B} = \hat{j}E_y = \hat{j}B_{0y}\cos(\omega t - kz) \quad (1.3)$$

Donde E_0 y B_0 , corresponden a las amplitudes máximas, $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ es el número de onda y z es la dirección de propagación. Es de resaltar que la radiación electromagnética se caracterizara según su régimen energético y se estudiarán en longitud de onda, número de onda o energía por fotón, según sea el caso, y será posible cambiar de unidades siempre y cuando se respete el Jacobiano de transformación asociado [40].

Establecidas las componentes base de la radiación, es conveniente establecer la magnitud relativa de las interacciones eléctricas y magnéticas. Es conocido que la fuerza que ejerce el campo eléctrico y magnético sobre una carga q con una velocidad \vec{v} , es $\vec{F}_E = q\vec{E}$ y $\vec{F}_B = q\vec{v} \times \vec{B}$, respectivamente. Tomando en cuenta que el campo eléctrico y magnético de la radiación se relacionan mediante la expresión $E = cB$ por lo que podemos establecer la siguiente expresión $\frac{|\vec{F}_E|}{|\vec{F}_B|} \approx \frac{|\vec{E}|}{|\vec{v}||\vec{B}|} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar c}{e^2} \approx 137$ [41, 42]. Como ejemplo, para un átomo de hidrogeno en su estado fundamental, la fuerza eléctrica es 137 veces más intensa que la fuerza magnética. De modo que en lo sucesivo ignoraremos las interacciones de los elementos de carga con el campo magnético.

Más aun, se sabe que para estimular las transiciones electrónicas en los cationes de metales de transición y lantánidos trivalentes se requieren longitudes de onda en el intervalo ultravioleta visible (200-780 nm), las cuales son mucho mayores que los diámetros de cationes o clústeres de lantánidos o metales de transición, $\lambda \gg d$, es decir la variación espacial del campo eléctrico en el interior de un sistema es muy pequeña $k = \frac{2\pi}{\lambda} \ll 1$. Por lo que, la activación de las transiciones electrónicas de un medio material por radiación electromagnética queda en función de la componente de onda eléctrica dada por la ecuación (1.2). Siendo así, el Hamiltoniano que describe la interacción de radiación y la materia, en una aproximación dipolar (que considera ínfimas las contribuciones multipolares de orden superior) se escribe como

$$H(t) = -\mu_x E_{0x} \cos(\omega t) \quad (1.3)$$

Donde μ_x es el momento dipolar eléctrico en la dirección de incidencia del campo eléctrico. Establecido el Hamiltoniano de interacción, ahora será posible establecer las probabilidades de transición de dipolo eléctrico las cuales están dadas por la expresión [41-42]

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{E_{0x}^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad (1.4)$$

Por lo tanto, para que la transición sea activada se busca que ningún termino en la ecuación (1.4) sea nulo. Además, se puede observar que la ecuación se (1.4) presenta resonancia en $\lim_{\omega \rightarrow \omega_{nm}} P_{n \rightarrow m}(t)$, definiendo posibilidades presentadas en la Tabla 1.1 [41-42].

Tipo	Valor de ω	$P_{n \rightarrow m}(t)$
Absorción	$\omega = \omega_{nm}$	$\frac{E_{0x}^2 \langle m \mu_x n \rangle ^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2(\omega_{mn} - \omega)t/2}{(\omega_{mn} - \omega)^2}$
Emisión	$\omega = -\omega_{nm}$	$\frac{E_{0x}^2 \langle m \mu_x n \rangle ^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2(\omega_{mn} + \omega)t/2}{(\omega_{mn} + \omega)^2}$

Tabla 1.1. Efectos de absorción y emisión, caracterizadas por su frecuencia de resonancia y probabilidad de transición.

1.7. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas más poderosas e inequívocas para dilucidar la estructura de los sólidos. En esta técnica se hace pasar un haz de rayos X de una longitud de onda 1.5 \AA , la cual es del orden del espaciamiento de los planos cristalinos. Debido a la diferencia de caminos ópticos, se produce una diferencia de fases constructiva o destructiva en los frentes de onda resultantes produciendo un patrón de difracción. Esta forma de describir la difracción de rayos X está dada por la ley de Bragg [27-29]:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1.5)$$

Donde d es la distancia entre una serie de planos paralelos en la estructura cristalina, θ es el ángulo de incidencia, $n\lambda$ es el parámetro de interferencia aditiva, el cual se suscita cuando la diferencia de caminos por la radiación difundida por los planos sucesivos es un número entero n de la longitud de onda λ .

Como ya se demostró la teoría de Bragg es una poderosa herramienta para establecer la distancia entre los planos de la red, pero sufre de la limitación de no dar información sobre la base, por lo que, para complementar esta información, recurriremos a la teoría de M. von Laue, la cual considera una fuente de rayos X distante a la muestra, con el fin de considerar a la radiación como un frente de onda plano dado por la ecuación:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t} \quad (1.6)$$

Donde E_0 es la amplitud de la onda, \vec{k} es el vector de onda que indica la dirección de propagación con una longitud de onda de $2\pi/\lambda$, \vec{r} es el vector de posición de un punto en la muestra y ω la frecuencia angular.

Ahora, consideremos una fuente de rayos X en la posición \vec{R} , debido a lo cual, el campo eléctrico en el punto \vec{r} en la muestra al tiempo t puede ser escrito como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}) - i\omega t} \quad (1.7)$$

Consideremos ahora que el punto \vec{r} en la muestra se encuentra dentro del elemento de volumen dV , donde se genera dispersión y las ondas resultantes con un vector de onda \vec{k}' , serán medidas en un detector en una posición \vec{R}' . Supondremos que la amplitud de onda

dispersada será proporcional a la del campo entrante, además definiremos la concentración de electrones en el sólido, $\rho(\vec{r})$, considerando que la dispersión de los rayos X se origina a través de los electrones del material. Y nuevamente hay que considerar que el detector se encuentra lo suficientemente distante para percibir las ondas resultantes como planas dadas por:

$$\vec{E}(\vec{R}', t) = E'_0 \rho(t) e^{i[(\vec{k}' \cdot \vec{R}' - \vec{k} \cdot \vec{R}) + (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}] - i\omega t} \quad (1.8)$$

El campo total medido en el detector puede obtenerse integrando sobre todo el volumen de la muestra, pero por lo general lo que es posible es medir la intensidad de los rayos X por lo que se tiene la siguiente expresión [27-29]:

$$I(\vec{K}) = \left| e^{i\omega t} \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} dv \right|^2 \quad (1.9)$$

Donde \vec{K} es el vector de dispersión. La ecuación (1.9) relaciona la intensidad media con la concentración de electrones de la muestra. Por lo tanto, es posible tratar de medir la intensidad en función del vector de dispersión \vec{K} e inferir las especies de la base y correlacionarlas con las distancias obtenidas con la ley de Bragg. En la actualidad esos algoritmos son implementados por difractómetros comerciales el cual se esquematiza en la figura 1.4.

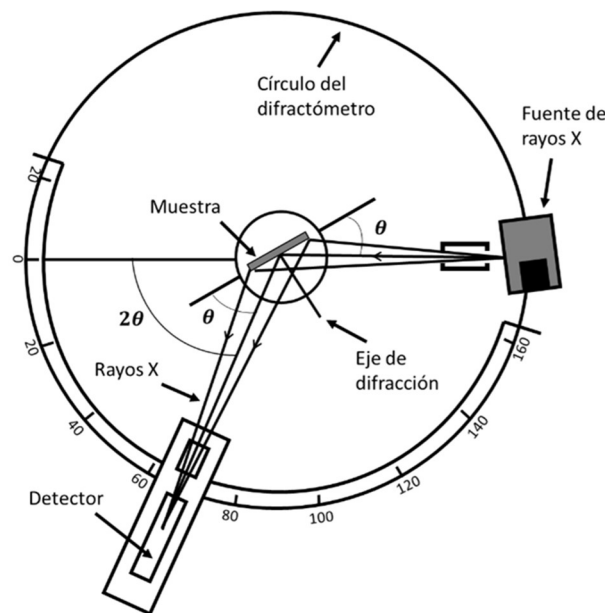


Figura 1.4. Diagrama difractómetro. Imagen adaptada de [43-44].

1.8. Espectroscopia Raman

La radiación electromagnética en la región infrarroja del espectro es nuestra herramienta para el estudio de la simetría molecular local. Debido a que la componente eléctrica oscilante de la radiación infrarroja se acopla con el momento dipolar asociado a las moléculas. La perturbación periódica aplicada por la componente eléctrica de la radiación infrarroja sobre el sistema molecular oscilante estimula una polarización local, en consecuencia, se generan elongaciones heteronucleares, dando lugar a absorción, transmisión o dispersión. Como hemos establecido la fuerza de polarización inducida será proporcional a la componente eléctrica de la radiación infrarroja, tal que $P_i = \alpha E$, con α la polarizabilidad. Ahora bien, consideremos la componente eléctrica de la radiación infrarroja como un frente de onda plano dado por:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_i t) \quad (1.10)$$

Donde E_0 es la amplitud máxima del frente de onda, ν_i es la frecuencia de la radiación incidente y t el tiempo. Por otro lado, la polarizabilidad α puede ser escrita en función al $Q_j = Q_j^0 \cos 2\pi\nu_j t$ modo normal resultante de la interacción para la vibración de una molécula con N átomos, y desarrollada en serie de potencias como [45-47]:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right) Q_j + \dots \quad (1.11)$$

Por lo que al sustituir las ecuaciones (1.10) y (1.11) en la definición de polarización inducida $P_i = \alpha E$, se tiene [45-47]:

$$P_i = \alpha_0 E_0 \cos \pi \nu_i t + E_0 Q_j^0 \left(\frac{\delta \alpha}{\delta Q_j} \right) \frac{t}{2} [\cos 2\pi(\nu_i - \nu_j) + \cos 2\pi(\nu_i + \nu_j)] \quad (1.12)$$

La aproximación para la polarizabilidad ecuación (1.11) y la ecuación (1.12) que describe la polarización inducida son un desarrolló elegante para entender la dispersión Raman, expuestos por Peter F. Bernath, Richar L. McCreery y H Kuzmany [45-47]. La ecuación (1.12) agrupa los principales tipos de dispersión los cuales son mencionados a continuación:

i) La componente eléctrica de la radiación infrarroja interacciona de forma elástica con el momento dipolar de las moléculas por lo que la frecuencia de incidencia ν_i no cambia después del encuentro, asociado al primer término en la ecuación (1.12), lo cual es vinculado a dispersión de Rayleigh [48].

ii) La componente eléctrica de la radiación infrarroja se encuentra de forma inelástica con el momento dipolar de las moléculas, por lo que la frecuencia de incidencia ν_i cambiará después de la interacción como una frecuencia resultante ν_j , tal que, la diferencia de energía $\Delta E = |\nu_0 - \nu_j|$, cuantificará la energía absorbida o transmitida. Dicho evento relacionado con el segundo término de la ecuación (1.12). Por lo tanto, para el caso que $\nu_j < \nu_i$, se dirá que se obtiene una dispersión de Stokes.

iii) La componente eléctrica de la radiación infrarroja se encuentra de forma inelástica con el momento dipolar de las moléculas, por lo que la frecuencia de incidencia ν_i cambiará después de la interacción como una frecuencia resultante ν_r , tal que $\Delta E = |\nu_0 - \nu_r|$, que cuantificará la energía absorbida o transmitida. Dicho evento relacionado con el tercer término de la ecuación (1.12). Por lo tanto, para el caso que $\nu_j > \nu_i$, se dirá que se obtiene una dispersión anti-Stokes. El montaje experimental se presenta en la figura 1.5.

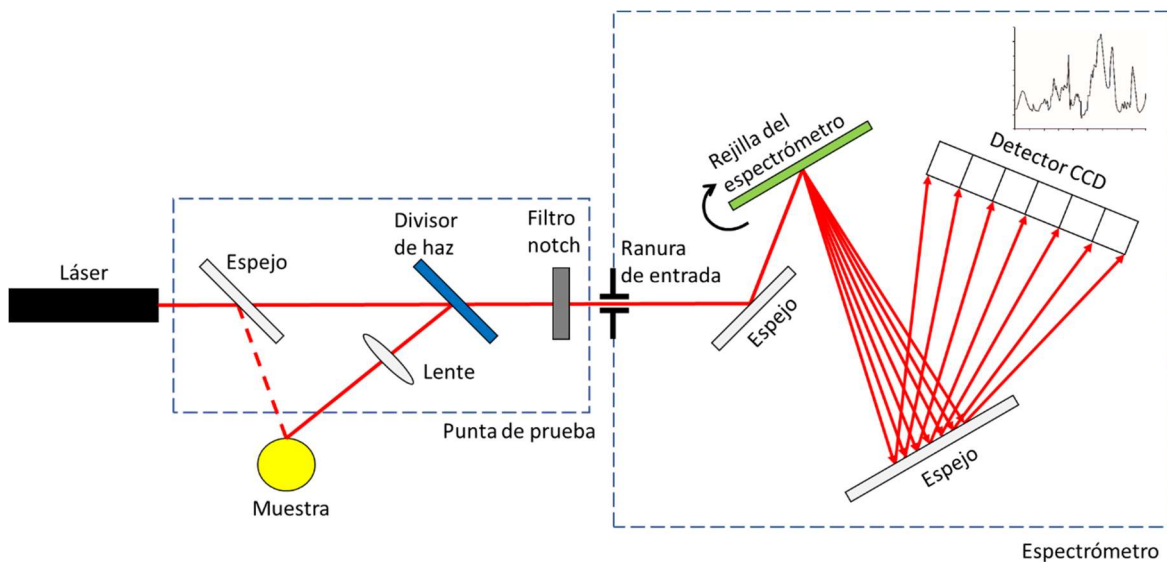


Figura 1.5. Diagrama espectrómetro Raman. Imagen adaptada de [49].

1.9. Absorción óptica

Para cuantificar la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra en función a la concentración de dopante presente, consideremos un haz incidente con una intensidad inicial I_i , el cual viaja a través de una muestra con espesor l , en este viaje los fotones que componen el haz pueden ser absorbidos del estado base a estados excitados, pues las órbitas de los electrones en un átomo se caracterizan por el número cuántico principal n y azimutal l . Cuando un electrón experimenta una transición de un nivel de mayor energía $E_{n_f l_f}$ a uno de menor energía $E_{n_i l_i}$, se dice que ha absorbido parte de la radiación incidente. Por lo que para cuantificar la variación de la intensidad en función a la densidad de átomos que pasan de estado base inicial (N_i) a un estado final (N_f) por medio de absorción de la radiación, se establece la siguiente ecuación diferencial:

$$dI = \sigma I(N_i - N_f)dx \quad (1.13)$$

Donde σ es la sección eficaz que presenta una molécula ante un flujo de fotones que componen el haz incidente. Ahora bien, integrando el primer miembro de la ecuación (1.13) para una intensidad incidente inicial I_i a una intensidad final I_f resultante del viaje a través de la muestra. Además de integrar el segundo miembro de la ecuación (1.13) para el espesor de la muestra se tiene

$$\int_{I_i}^{I_f} \frac{dI}{I} = \int_0^l \sigma(N_i - N_f)dx \quad (1.14)$$

$$I_f = I_i e^{\sigma(N_i - N_f)l} \quad (1.15)$$

La ecuación (1.15) es una versión decimal de la Lambert-Beer [50-51], siendo $\sigma(N_i - N_f)$ el coeficiente de absorción. Para soluciones diluidas, en las que absorbe exclusivamente la concentración de dopantes presentes en el vidrio se define la absorbancia como:

$$A = \log\left(\frac{I_i}{I_f}\right) = \alpha l \quad (1.16)$$

De donde definiremos el coeficiente de absorción o densidad óptica como:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = A/l \quad (1.17)$$

Finalmente, para establecer el espectro de absorción es necesario hacer incidir un haz de luz con una longitud de onda en el intervalo UV-Vis de 200-800 nm y medir para cada longitud de onda en pasos de 1 nm las variaciones de la intensidad inicial I_i y final I_f mediante la ecuación (1.16). El montaje experimental se presenta en la figura 1.6.

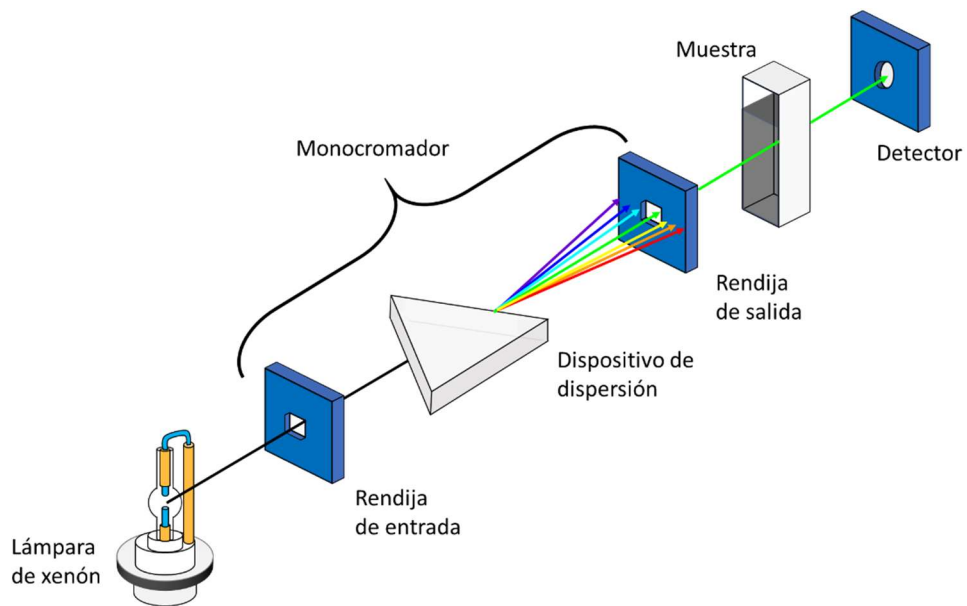


Figura 1.6. Diagrama espectrómetro de absorción. Imagen adaptada de [52].

1.10. Luminiscencia

La luminiscencia, es el fenómeno de emisión de radiación estimulada por diferentes mecanismos, químicos (quimioluminiscencia) [53], biológico (bioluminiscencia) [54], térmicos (termoluminiscencia) [55], ultrasónicos (sonoluminiscencia) [56], mecánicos (triboluminiscencia) [57], eléctricos (electroluminiscencia) [58], radiación ionizante (radioluminiscencia) [59] y la fotoluminiscencia ópticamente estimulada [60-62], la cual utilizaremos para el estudio de la luminiscencia en vidrios. De forma general nos centraremos en el estudio fluorescencia, que no es más que emisiones luminiscentes observadas una vez removida la fuente de excitación con un tiempo de vida del orden de microsegundos. La luminiscencia generada dentro de un vidrio puede ser intrínseca, y se suscita debido a recombinaciones electrón hueco asociados a los constituyentes de la matriz, generalmente observada en materiales semiconductores. Por otra parte, en este trabajo nos centraremos en la denominada luminiscencia extrínseca la cual produciremos por la adición de iones dopantes de metales de transición y lantánidos trivalentes a un vidrio de zinc fosfato que no presenta luminiscencia intrínseca. Debido a la naturaleza de las absorciones de los iones dopantes que utilizaremos, las longitudes de onda de excitación adecuadas serán las pertenecientes al intervalo ultravioleta del espectro (200-380 nm), excitaciones que mediante un mecanismo de down-shifting, en el cual, la energía absorbida por los iones dopantes promueve que los electrones en su estado fundamental busquen estabilidad en estados de mayor energía que tengan la misma multiplicidad del estado base. Al término de la estimulación externa, los iones incorporados se relajarán por rutas i) radiativas emitiendo emisiones en la región visible e infrarroja del espectro y ii) no radiativas en la que intervendrán fonones asociados a la matriz o por interacción del dopante con vecinos cercanos (relajaciones cruzadas).

En particular para un ion dopante si denotamos a R y NR , como las razones de recombinación radiativa y no radiativa, respectivamente. Podemos definir la probabilidad de relajación de un ion de su estado excitado a su estado base como $\left(\frac{dp}{dt} = \Sigma R + \Sigma NR\right)$. Y considerando la densidad de población electrónica n_e del nivel excitado dada por [63]:

$$\frac{dn_e}{dt} = -(\Sigma R + \Sigma NR)n_e \quad (1.18)$$

Cuya solución $n_e(t) = n_e e^{-(\Sigma R + \Sigma NR)t}$, definirá el de vida media $\tau = \frac{1}{\Sigma R + \Sigma NR}$, el cual discutiremos más adelante.

1.10.1. Espectros de excitación

El espectro de excitación de fotoluminiscencia es un gráfico obtenido de censar la intensidad luminiscente I_{PL} de una muestra en una longitud de onda fija λ_{em} , para un intervalo de longitudes λ_{ex} menores que la longitud de onda fija λ_{em} , tal que, $\lambda_{ex} < \lambda_{em}$. Esta técnica nos brindará información acerca de los estados electrónicos excitados permitiéndonos identificarlos, puesto que en general será conocida la especie dopante. Y con ello seleccionar un conjunto de longitudes de ondas de excitación óptimas para establecer los espectros de emisión y controlar las tonalidades de emisión.

1.10.2. Espectros de emisión

El espectro de emisión de fotoluminiscencia para una longitud de onda de excitación fija λ_{ex} censa la intensidad luminiscente de una muestra en un intervalo de longitudes de onda λ_{em} , tal que $\lambda_{ex} < \lambda_{em}$, para el caso de down-shifting. Este espectro nos otorga información acerca de la recombinación electrónica de los estados excitados al estado base, por la emisión radiativa, permitiendo identificarlos además de ser punto de partida para una caracterización colorimétrica.

El montaje experimental para la medición de los espectros de excitación y emisión es presentado en la figura 1.7.

1.10.3. Eficiencia cuántica de la fotoluminiscencia

La eficiencia cuántica luminiscente (PLQY) es una de las principales medidas para establecer materiales luminiscentes candidatos a aplicaciones tecnológicas. Esta técnica se encarga de establecer una razón entre los fotones emitidos por fotones absorbidos. Para generar esta medición se hace uso de una esfera integradora, la cual se encuentra recubierta con una cubierta totalmente reflectante, que tiene el fin de recolectar toda la intensidad de emisión dispersada de una muestra. Por lo que la PLQY es estimada mediante la expresión [64-65]:

$$PLQY = \frac{I_{em} - I_{bg}}{I_r - I_{ex}} \tag{1.19}$$

Donde I_{em} y I_{bg} son la intensidad de emisión integradas de la muestra y del trasfondo, respectivamente. Mientras que I_r y I_{ex} son las intensidades de excitación integradas de las muestras de la referencia sin muestra y con muestras, respectivamente.

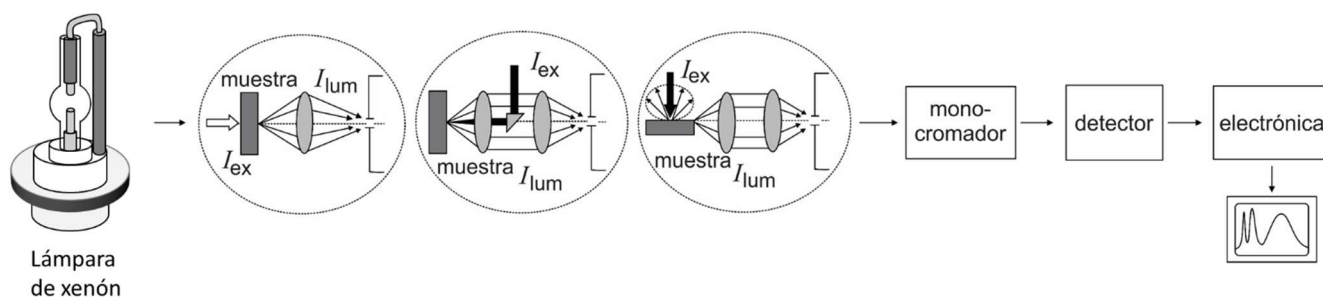


Figura 1.7. Diagrama espectrómetro de fluorescencia. Imagen adaptada de [61].

1.11. Colorimetría

La percepción visual humana es por demás interesante, las células foto receptoras en las retinas de nuestros ojos, necesitan intensidades de luz relativamente altas; además de sólo ser capaces de poder discernir entre dos señales ópticas, es decir, la combinación de dos o más tonalidades será percibida como un sólo color y no podrá reconocer los componentes primarios. Por lo que en base a la teoría de Youn-Helmholtz [66], que explica la percepción de la tonalidad de los objetos como combinación de los colores primarios rojo, verde y azul (RGB). En consecuencia, la comisión internacional para la iluminación (Commission Internationale de l'Eclairage) establece un protocolo denominado CIE1931 para caracterizar las tonalidades a partir de los espectros de emisión en función a los colores primarios RGB.

1.11.1. Coordenadas de color y diagrama de cromaticidad

El protocolo CIE1931 permite parametrizar las tonalidades de los espectros de emisión obtenidos como función de coincidencia de los tres colores primarios, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$. Los valores numéricos de estas funciones son proporcionados por la comisión internacional para la iluminación [67]. Además, se pueden generar colores artificiales denotados como X , Y y Z , también conocidos como valores triestímulos, los cuales proporcionan la potencia de cada una de las luces primarias, RGB, para un color $P(\lambda)$. Es decir, los valores X , Y y Z nos dice que tan rojo, verde y azul es una luz con una emisión $P(\lambda)$; y cada valor triestímulo representa el grado aproximado que experimenta cada tipo de cono retiniano cuando es iluminado con una emisión $P(\lambda)$. El grado de intensidad requerido por las componentes triestímulo para igualar la emisión $P(\lambda)$ están dados por las expresiones [67-68]:

$$X = \int_{380}^{780} \bar{x} P(\lambda) d\lambda \quad (1.20)$$

$$Y = \int_{380}^{780} \bar{y} P(\lambda) d\lambda \quad (1.21)$$

$$Z = \int_{380}^{780} \bar{z} P(\lambda) d\lambda \quad (1.22)$$

A partir de las ecuaciones de las ecuaciones (1.19), (1.20) y (1.21), establecemos las coordenadas de cromaticidad asociada las cuales son calculadas mediante las expresiones [67-69]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1.23)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1.24)$$

1.11.2. Temperatura de color correlacionada

La temperatura de color correlacionada (CCT) es una métrica útil que permite describir una coordenada de color a lo largo de una curva Planckiana relacionada a la radiación de cuerpo negro. En el cual, a medida del incremento de la temperatura de color, nos moveremos más hacia la región azul en el diagrama CIE1931. En contraste, a medida que la temperatura se reduce de color, nos moveremos más hacia la región roja en el diagrama CIE1931. Para el cálculo de la CCT, primeramente, se define un punto central en el diagrama de cromaticidad con coordenadas (x_e, y_e) , que en conjunto con algún punto (x, y) sobre la curva Planckiana, que serán usados para definir una línea que representará una temperatura T. Por lo que, la tangente del ángulo formado entre el eje Y y la recta que pasa por los puntos (x_e, y_e) y (x, y) es recíproca a la pendiente [70]:

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e} \quad (1.25)$$

Donde las coordenadas del centro son tomadas como $x_e=0.3320$ y $y_e=0.1858$, para minimizar el error. Finalmente, la CCT es una función polinómica tangente dada por la ecuación [70]:

$$CCT = 449n^3 + 3525n^2 - 6828.3n + 5520.33 \quad (1.26)$$

1.11.3. Pureza de color

Algunos sistemas tienden a priorizar tonalidades monocromáticas dependiendo del tipo dopante y de su concentración, las cuales generan emisiones próximas o sobre el borde del diagrama de cromaticidad CIE1931 que es definida como longitud de onda dominante. La longitud de onda dominante es estimada trazando una línea recta desde una coordenada igual a (0.3100, 0.3162) asociada a una fuente estándar de iluminación blanca tipo C [71-72], atravesando la coordenada de cromaticidad (x_s, y_s) del fosforo sujeto a estudio y prolongando la línea hasta interceptar con el borde del diagrama de cromaticidad. La pureza de color (CP) será entonces el cociente entre dos distancias, la primera, definida por la coordenada de color de la muestra sujeta a estudio (x_s, y_s) y la coordenada de cromaticidad de la fuente de iluminación estándar C (x_i, y_i) , y la segunda, definida por la coordenada de cromaticidad de la longitud de onda dominante (x_d, y_d) y la coordenada de cromaticidad de la fuente de iluminación estándar C (x_i, y_i) . Así, la pureza de color (CP) será descrita por la siguiente ecuación [71-72]:

$$CP = \frac{\sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100 \quad (1.27)$$

1.11.4. Índice de reproducción cromática

Una de las características más importantes para un candidato a W-LED es su capacidad para mostrar los colores verdaderos de los objetos iluminados por su emisión luminiscente. La capacidad para mostrar los colores será medida por el índice de reproducción cromática (CRI). El índice de reproducción cromática es un promedio dado por [73-75]:

$$CRI = \sum_{i=1}^8 \frac{R_i}{8} \quad (1.28)$$

Donde $R_i = 100 - 4.6\Delta E_i$ con $i = 1, \dots, 14$, que no es más que la representación de la diferencia de color de 14 muestras Munsell, iluminadas con una fuente de referencia y fuente de prueba.

1.12. Modelación de tiempos de vida media

Como ya hemos mencionado en la sección de luminiscencia, el tiempo de vida media estará dado por las razones de recombinación radiativa $\sum R$ y no radiativa $\sum NR$. Este último término brindara información de particular interés sobre los procesos de transferencia de energía relacionada a relajaciones cruzadas entre vecinos cercanos. El tiempo de vida media en general está dado por la ecuación [63]:

$$\tau = \frac{1}{\sum R + \sum NR} \quad (1.29)$$

Para el presente trabajo de tesis se utilizará la técnica experimental de medición de pulso, la cual consiste en activar emisiones luminiscentes en una muestra mediante el uso de una fuente de excitación pulsada con una longitud de onda conocida, monitoreando la emisión de la muestra en una longitud de onda óptima y aislada con el fin de evitar múltiples contribuciones. En la mediación, un pulso luz con longitud de onda λ_{ex} del orden de 0.01s (100Hz) activa emisiones luminiscentes en la muestra censadas por una fotomultiplicadora en intervalo de tiempo de 0-50ns, 0-200 μ s, 0-1ms y 0-2ms, con el fin de establecer el tiempo de vida fluorescente asociado a las especies dopante. Se obtendrá una gráfica semilogarítmica de la intensidad luminiscente normalizada en función del tiempo, que dependiendo del tipo de evolución temporal exponencial asociada, se estimará el tiempo de vida media promedio (τ_{ave}) para un modelo de una y dos exponenciales [76-77], mediante las expresiones presentadas en la Tabla 1.2.

Modelo	Tiempo de vida media promedio τ_{ave}
$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_{ave}}$	$\tau_{ave} = \frac{\int I(t)tdt}{\int I(t)dt} \quad (1.30)$
$I(t) = I_0 + Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}$	$\tau_{ave} = \frac{A\tau_1^2 + B\tau_2^2}{A\tau_1 + B\tau_2} \quad (1.31)$

Tabla 1.2. Modelos exponenciales de una y dos exponenciales, con sus respectivas expresiones para la estimación del tiempo de vida media promedio.

1.12.1. Modelo de Inokuti-Hirayama (H-I)

En 1965 M. Inokuti y F. Hirayama [78] presentan la relación entre la razón de transferencia de energía y el tiempo de decaimiento de las emisiones luminiscentes. En el tratamiento teórico se asumen los siguiente:

- i) La transferencia de energía sólo ocurre de un ion donador a un ion receptor ($D \rightarrow R$) y mientras que las transferencias entre iones donantes ($D \rightarrow D$) y iones receptores ($R \rightarrow R$) se considera insignificante.
- ii) El movimiento Browniano de traslación de las partículas es suficientemente lento, por lo que se asume que el intercambio de energía entre un ion donador y un ion receptor sucede a una distancia crítica definida.
- iii) La razón de transferencia de energía es tomada de forma independiente a la orientación iónica.

Tomando en consideración los tres puntos anteriores, la probabilidad P_D de encontrar un ion donador, que transfiera energía a n receptores circundantes a una distancia R_c , dentro de un volumen finito está dado por [78]:

$$P_D = e^{-t/\tau_D} \prod_{i=0}^n e^{-tW_{DR}(Rc_i)} \quad (1.32)$$

Donde τ_D es el tiempo de decaimiento intrínseco del donador, $W_{DA}(Rc_i)$ es la razón de transferencia de un donador (D) a un receptor (R) en función de la distancia critica de interacción R_c . Ahora bien, a escala macroscópica la intensidad luminiscente del donador $I(t)$ es proporcional al promedio de la probabilidad P_D en un volumen de simetría esférica lo suficientemente grande, tal que, contenga un número de donadores del orden de la constante de Avogadro. Por lo que, la intensidad luminiscente estará dada como [78-79]:

$$I(t) = I_0 e^{[-t/\tau_D - \gamma_s t^{3/5}]} \quad (1.33)$$

Donde I_0 es la intensidad luminiscente del ion donador al tiempo cero, γ_s es el parámetro de transferencia de energía para una interacción multipolar $s = 6$ dipolo dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo, $s=10$ cuadrupolo-cuadrupolo, el cual está dado por la siguiente relación [79]:

$$\gamma_s = \frac{4\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \rho_a R_c^3 \quad (1.34)$$

Donde ρ_a y R_c son la concentración de aceptores y $\Gamma(1 - 3/s)$ es la función para las interacciones multipolares $s = 6$ dipolo-dipolo con $\Gamma = \sqrt{\pi}$, $s = 6$ dipolo-cuadrupolo con $\Gamma \approx 1.434$ y $s = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo con $\Gamma \approx 1.298$. Las ecuaciones (1.32-1.33) constituyen el modelo de I-H, que en conjunto con la definición para la eficiencia de transición y la distancia promedio sobre una distribución aleatoria, descritas por las siguientes expresiones [79]:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (1.35)$$

$$D_{RAN} = 2 \left(\frac{3}{4\pi\rho_D} \right) \quad (1.36)$$

El conjunto de ecuaciones (1.32-1.35) permitirán estimar la eficiencia de recombinación de un ion donador a un ion receptor, la distancia critica de interacción, la naturaleza electrostática predominante de la transferencia de energía. Además, las ecuaciones (1.34) y (1.36) permitirá establecer si la transferencia de energía ocurre entre clústeres de pares donador-receptor ($D \rightarrow R$), lo cual sucede si, $R_c > D_{RAN}$. O entre pares donador-receptor ($D \rightarrow R$) asilados, que ocurre cuando, $R_c < D_{RAN}$.

1.12.2. Modelo de Burstein

El modelo de Inokuti-Hirayama es aplicable en sistemas diluidos, es decir, de baja concentración dopante. Debido a que a altas concentraciones dopantes la transferencia de energía donador-donador toma relevancia. Por ello, A. I. Burstein [80], expande el modelo de Inokuti-Hirayama considerando las interacciones donador-donador ($D - D$). En el modelo de Burstein se asume que la energía resultante de la recombinación electrónica activada en un donador tiene la misma probabilidad de transferirse por medios electrostáticos de un donador a un receptor o de forma dinámica entre donadores vecinos que superponen sus

funciones de onda. Para el régimen en el que la razón entre los microparámetros donador-receptor C_{DR} y donador-donador C_{DD} , es mucho menor que 1, lo que sucede para una interacción multipolar $s = 6$ de tipo dipolo-dipolo para ambos mecanismos donador-receptor y donador-donador al mismo tiempo. Por lo que, la probabilidad de encontrar un ion que transfiera energía a n receptores a una distancia crítica R_c , además de migrar parte de dicha energía a donadores que superponen su función de onda estará dado por:

$$P_D = e^{-t/\tau_D} \left[\prod_{i=0}^n e^{-tW_{DR}(R_{c_i})} \right] e^{-tW_{DD}} \quad (1.37)$$

Y nuevamente, a escala macroscópica la intensidad luminiscente del donador $I(t)$ es proporcional al promedio de la probabilidad P_D en un volumen de simetría esférica lo suficientemente grande, tal que, contenga un número de donadores y aceptores del orden de la constante de Avogadro. Por lo que, la intensidad luminiscente estará dada como [80-81]:

$$I(t) = I_0 e^{[-t/\tau_D - \gamma_s t^{3/s} - Kt]} \quad (1.38)$$

Donde K es conocido como parámetro de migración de energía, el cual encontraremos mediante el ajuste del modelo teórico a datos experimentales. También, la ecuación asociada al parámetro de transferencia de energía γ_6 para una interacción electrostática $s = 6$ dipolo-dipolo se reescribirá en función al microparámetro de transferencia C_{DR} como [81]:

$$\gamma_6 = \frac{4}{3} \pi^{3/2} \sqrt{C_{DR}} \quad (1.39)$$

Del cual podremos estimar el radio de interacción crítica R_c donador aceptor mediante la ecuación:

$$C_{DR} = R_c^6 / \tau_D \quad (1.40)$$

Los reactivos utilizados para la fabricación de los vidrios y algunas de sus características tales como punto de fusión, peso molecular, marca y pureza son presentados en la tabla 2.1. También, la tabla 2.2. presenta la marca y el modelo de los equipos utilizados en la fabricación y caracterización de los vidrios.

2.1. Equipos y reactivos

Nombre	Fórmula	Punto de fusión (°C)	Peso molecular (gr/mol)	Marca	Pureza (%)
Óxido de Zinc	ZnO	1975	31.38	Sigma Aldrich	≥ 99.0
Fosfato de amonio monobásico	NH ₄ H ₂ PO ₄	190	115.03	Sima Aldrich	≥ 98.5
Cloruro de Plata	AgCl	455	143.32	Sigma Aldrich	99.0
Óxido de Samario	Sm ₂ O ₃	2335	348.72	Sigma Aldrich	99.9
Nitrato de europio pentahidratado	Eu(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	85	428.86	Sigma Aldrich	99.9
Óxido de Manganeso	MnO ₂	535	86.9368	Fermont	95.0
Óxido de terbio	Tb ₄ O ₇	2387	747.70	Sigma Aldrich	99.9
Óxido de tulio	Tm ₂ O ₃	2341	385.87	Sigma Aldrich	99.9

Tabla 2.1. Descripción detallada de los reactivos utilizados para la fabricación de las muestras.


Equipo	Marca	Modelo	
Báscula	U.S. SOLID	USS-DBS	
Mufla	Across International	CF1700	
Difractómetro de rayos X	Malver Panalytical	Empyrean	
Raman	Horiba	LabRam HR	
Absorción óptica	Cary	5000	
Espectrómetro de fotoluminiscencia Tiempos de vida media	Edinburgh	FLS 1000	

Tabla 2.2. Equipos para la fabricación, caracterización estructural, óptica y luminiscente.

2.2. Metodología experimental

Para la síntesis de la matriz se propone una proporción de 40-60 mol % de óxido de zinc (ZnO) y pentóxido de fosforo (P₂O₅), respectivamente. El P₂O₅ se obtiene a partir de fosfato de amonio monobásico (NH₄H₂PO₄) tal como se muestra en la ecuación (2.1):



El peso de la mezcla a fundir es de 15.5 gr de ZnO y P₂O₅. Se estima el equivalente en gramos de cloruro de plata (AgCl) correspondientes a un dopaje de plata (Ag⁺) en el intervalo de 1-6 % mol. Para los co-dopantes óxido de samario (Sm₂O₃) y nitrato de europio pentahidratado (Eu(NO₃)₃ · 5H₂O) se calcula el peso en gramos correspondiente a un dopaje de samario (Sm³⁺) y europio (Eu³⁺) en el intervalo 0.2- 1.0 % mol. Se evalúa la cantidad en gramos del codopado de óxido de manganeso (MnO₂), considerando la concentración de Mn²⁺ en el intervalo 1-5 % mol. Por último, se calcula la cantidad en gramos para un co-dopado de Tb₄O₇ y Tm₂O₃ en un rango de 0.2-1.0 % mol. La composición nominal de las muestras se presenta en la Tabla 2.3. Una vez establecidas las cantidades en gramos estas son pesadas en una báscula digital U.S. SOLID modelo USS-DBS para posteriormente ser mezcladas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de tono homogéneo, el cual es vertido en un crisol tipo copela, que es introducido dentro de una mufla eléctrica Acros Furnace CF1700, a 1200°C por una hora. La mezcla fundida resultante es rápidamente enfriada entre un molde en forma de disco y una placa, ambos de aceros inoxidable a temperatura ambiente, con el fin de dar forma a las muestras y evitar procesos de oxidación en la plata garantizando la valencia +1.

Muestra	ZnO (% mol)	P ₂ O ₅ (% mol)	Ag (% mol)	Sm (% mol)	Eu (% mol)	Mn (% mol)	Tm ₂ O ₃ (% mol)	Tb ₄ O ₇ (% mol)
Host	40	60						
1Ag	40	60	1					
2Ag	40	60	2					
3Ag	40	60	3					
4Ag	40	60	4					
5Ag	40	60	5					
6Ag	40	60	6					
3Ag-0.2Sm	40	60	3	0.2				
3Ag-0.4Sm	40	60	3	0.4				
3Ag-0.6Sm	40	60	3	0.6				
3Ag-0.8Sm	40	60	3	0.8				
3Ag-1.0Sm	40	60	3	1.0				
3Ag-0.2Eu	40	60	3		0.2			
3Ag-0.4Eu	40	60	3		0.4			
3Ag-0.6Eu	40	60	3		0.6			
3Ag-0.8Eu	40	60	3		0.8			
3Ag-1.0Eu	40	60	3		1.0			
3Ag-1.0Mn	40	60	3			1		
3Ag-2.0Mn	40	60	3			2		
3Ag-3.0Mn	40	60	3			3		
3Ag-4.0Mn	40	60	3			4		
3Ag-5.0Mn	40	60	3			5		
3Ag-0.2Tb ₄ O ₇	40	60	3				0.2	
3Ag-0.4Tb ₄ O ₇	40	60	3				0.4	
3Ag-0.6Tb ₄ O ₇	40	60	3				0.6	
3Ag-0.8Tb ₄ O ₇	40	60	3				0.8	
3Ag-1.0Tb ₄ O ₇	40	60	3				1.0	
3Ag-0.2Tm ₂ O ₃	40	60	3					0.2
3Ag-0.4 Tm ₂ O ₃	40	60	3					0.4
3Ag-0.6 Tm ₂ O ₃	40	60	3					0.6
3Ag-0.8 Tm ₂ O ₃	40	60	3					0.8
3Ag-1.0 Tm ₂ O ₃	40	60	3					1.0

Tabla 2.3. Composición nominal de las muestras.

2.3. Descripción de las muestras

Los vidrios sintetizados presentan una alta transparencia, adecuada para su caracterización estructural, óptica y luminiscente lo que permite descartar tratamientos de pulido. Todas las muestras exhiben una forma de disco con un radio de 1.5 cm y un espesor de 0.2 mm. Al término de la síntesis y al alcanzar el equilibrio térmico de la temperatura ambiente (25°C) todas las muestras son evaluadas mediante una lámpara ultra violeta con longitudes de onda 365 nm con el fin de garantizar su homogeneidad. Las muestras con un dopaje y co-dopaje intermedio se presentan en la Figura 2.1 iluminadas con luz ambiental y luz ultravioleta.

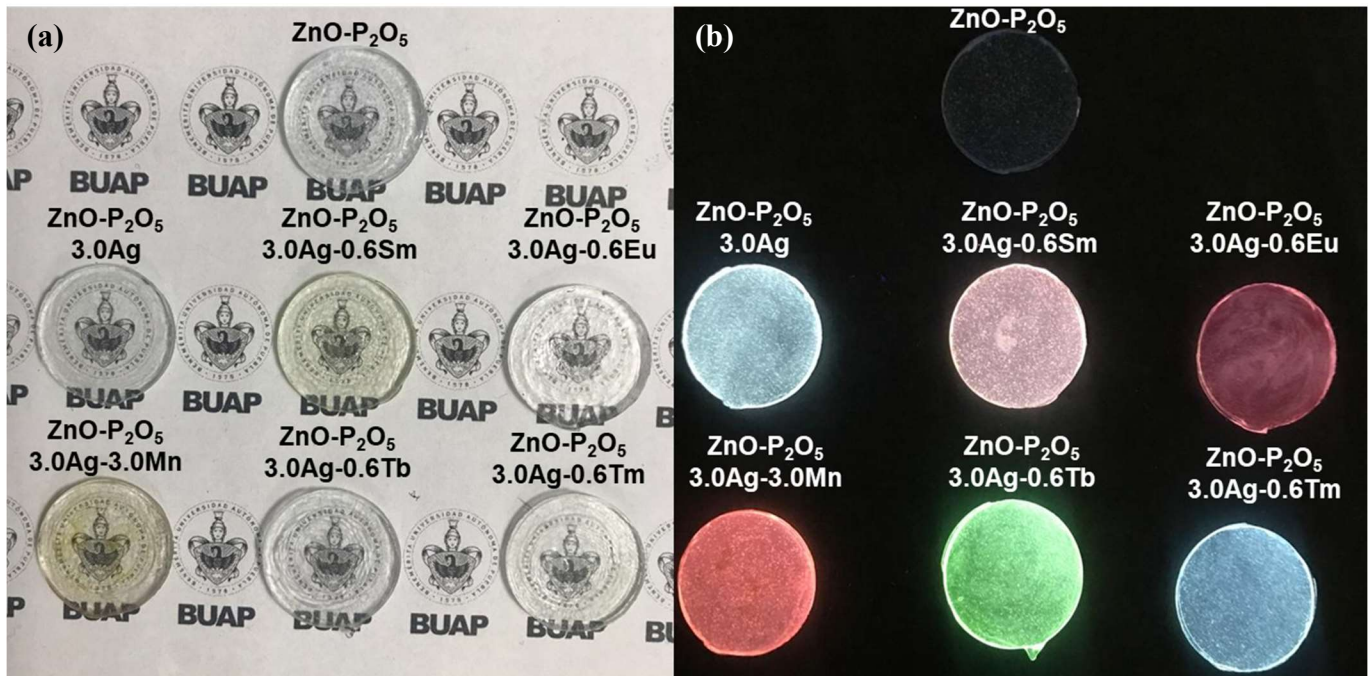


Figura 2.1. Vidrios ZnO-P₂O₅, ZnO-P₂O₅:3.0Ag, ZnO-P₂O₅:3.0Ag-0.6Sm, ZnO-P₂O₅:3.0Ag-0.6Eu, ZnO-P₂O₅:3.0Ag-3.0Mn, ZnO-P₂O₅:3.0Ag-0.6Tb₄O₇ y ZnO-P₂O₅:3.0Ag-0.6Tm₂O₃, bajo (a) luz ambiental y (b) luz ultravioleta (365 nm)

3.1. Difracción de rayos X

La figura 3.1 presenta los patrones de difracción para los sistemas a) ZnO-P₂O₅:xAg, b) ZnO-P₂O₅:3Ag-xSm, c) ZnO-P₂O₅:3Ag-xEu, d) ZnO-P₂O₅:3Ag-xMn, e) ZnO-P₂O₅:3Ag-xTb₄O₇ y f) ZnO-P₂O₅:3Ag-xTm₂O₃, con el fin de obtener información sobre el efecto de la composición, se consideró la matriz vítrea dopada con concentraciones baja, media y alta de Ag⁺ y RE³⁺. Los patrones de difracción, en todos los casos, carecen de picos de difracción de bien definidos y de alta intensidad, lo que es evidencia de la naturaleza amorfa de las muestras. En la mayoría de los espectros se presenta una amplia banda entre $2\theta = 25-30$, que es asociada a dispersión difusa de los rayos X debido a las unidades catiónicas (PO₄)⁻³ y las cadenas fosfáticas que constituyen. Este hecho evidencia orden a corto alcance, el cual se estudiará a detalle en la espectroscopia Raman.

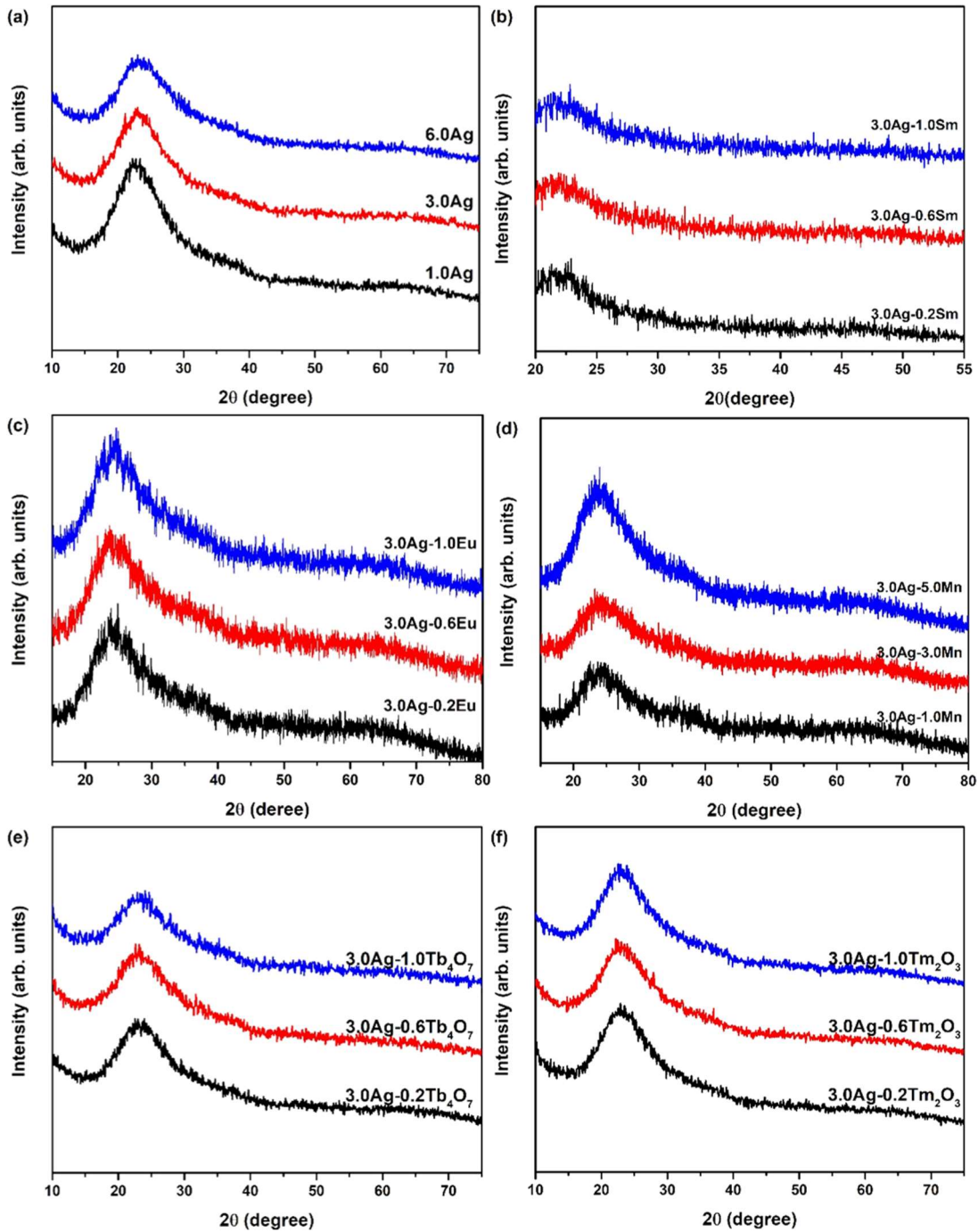


Figura 3.1. Difracción de rayos X para los sistemas vítreos (a) $Zn-OP_2O_5:xAg$, (b) $ZnO-P_2O_5:3Ag-xSm$ [24], (c) $Zn-OP_2O_5:3Ag-xEu$ [25], (d) $ZnO-P_2O_5:3Ag-xMn$, (e) $Zn-OP_2O_5:3Ag-xTb_4O_7$ y (f) $ZnO-P_2O_5:3Ag-xTm_2O_3$.

3.2. Espectroscopia Raman

La figura 3.2 muestra los espectros dispersión Raman para los sistemas a) ZnO-P₂O₅:xAg, b) ZnO-P₂O₅:3Ag-xSm, c) ZnO-P₂O₅:3Ag-xEu, d) ZnO-P₂O₅:3Ag-xMn, e) ZnO-P₂O₅:3Ag-xTb₄O₇ y f) ZnO-P₂O₅:3Ag-xTm₂O₃. Todos los sistemas muestran modos de vibración en 350, 702, 1206, y 1252 cm⁻¹. Los modos de vibración han sido asignados a oscilaciones de deformación de poliedros de fosfato de zinc amorfo (350 cm⁻¹), vibraciones simétricas de un par de fosfatos coordinados a un oxígeno (P-O-P) dentro de unidades tetraédricas fosfáticas de tipo Q² (702 cm⁻¹) y finalmente vibraciones simétricas y asimétricas de dos oxígenos no puentes coordinados a un fosfato (PO₂) dentro de unidades tetraédricas de tipo Q² (1206 y 1252 cm⁻¹) [19-21]. Particularmente, en presencia de Eu³⁺, el sistema presenta una banda adicional localizada en 1549 cm⁻¹, la cual crece en función del incremento de la concentración de los iones de Eu³⁺. Tal banda es vinculada al oxígeno molecular intersticial (Q-band, O²) [82-83]. La ausencia de esta banda para la muestra dopada únicamente con Ag⁺ sugiere que las cadenas tetraédricas de tipo Q² conectadas por dos oxígenos (PO₂), no se ven afectadas por la presencia de los iones de plata Ag⁺ y clusters de Ag (Ag_mⁿ⁺), alojados en las cadenas tetraédricas fosfáticas [23]. Por lo que al incrementar el contenido de los iones de Eu³⁺ se promueve una competencia por ocupar sitios aniónicos (PO₄)³⁻ entre los iones de plata Ag⁺, clústeres de plata Ag_mⁿ⁺ y Eu³⁺. Una vez que se incrementa la concentración de iones de Eu³⁺ se induce la aparición de oxígeno molecular intersticial para compensar carga y estabilizar el sistema [24-26].

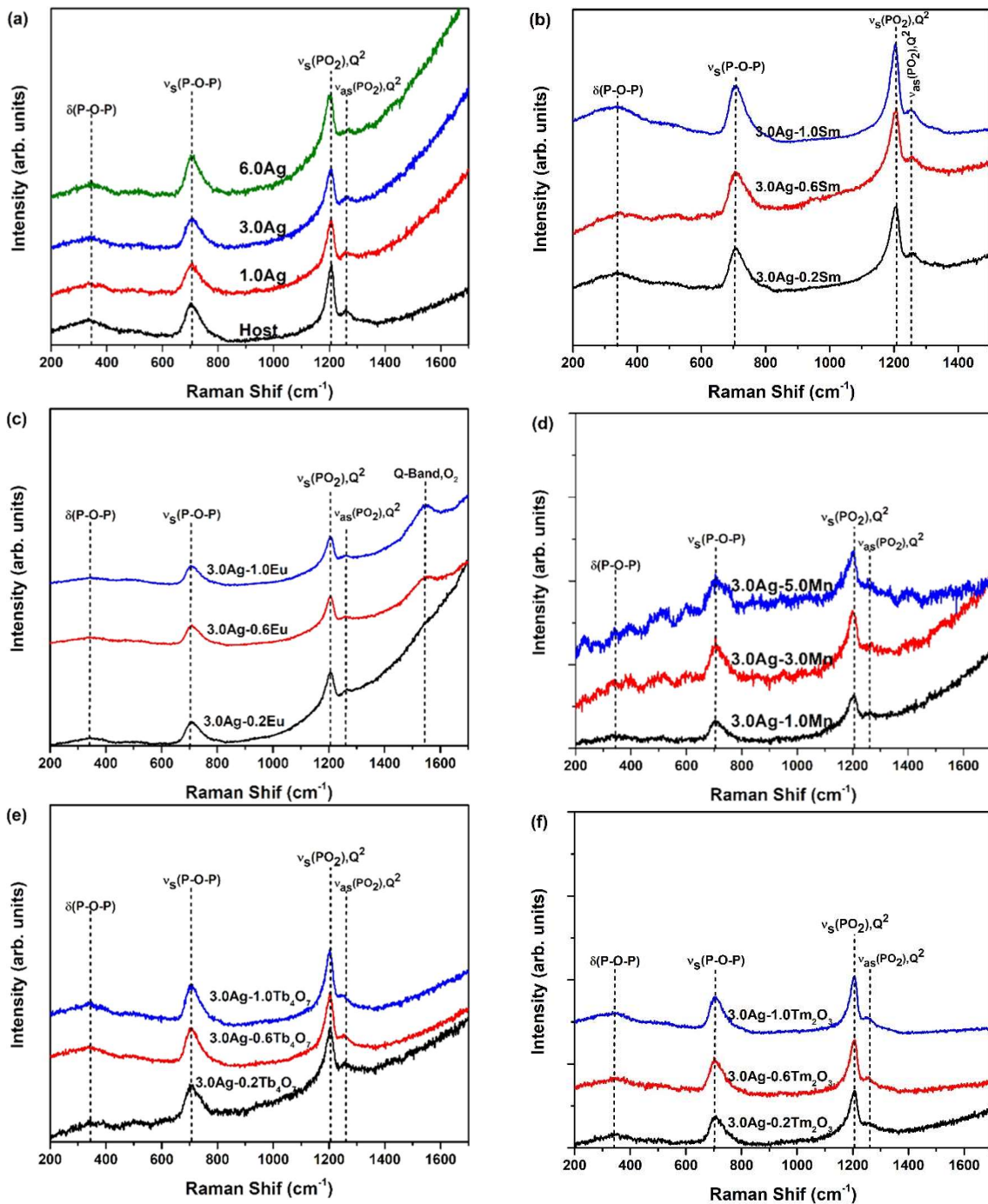


Figura 3.2. Espectros Raman para los sistemas vitreos (a) $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5:x\text{Ag}$, (b) $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5:3\text{Ag-}x\text{Sm}$ [24], (c) $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5:3\text{Ag-}x\text{Eu}$ [25], (d) $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5:3\text{Ag-}x\text{Mn}$, (e) $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5:3\text{Ag-}x\text{Tb}_4\text{O}_7$ y (f) $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5:3\text{Ag-}x\text{Tm}_2\text{O}_3$.

3.3. Espectroscopia de absorción

La figura 3.3 muestra los espectros absorción óptica para los sistemas (a) ZnO-P₂O₅:xAg, (b) ZnO-P₂O₅:3Ag-xSm, (c) ZnO-P₂O₅:3Ag-xEu, (d) ZnO-P₂O₅:3Ag-xMn, (e) ZnO-P₂O₅:3Ag-xTb₄O₇ y (f) ZnO-P₂O₅:3Ag-xTm₂O₃. Para todos los sistemas se han seleccionado la matriz una muestra de baja, media y alta concentración. El sistema dopado únicamente con Ag⁺ (Fig. 3.3 (a)) despliega una banda de absorción centrada en 318 nm, asociada con la transición $Ag_m^{n+}:S_0 \rightarrow S_1$ de clústeres de Ag [24-26]. La intensidad de banda se incrementa con la concentración de Ag⁺, lo cual sugiere un aumento de clústeres de Ag. La ausencia de una banda alrededor de 400 nm descarta la presencia de segregación de plasmones de Ag (nanopartículas de Ag⁰).

Para el sistema con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de samario (figura 3.3 (b)), se observa que la intensidad de la banda de absorción relacionada a la absorción de clústeres de Ag se incrementa hasta la muestra con 0.4 % mol de Sm³⁺. Este comportamiento sugiere que la presencia de Sm³⁺ favorece el crecimiento de los clusters Ag_m^{n+} mediante un mecanismo de oxidación reducción ($Sm^{3+} + e^- \rightarrow Sm^{2+}$, $Sm^{2+} + Ag^+ \rightarrow Sm^{3+} + Ag^0$ y $(m-n)Ag + nAg^+ \rightarrow Ag_m^{n+}$) [24-25]. Para concentraciones de Sm³⁺ superiores a 0.4 % mol, la presencia de clústeres de Ag comienza a inhibirse y tal hecho es asociado a un proceso de competencia entre clústeres de Ag y Sm³⁺ por ocupar sitios aniónicos tetraédricos proporcionados por las cadenas fosfáticas de tipo Q². Además de la banda de absorción de clústeres de Ag, se observan las bandas de absorción características de Sm³⁺ asociadas a las transiciones $^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{7/2}$, $^4D_{3/2}$, $^6P_{7/2}$, $^6P_{3/2}$, $^6P_{5/2}$, $^4M_{17/2}$, $^4I_{13/2}$ y $^4I_{11/2}$, en 343, 360, 374, 401, 415, 438, 465 y 477 nm, respectivamente [24].

Los espectros de absorción presentados en la figura 3.3 (c) para el sistema ZnO-P₂O₅:3Ag-xEu, además de la absorción de clústeres de Ag exhibe bandas típicas de Eu³⁺: $^7F_0 \rightarrow ^5H_6$, 5H_3 , 5H_7 , 5D_4 , $^5G_{2,3,4,5}$, 5L_8 , 5L_6 y 5D_3 ubicadas en 318, 362, 37, 383, 393, 412, 465, 525 y 535 nm, respectivamente [25, 26]. De forma similar al sistema con un contenido fijo de Ag⁺ al 3.0 % mol y contenido variable de Sm³⁺, el sistema ZnO-P₂O₅:3Ag-xEu para una concentración mayor a 0.2 % mol de Eu³⁺ muestra una reducción de la absorción de clústeres de Ag, lo cual indica nuevamente una inhibición en la formación de clústeres Ag durante el proceso de síntesis.

Este comportamiento indica que la reacción de óxido reducción responsable de la formación de clústeres de Ag ($Eu^{3+} + e^{-} \rightarrow Eu^{2+}$, $Eu^{2+} + Ag^{+} \rightarrow Eu^{3+} + Ag^0$ y $(m - n)Ag^0 + nAg^{+} \rightarrow Ag_m^{n+}$) no está teniendo lugar durante el proceso de fundido y enfriamiento rápido [24-26].

La figura 3.3 (d) despliega los espectros de absorción del sistema ZnO-P₂O₅:3Ag-xMn, en el cual persiste la presencia de la banda de absorción de los clústeres de Ag. En presencia de Mn²⁺ se aprecia la banda de absorción ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1(G) + {}^4E(G)$ en 407 nm [84-85], la cual incrementa en función al contenido de Mn.

El sistema ZnO-P₂O₅:3Ag-xTb₄O₇ presenta los espectros de absorción mostrados en la figura 3.3 (e). Además de la banda de clústeres de Ag se aprecian bandas de absorción características del Tb³⁺: ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$, ${}^5L_{7,8}$, 5D_2 , ${}^5L_9 + {}^5G_6$, ${}^5L_{10}$, ${}^5D_3 + {}^5G_6$ y 6D_4 en 317, 338, 350, 357, 369, 377 y 484 nm [86-87], que se ven intensificadas a medida que incrementa la concentración de Tb₄O₇.

Por último, los espectros de absorción de conjunto de muestras ZnO-P₂O₅:3Ag-xTm₂O₃ son exhibidos en la figura 3.3 (f), revelando nuevamente la banda de absorción de los clústeres de Ag. Con la incorporación de Tm³⁺ se observa la aparición de bandas de absorción relacionadas a las transiciones Tm³⁺: ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$, ${}^1H_6 \rightarrow {}^1D_2$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$, ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ y ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ en 357, 465, 475, 686 y 792 nm [88-90].

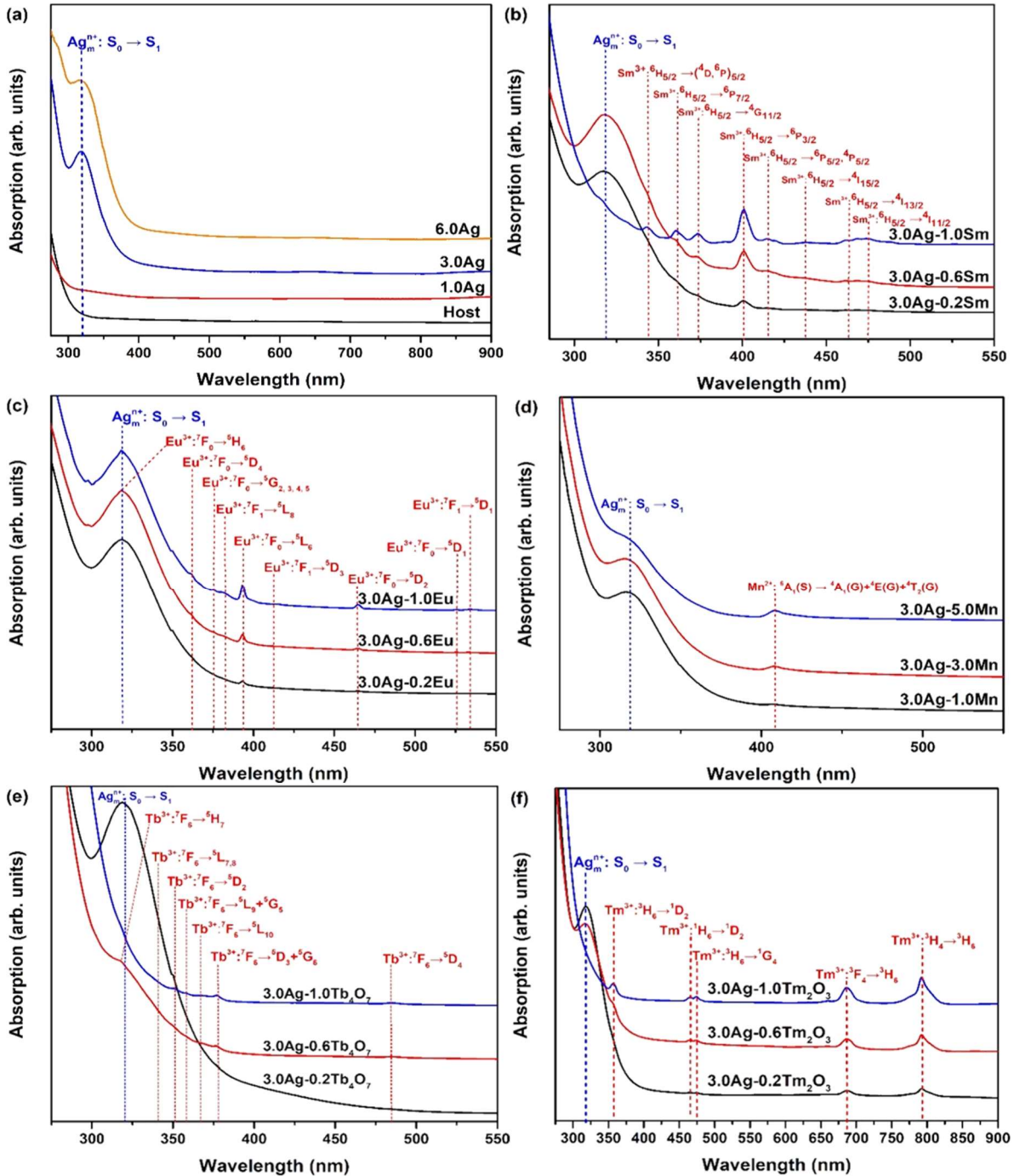


Figura 3.3. Espectros de absorción óptica para los sistemas vítreos (a) ZnO-P₂O₅:xAg, (b) ZnO-P₂O₅:3Ag-xSm [24], (c) ZnO-P₂O₅:3Ag-xEu, (d) ZnO-P₂O₅:3Ag-xMn, (e) ZnO-P₂O₅:3Ag-xTb₄O₇ y (f) ZnO-P₂O₅:3Ag-xTm₂O₃.

3.4. Propiedades luminiscentes ZnO-P₂O₅:xAg

El espectro de excitación asociado a el sistema ZnO-P₂O₅-xAg es presentado en la figura 3.4. (a), el cual se obtuvo monitoreando la emisión de clústeres de Ag en 460 nm. El espectro despliega dos bandas amplias en los intervalos de 200-280 nm y 280-425 nm, asociadas con las transiciones $4d^{10} \rightarrow 4d^95s$ y $Ag_m^{n+}:S_0 \rightarrow S_1$, respectivamente [23-26]. El incremento en la intensidad de emisión y el desplazamiento al rojo de la banda relacionada a la transición $Ag_m^{n+}:S_0 \rightarrow S_1$ y según el contenido de Ag ésta asociado a la formación y crecimiento de clusters. De acuerdo con reportes teóricos el tamaño de tales clústeres formados por la aglomeración de especies Ag^+ y Ag^0 es subnanométrico [91-93], los cuales se alojan dentro de sitios aniónico proporcionado por las cadenas fosfáticas de la matriz. Para establecer las longitudes óptimas de excitación y estudiar en la medida de lo posible los diferentes niveles asociados a los iones de Ag (Ag^+) y los clústeres de plata Ag, en la figura 3.4 (b) se muestra la deconvolución por bandas Gaussianas del espectro de excitación de la muestra con 4.0 % mol de Ag. Se observa que la excitación está compuesta por tres bandas centradas en 235, 330, 360 nm, siendo la más energética asociada con iones aislados Ag^+ , mientras que las restantes corresponden a clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). A partir de la figura 3.4 (b), seleccionamos las siguientes longitudes de onda de excitación i) 235 nm, con el fin de perturbar a los iones aislados Ag^+ y favorecer la transferencia de energía entre iones Ag^+ a clústeres de Ag ($Ag^+ \rightarrow Ag_m^{n+}$); ii) 280 nm para co-excitar iones aislados de Ag y clústeres de Ag y iii) 330, 350 y 380 nm, con el fin de excitar directamente clústeres de Ag ($Ag_m^{n+}:S_0 \rightarrow S_1$) y modular la intensidad de la emisión.

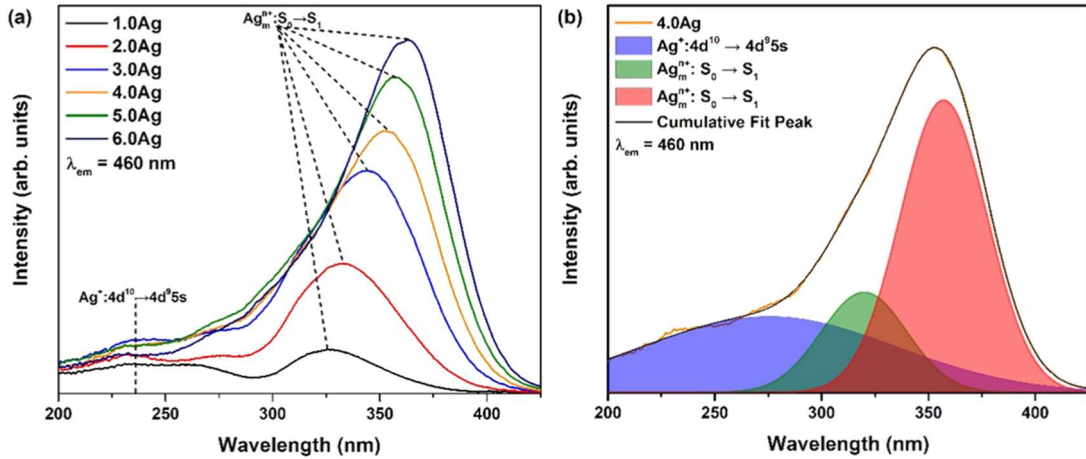


Figura 3.4. (a) Espectro de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con diferentes concentraciones de Ag, monitoreado la emisión en 460 nm, (b) Deconvolución por bandas gaussianas del espectro de excitación para la muestra con 4.0 % mol de Ag.

Una vez establecidas las longitudes de onda de excitación mediante los criterios expuestos, se presentan en la figura 3.5 (a) el espectro de emisión para el sistema ZnO-P₂O₅ con diferentes cantidades de Ag. Bajo una excitación de 235 nm, el espectro presenta dos bandas, una aguda centrada en 295 nm atribuida a la transición $Ag^+ : 4d^9 5s \rightarrow 4d^{10}$. Adicionalmente se observa una banda ancha en 395 nm que es asociada con la superposición de las transiciones $Ag_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$ y $Ag_m^{n+} : T_1 \rightarrow S_0$. Además, se observa que, en función de la concentración de Ag, disminuye la intensidad en la banda asociada a la transición $Ag^+ : 4d^9 5s \rightarrow 4d^{10}$, lo cual va acompañado con el incremento de las bandas asociadas a la emisión de clústeres de Ag ($Ag_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$ y $Ag_m^{n+} : T_2 \rightarrow S_0$). Este comportamiento puede explicarse considerando que, para bajas concentraciones de Ag^+ se favorece la presencia de iones aislados de Ag^+ anclados en sitios aniónicos. Conforme se incrementa el contenido de Ag, las especies Ag^+ y Ag^0 tienden a acercarse, favoreciendo la formación de clústeres de Ag subnanométricos a partir de la reacción: $(Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0, Ag^+ + Ag^0 \text{ y } (m - n)Ag^0 + nAg^+ \rightarrow Ag_m^{n+})$ [23-26]. Para lograr la caracterización y la vinculación de las bandas con sus respectivas transiciones, se genera la deconvolución por bandas Gaussianas para cada espectro. Como ejemplo de este proceso en la figura 3.5 (b) presenta la deconvolución del espectro de emisión de una muestra dopada con 4.0 % mol de Ag, a partir del cual se identificaron las transiciones $4d^9 5s \rightarrow 4d^{10}$, $S_1 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow S_0$, localizadas en 295, 395 y 495 nm, respectivamente.

Como hemos mencionado, el incremento en la concentración de Ag⁺ promueve el crecimiento de la banda centrada en 395 nm en la región azul del espectro. En este contexto, la tonalidad de las emisiones es caracterizada mediante su coordenada de color obtenida a partir del protocolo CIE1931. Se observa en la figura 3.5 (c) que todas las muestras bajo una excitación de 235 nm presentan una tonalidad azul, con una pureza de color de 98% y longitud de onda dominante de 468 nm.

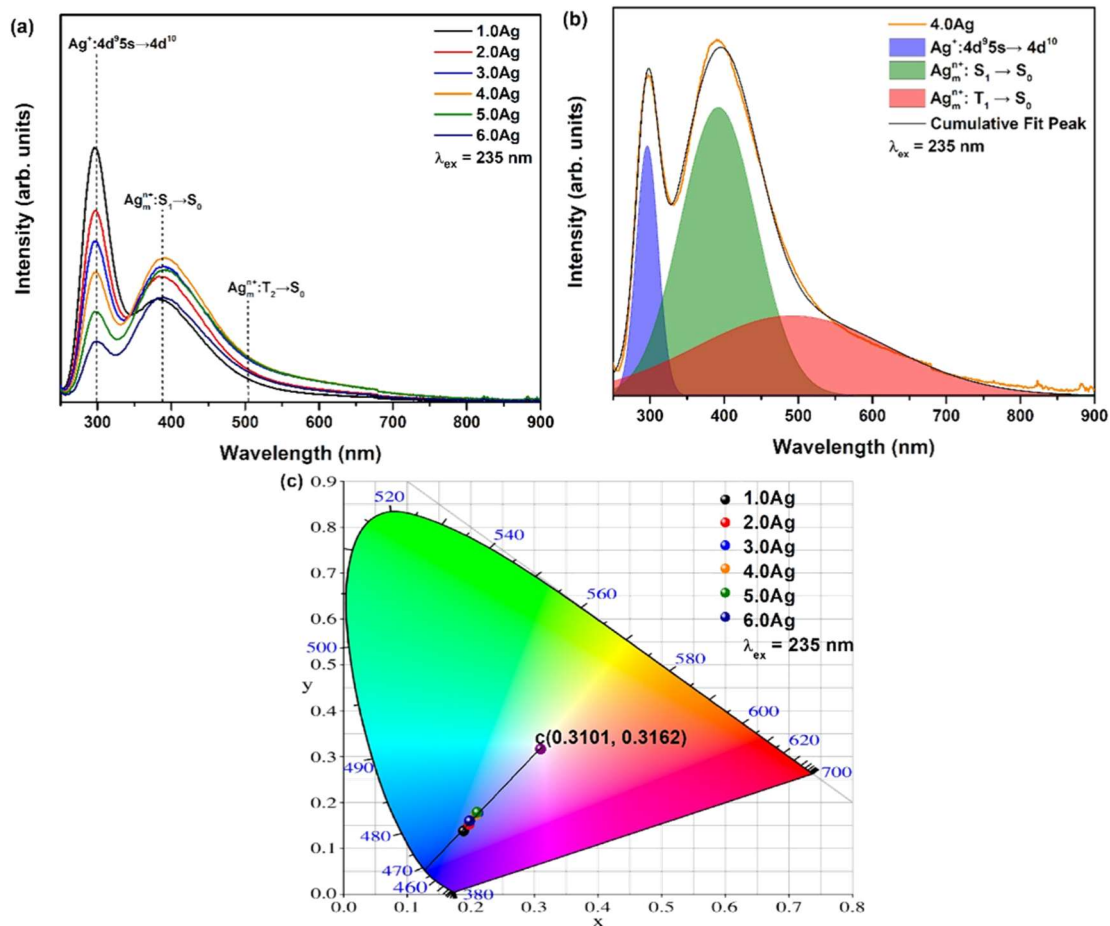


Figura 3.5. (a) Espectro de emisión para el vidrio ZnO-P₂O₅ con diferentes concentraciones de Ag, bajo una excitación de 235 nm. (b) Deconvolución por bandas gaussianas del espectro de emisión para la muestra con 4.0 % mol de Ag. (c) Diagrama de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P₂O₅ dopado con diferentes cantidades de Ag, bajo una excitación de 235 nm.

En la figura 3.6 se exhiben los espectros de emisión para el vidrio ZnO-P₂O₅ con diferentes concentraciones de Ag, bajo las excitaciones de clústeres de Ag en (a) 280nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 380 nm. Como se puede observar en la figura 3.6 (a), el espectro está compuesto por dos bandas, una comprendida en el intervalo 290-350 nm con una intensidad máxima en 318 nm asociada la transición $Ag^+ : 4d^9 \rightarrow 4d^{10}5s$, de iones aislados Ag^+ . La segunda banda comprendida en el intervalo 350-900 nm con una intensidad máxima en 550 nm está asociada con la superposición de las transiciones $Ag_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0, T_2 \rightarrow S_0$ y $T_1 \rightarrow S_0$, de clústeres de Ag. Es evidente que a medida que incrementa la concentración de Ag se reduce la intensidad de los iones aislados de Ag^+ , hasta casi extinguirse para una concentración de 6.0 % mol de Ag. Este comportamiento es seguido por un incremento de la emisión de clústeres de Ag, la cual alcanza un óptimo en una concentración de 4.0 % mol. Para concentraciones mayores, la intensidad decrece debido a un efecto de quenching. Bajo las excitaciones de 330, 350 y 380 nm (figuras. 3.6 (b)-(d)), los espectros despliegan únicamente las bandas de emisión asociadas a clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). A diferencia de los espectros obtenidos bajo excitación en 280 nm, la forma de línea depende de la longitud de onda de excitación. Adicionalmente, se observa que la intensidad de la emisión se incrementa gradualmente sin observar un efecto de quenching. No se empleó una concentración mayor debido a la oxidación ocasionada por la concentración de Ag. Para asociar las transiciones electrónicas a las emisiones descritas, se genera la correspondiente deconvolución como se observa en la figura 3.7 (a)-(d). Es de resaltar que la forma del espectro de emisión queda en función de la longitud de onda de excitación, lo que es reflejado en el incremento de las emisiones en la región azul del espectro conforme incrementa la longitud de onda de excitación. Este comportamiento es atribuido a la distribución de tamaños de clústeres de Ag [23-25]. En la figura 3.8, y Tabla 3.1 se presentan las coordenadas de color (x, y), temperaturas de color correlacionadas (CCT), tonalidad de emisión, índice de reproducción cromática (CRI). Bajo una excitación de 280 nm obtenemos coordenadas de color cercanas a (0.325, 0.355), con valores de CCT en el intervalo 6110-5708 K, lo cual revela tonalidades blancas frías (Cold White), con un índice de reproducción cromática en el intervalo 96-97%. Bajo una excitación de 330 nm, se obtienen coordenadas de color cercanas a (0.289-0.318), con tonalidad blanca fría (Cold White) y valores de CCT el rango de 8926-7180 K. Los valores de CRI se localizan en el intervalo 94-91%. Bajo el óptimo de excitación 350 nm, se

tienen coordenadas de color cercanas a (0.272-0.292), con valores de CCT en el rango de 11278-8802 K, lo cual confiere tonalidades que van del blanco azulado (Bluish-White) a blanco frío (Cold-White), con un valor de CRI en el intervalo 97-93%. Por último, para una longitud de onda de excitación 380 nm, la cual se localiza en el borde del espectro de excitación se obtienen coordenadas de color cercanas a (0.244, 0.277), presentando valores de CCT en el intervalo 14656-13422 K, desplegando una tonalidad blanca azulada (Bluish-White), valores de CRI entre 94-89%. Como se puede observar, en general las coordenadas de cromaticidad son muy cercanas a luz blanca fría y neutra, utilizada de forma comercial en tecnologías de iluminación [94-96], además presenta elevados índices de reproducción cromática los cuales son adecuados para la psique del consumo humano [97,98].

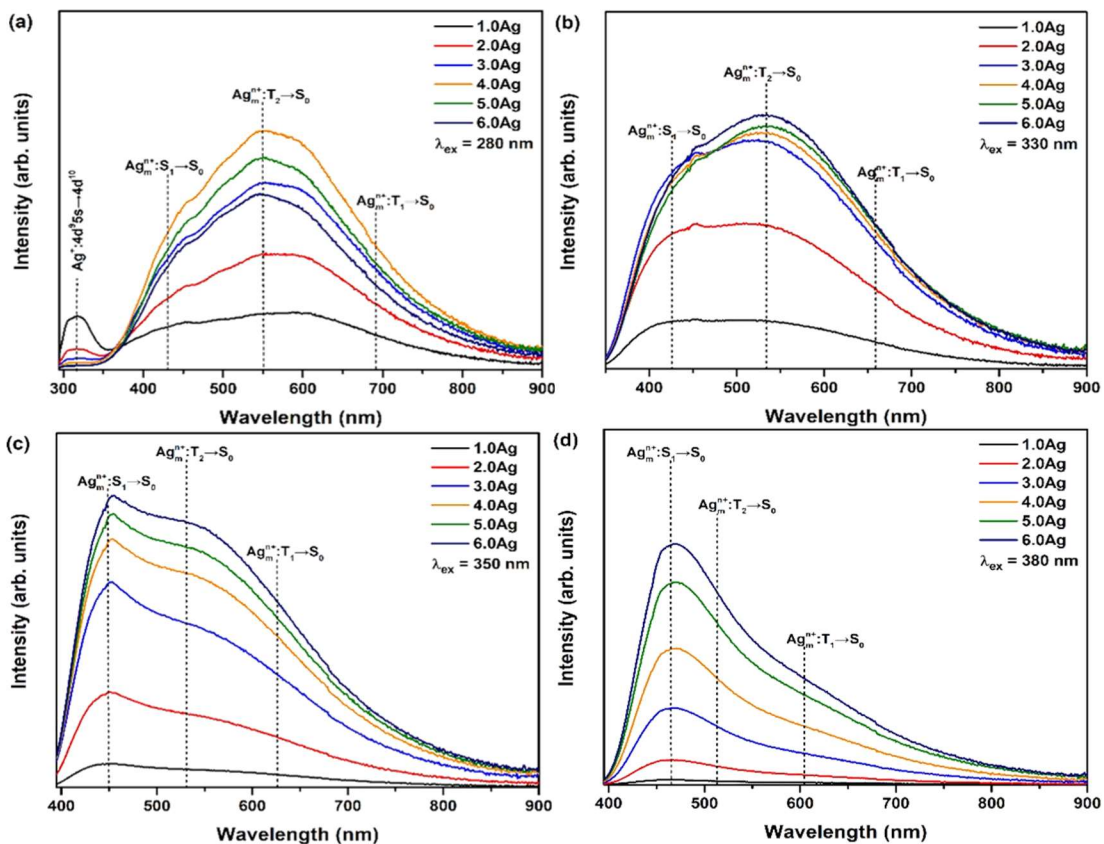


Figura 3.6. Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P₂O₅ con diferentes concentraciones de Ag, bajo una excitación de (a) 280 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 380 nm.

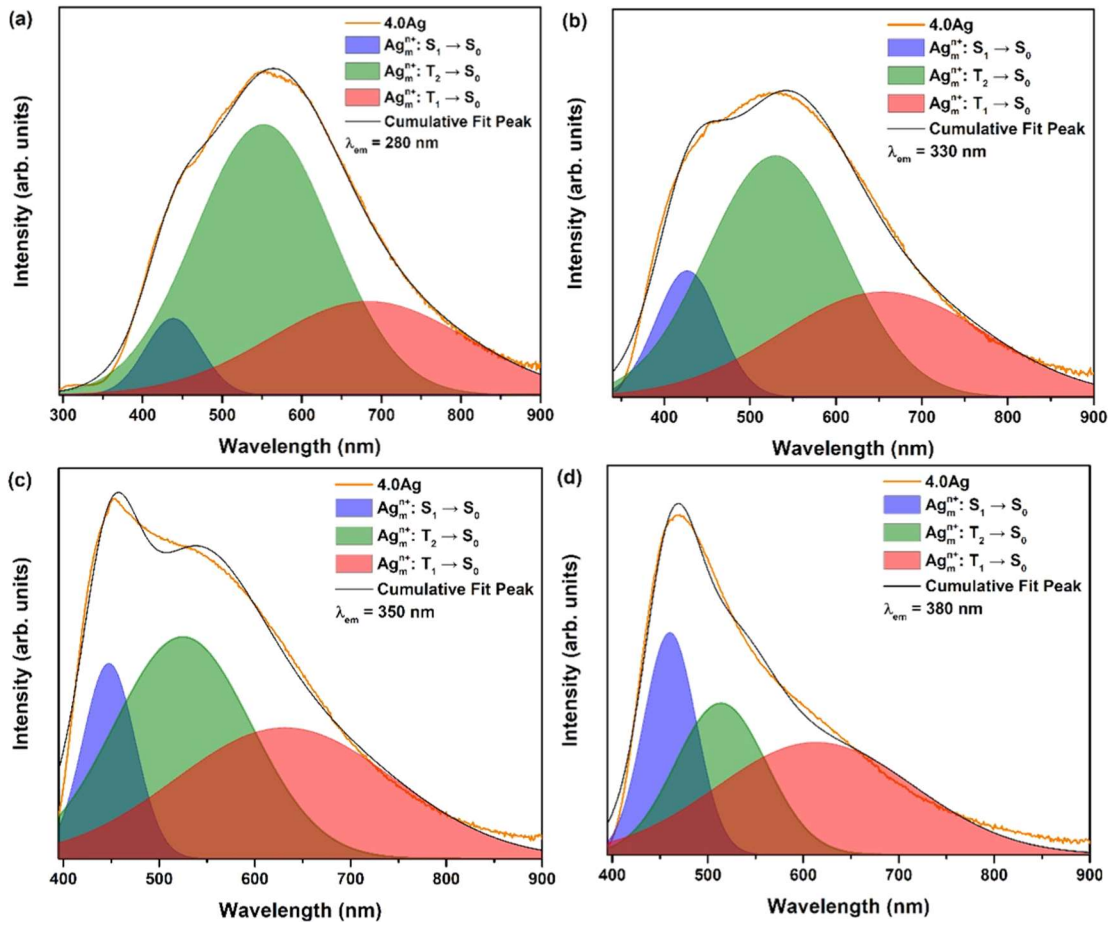


Figura 3.7. Deconvolución de los espectros de emisión para el vidrio ZnO-P₂O₅ dopado con cuatro 4.0 % mol de Ag, bajo una excitación de (a) 280 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 380 nm.

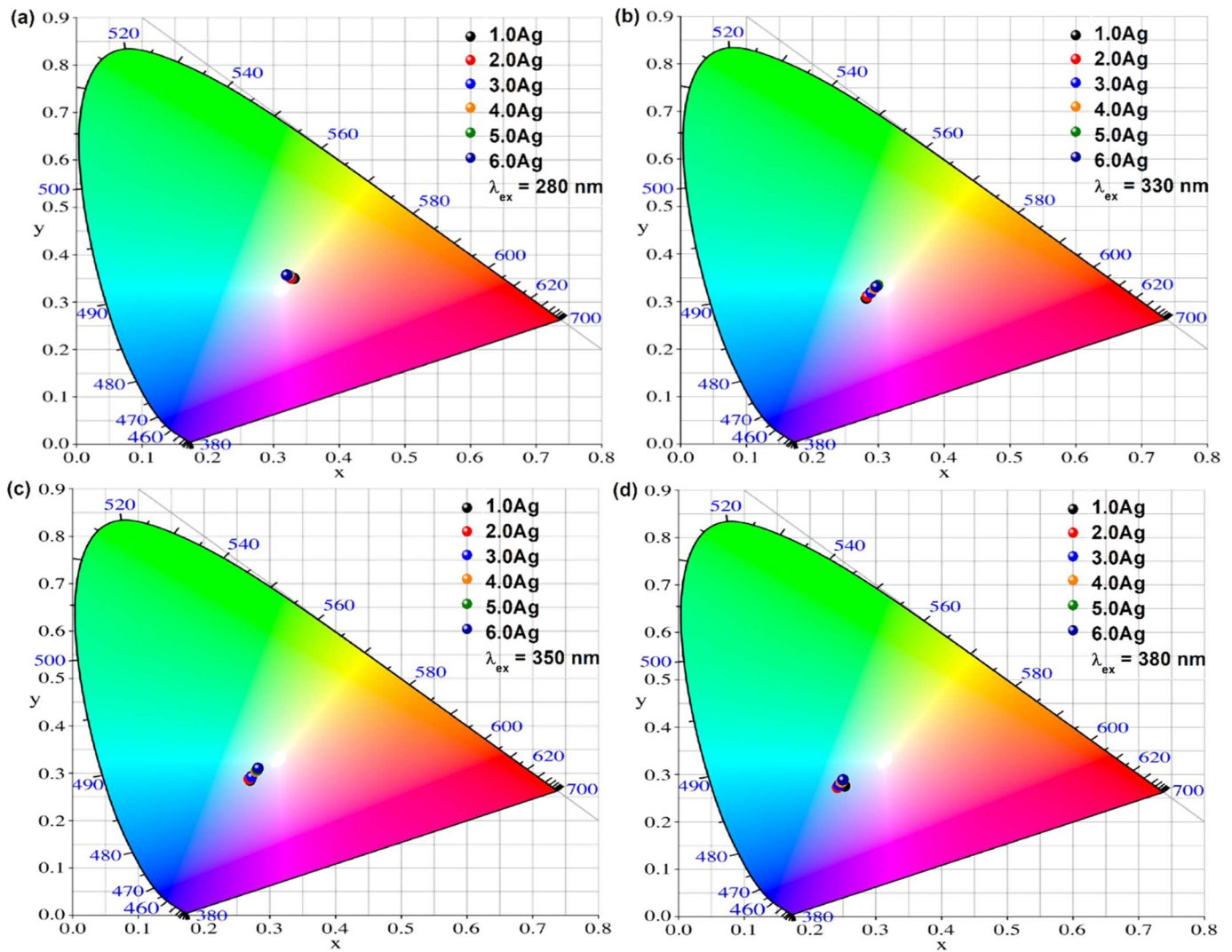


Figura 3.8. Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P₂O₅ dopado con diferentes cantidades de Ag, bajo una excitación de (a) 280 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 380 nm.

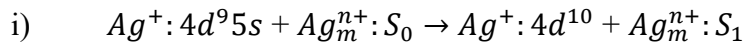
Vidrio	x	y	CCT (K)	Tonalidad	CRI (Ra)
$\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$					
1.0Ag	0.319	0.333	6110	Cold White	96
2.0Ag	0.327	0.352	5708	Cold White	93
3.0Ag	0.325	0.355	5778	Cold White	91
4.0Ag	0.325	0.358	5791	Cold White	90
5.0Ag	0.323	0.358	5868	Cold White	90
6.0Ag	0.319	0.355	6038	Cold White	90
$\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$					
1.0Ag	0.282	0.306	8926	Cold White	94
2.0Ag	0.284	0.310	8679	Cold White	94
3.0Ag	0.289	0.318	8088	Cold White	93
4.0Ag	0.295	0.326	7551	Cold White	92
5.0Ag	0.299	0.333	7180	Cold White	92
6.0Ag	0.297	0.331	7354	Cold White	91
$\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$					
1.0Ag	0.270	0.284	11278	Bluish White	97
2.0Ag	0.269	0.286	11233	Bluish White	96
3.0Ag	0.272	0.292	10491	Bluish White	95
4.0Ag	0.279	0.303	9309	Cold White	94
5.0Ag	0.281	0.306	9038	Cold White	94
6.0Ag	0.282	0.310	8802	Cold White	93
$\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$					
1.0Ag	0.253	0.274	14656	Bluish White	94
2.0Ag	0.242	0.271	17048	Bluish White	90
3.0Ag	0.244	0.277	15691	Bluish White	90
4.0Ag	0.248	0.283	14214	Bluish White	89
5.0Ag	0.251	0.288	13303	Bluish White	89
6.0Ag	0.250	0.288	13422	Bluish White	89

Tabla 3.1. Coordenadas de color (x, y), las temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P₂O₅:xAg bajo las excitaciones 280, 330, 350 y 380 nm.

Como se ha expuesto, la forma del espectro depende de la longitud de onda usada para perturbar el sistema, por lo que seleccionando la longitud de onda adecuada será posible priorizar ciertas emisiones asociadas a las diferentes transiciones electrónicas de los iones de plata Ag^+ y los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). En este marco se analizan los perfiles de vida media para las especies de plata presentes. Bajo una excitación pulsada de 235 nm y monitoreando la emisión en 295 nm del nivel $4d^9 \rightarrow 4d^{10}5s$ de los iones de Ag^+ (figura 3.9 (a)). Para los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) bajo una excitación pulsada de 350 y 375 nm monitoreando la emisión en 460 nm nivel $S_1 \rightarrow S_0$ y 750 nm niveles $T_2, T_1 \rightarrow S_0$, (figura 3.9 (c) y (b)), respectivamente. Se observa que a medida que se incrementa la concentración de Ag la evolución temporal de los niveles $Ag^+:4d^9 \rightarrow 4d^{10}5s$ y $Ag_m^{n+}: S_1 \rightarrow S_0$ y $T_2, T_1 \rightarrow S_0$ se acorta, evidenciando transferencia de energía no radiativa vía relajación cruzada. Los datos de los decaimientos son desplazados para fijar la intensidad máxima en $t = 0$, con el fin de realizar una estimación del tiempo promedio de vida promedio (τ_{ave}) mediante las ecuaciones (1.30) y (1.31), para posteriormente ser ajustados mediante el modelo de Burstein [80,81]. Como se plasma en la Tabla 3.2 y 3.3 a medida que aumenta el contenido de Ag el tiempo de vida media promedio τ_{ave} de los iones de Ag y de los clústeres Ag (Ag_m^{n+}) se acortan gradualmente en el intervalo 9.92-7.99 μs y 4.28-374 ns, respectivamente. Este efecto es seguido por un incremento de las eficiencias de transferencia de energía η_{ET} en el rango de 0.59-0.19 y 0.08-0.12. Por lo tanto, se implica la existencia de una transferencia de energía no radiativa entre iones de Ag. Por otra parte, el ajuste mediante el modelo de Burstein para la muestra dopada con 4 % mol de Ag es presentado en la figura 3.9 (b) ($\lambda_{ex} = 235nm$, $\lambda_{em} = 295$ nm) y (d) ($\lambda_{ex} = 375$ nm, $\lambda_{em} = 460$). Para ambos casos se ha considerado el tiempo de vida media intrínseco (τ_0) asociado para la muestra de 1.0 % mol de Ag^+ en el modelo de Burstein y se asume que para esta concentración los procesos de relajación cruzada son despreciables. Para cada una de las muestras, se obtienen valores para el parámetro de transferencia de energía electrostático (γ_s) donde el subíndice s hace referencia al tipo de interacción electrostática, $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $s = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo. Asimismo, se obtienen valores para el parámetro de migración de energía dinámico K . Los valores de transferencia de energía γ_s y migración de energía K , se muestran en la Tabla 3.2 y 3.3. En todos los casos, el mejor ajuste para el decaimiento en 295 nm relacionado al nivel $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$ asociado con los iones de Ag^+ , se obtiene visualmente

para una interacción, $s = 6$ dipolo-dipolo y refutado mediante el coeficiente de determinación R^2 , como se ilustran en la figura 3.9 (b). Los parámetros de transferencia de energía γ_6 y migración de energía K incrementan respectivamente de 48.74 a 182.00 $s^{-\frac{1}{2}}$ y 3.34 a $13.40 \times 10^3 s^{-1}$, indicando mejoras en la transferencia y migración de energía. También, mediante las ecuaciones (1.39) y (1.40) y de los valores obtenidos para γ_6 se calculan los valores correspondientes para el micro parámetro de migración C_{DR} en el intervalo 0.42-0.16 $\times 10^{-4} \text{ cm}^6 s^{-1}$ y la distancia critica de interacción en la cual decrece de 2.72 a 2.31 Å, valores muy similares a los reportados en la literatura [91-93]. Para el ajuste del decaimiento monitoreado en 460 nm relacionado al nivel $S_1 \rightarrow S_0$ y asociado con los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), se obtiene visualmente para una interacción, $s = 6$ dipolo-dipolo para las muestras con 1, 2, 3 y 4 % mol de Ag y $s = 8$ dipolo-cuadrupolo para las muestras con 5, 6 % mol de Ag. Se encuentran un incremento para γ_6 en el intervalo 2.97-5.023 ($\times 10^3 s^{1/2}$) y γ_8 en el rango 0.251-0.422 ($\times 10^3 s^{-3/8}$). Ahora bien, ya que los clústeres son un conglomerado de iones de Ag^+ y Ag^0 no será posible estimar la distancia de interacción crítica puesto que la teoría de Burstein se enmarca para el estudio de iones donadores independientes. Por último bajo una excitación de 350 nm y monitoreando la emisión en 750 nm, se estudia la evolución temporal de las transiciones $T_1 \rightarrow S_0$ y $T_2 \rightarrow S_0$, las cuales tienen tiempos de recombinación similares figura 3.9 (e). Se puede notar que la evolución temporal asociada no se acorta mientras el contenido de Ag crece, por lo que se puede asumir que la transferencia de energía no radiativa de los niveles $Ag_m^{n+}: T_1, T_2 \rightarrow S_0$ es despreciable. Debido a la forma de línea, se estima el tiempo de vida promedio (τ_{ave}) mediante un modelo de doble exponencial, ecuación (1.31). Se obtienen valores en el intervalo 0.119-0.221 ms.

La correlación entre el acortamiento del tiempo de vida media y el hecho de la atenuación de la banda de emisión de los iones de $Ag^+ : 4d^9 \rightarrow 4d^{10}5s$ a la par del incremento de la banda de emisión $S_1 \rightarrow S_0$ asociada a los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), sugiere la transferencia de energía de iones aislados de Ag a clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). Estas evidencias son de utilidad para establecer las contribuciones de las especies luminiscentes presentes en el vidrio ZnO-P₂O₅, y permiten establecer la siguiente ruta de transferencia de energía, las cuales son ilustradas en la figura 3.10.



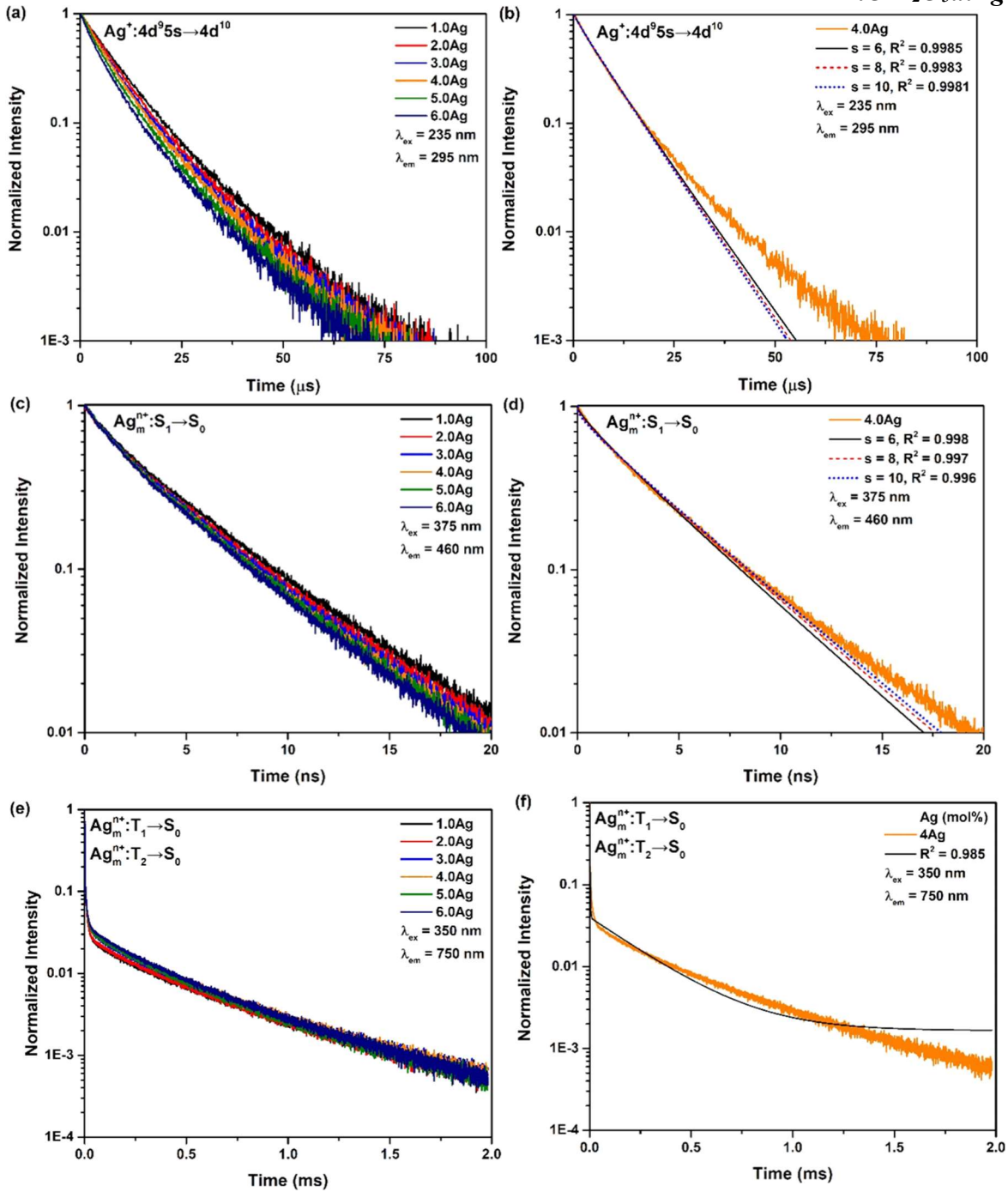


Figura 3.9. Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ con diferentes concentraciones de Ag, bajo una excitación de (a) 235 nm, (c) 375 nm y (e) 350, monitoreando la emisión en 295 nm, 460 nm y 750 nm, respectivamente. (b) y (d) Ajustes por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para la muestra dopada con 4.0 % mol de Ag y (f) ajuste por un modelo de doble exponencial para la muestra dopada con 4.0 % mol de Ag.

Vidrio	τ_{ave} (μ s)	η_{ET}	γ_6 ($s^{-\frac{1}{2}}$)	K ($\times 10^3 s^{-1}$)	C_{DR} ($\times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$)	R_c (Å)
$\lambda_{ex} = 235$ nm						
$\lambda_{em} = 295$ nm						
1.0Ag	9.920	---	48.74	3.34	0.42	2.72
2.0Ag	9.333	0.059	61.60	10.00	0.17	2.34
3.0Ag	9.100	0.082	98.74	7.20	0.19	2.39
4.0Ag	8.759	0.117	96.58	14.40	0.10	2.15
5.0Ag	8.302	0.163	123.40	18.40	0.10	2.17
6.0Ag	7.990	0.194	182.00	13.40	0.16	2.32

Tabla 3.2. Tiempo de vida media promedio, τ_{ave} (μ s). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetro de transferencia de energía para una intención electrostática, $s = 6$ dipolo – dipolo, γ_6 ($s^{-\frac{1}{2}}$). Parámetro de migración dinámica, K (s^{-1}). Micro parámetro de transferencia de energía C_{DR} ($\times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$). Distancia de interacción crítica, R_c (Å), para $Ag^+ - Ag^+$.

Vidrio	I_0	A	B	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{ave} (ns)	η_{ET}	γ_6 ($\times 10^3 s^{-1/2}$)	γ_8 ($\times 10^3 s^{-3/8}$)
$\lambda_{ex} = 375$ nm									
$\lambda_{em} = 460$ nm									
1.0Ag	0.005	0.27	0.73	1.23	4.59	4.28		2.97	0.25
2.0Ag	0.006	0.18	0.82	0.66	4.03	3.91	0.08	3.92	0.33
3.0Ag	0.004	0.28	0.72	1.14	4.30	4.00	0.06	4.11	0.34
4.0Ag	0.005	0.24	0.76	0.91	4.03	3.82	0.10	4.71	0.39
5.0Ag	0.003	0.30	0.70	1.23	4.26	3.92	0.08	4.55	0.38
6.0Ag	0.004	0.25	0.75	0.98	3.97	3.74	0.12	5.02	0.42
$\lambda_{ex} = 350$ nm									
$\lambda_{em} = 750$ nm									
1.0Ag	0.002	0.95	0.05	0.002	0.232	0.199			
2.0Ag	0.002	0.95	0.04	0.002	0.244	0.204			
3.0Ag	0.002	0.95	0.05	0.002	0.240	0.207			
4.0Ag	0.002	0.95	0.05	0.002	0.252	0.219			
5.0Ag	0.002	0.95	0.05	0.002	0.241	0.208			
6.0Ag	0.002	0.95	0.06	0.002	0.249	0.221			

Tabla 3.3. I_0 , A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ_1 (ns) y lenta τ_2 (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetros de transferencia de energía γ_6 ($\times 10^3 s^{-1/2}$) y γ_8 ($\times 10^3 s^{-3/8}$) para una interacción $s=6$ y 8 dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo respectivamente.

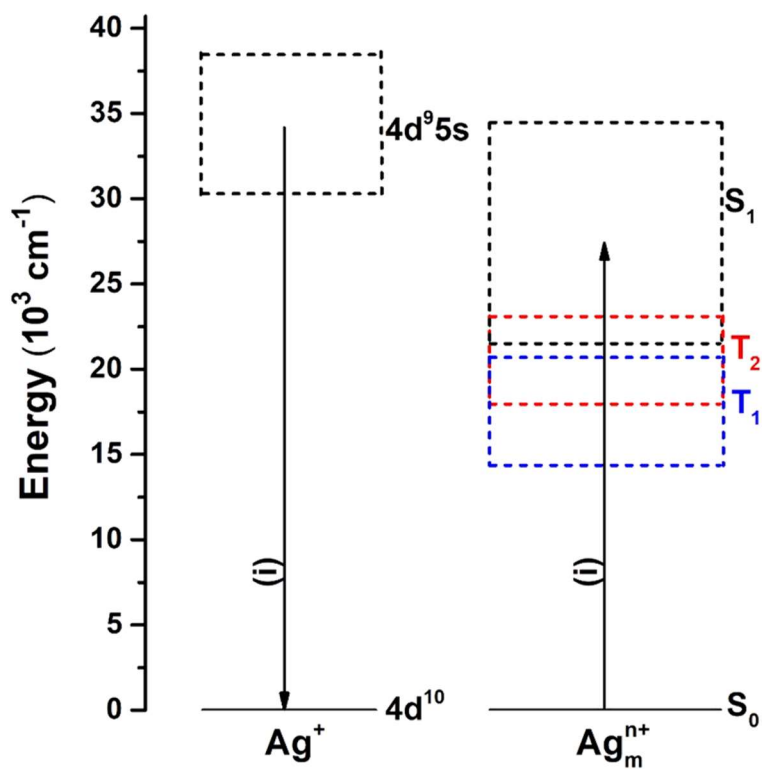


Figura 3.10. Diagrama de niveles de energía de un ion Ag⁺ y un clúster de Ag (Ag_mⁿ⁺) ilustrando las rutas de transferencia de energía.

3.5 Propiedades luminiscentes ZnO-P₂O₅:3Ag-xSm

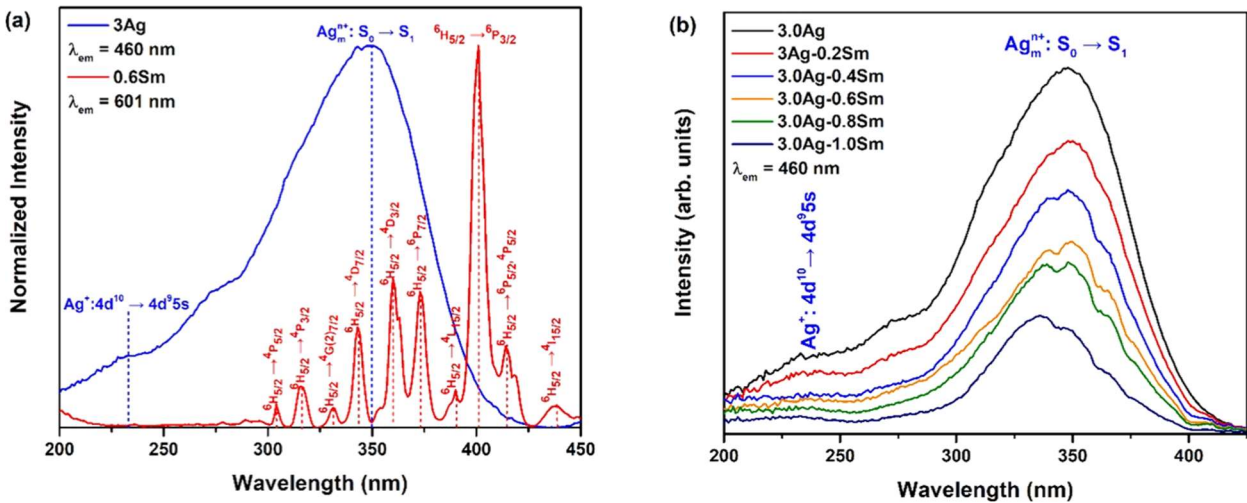


Figura 3.11. (a) En azul, espectro de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con 3.0 % mol de Ag monitoreado la emisión en 460 nm. En rojo, espectro de excitación para el vidrio con 0.6 % mol de Sm monitoreando la emisión en 601 nm. (b) Espectros de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración fija 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Sm.

Como se ha expuesto el vidrio fosfato de zinc dopado con diferentes concentraciones de Ag, (ZnO-P₂O₅:xAg), presenta excelentes valores de CRI y CCT, con tonalidades de emisión entre blanco azulado (Bluish White) y blanco frío (Cold White). Por lo tanto, el vidrio ZnO-P₂O₅:xAg, es un excelente candidato para tecnologías W-LED. En este contexto para extender y mejorar el intervalo de tonalidades de emisiones en el diagrama CIE1931 y por ende los valores de CCT, el sistema vítreo ZnO-P₂O₅:xAg fue co-dopado con lantánidos trivalentes (Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺). En este marco, el co-dopado con Sm³⁺ ha atraído especial atención debido a sus bandas de emisión ubicadas en la región verde (⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2}), naranja, (⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2}) y Rojo (⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2}), que pueden ser sensibilizadas por transferencia de energía de iones de plata Ag⁺ y clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺). La figura 3.11 (a) presenta los espectros de excitación para dos vidrios de ZnO-P₂O₅ dopado con 3 % mol de Ag, línea azul, monitoreado la emisión en 460 nm y 0.6 % mol, línea en rojo, monitoreando la emisión en 601 nm. Se puede notar las siguientes bandas de excitación asociadas al ion Sm³⁺: ⁶H_{5/2} → ⁴P_{5/2}, ⁴P_{3/2}, ⁴G(2)_{7/2}, ⁴D_{7/2}, ⁴D_{3/2}, ⁶P_{7/2}, ⁴L_{15/2}, ⁶P_{3/2}, ⁶P_{5/2}, ⁴P_{5/2} y ⁴I_{15/2} [24,99], las cuales están superpuestas con la amplia banda de excitación proveniente de los iones de Ag y los clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺) relacionada a las transiciones 4d⁹ → 4d¹⁰5s y S₀ → S₁, respectivamente [23-26].

La superposición revela que las longitudes de onda 235 nm ($\text{Ag}^+ : 4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$), 316 nm ($\text{Ag}_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1 + \text{Sm}^{3+} : {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{3/2}$), 373 nm ($\text{Ag}_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$ y $\text{Sm}^{3+} : {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$) son adecuadas para estudiar la modulación de la emisión de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) y Sm^{3+} y las diferentes rutas de transferencia de energía. Para comenzar a establecer las rutas de transferencia de energía se miden los espectros de emisión del vidrio ZnO-P₂O₅ activado con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Sm^{3+} (figura 3.11 (b)). Se observa una atenuación en la intensidad de la banda de excitación de los clústeres de Ag, conforme se incrementa el contenido de Sm^{3+} , indicando que la incorporación de Sm^{3+} dentro del vidrio inhibe la formación de clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) durante el proceso de síntesis. Este comportamiento se origina debido a un proceso de competencia entre los iones Ag^+ y Sm^{3+} por ocupar un sitio aniónico disponible en la matriz. La figura 3.12 presenta los espectros de emisión bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 316 nm y (c) 373 nm. Como se ha demostrado una excitación de 235 nm activa de forma aislada a los iones Ag^+ , que pueden transferir energía a clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), debido a la superposición de la emisión de los iones de Ag^+ ($4d^{10} 5s \rightarrow 4d^9$) y con la excitación de los clústeres de Ag ($\text{Ag}_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$). Este proceso promueve una amplia emisión de tonalidad azul, asociada a la transición ($\text{Ag}_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$), que a su vez se superpone con absorciones del $\text{Sm}^{3+} : {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{P}_{3/2}$ y ${}^6\text{P}_{5/2}$, los cuales se presentan como sumideros en 375, 401 y 415 nm. La presencia de sumideros evidencia de transferencia de energía radiativa de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) a el Sm^{3+} . Tales absorciones favorecen la presencia de las emisiones típicas del samario $\text{Sm}^{3+} : {}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$ y ${}^6\text{H}_{11/12}$, las cuales alcanzan un óptimo para la muestra con un contenido de 3.0 % mol de Ag^+ y 0.6 % mol de Sm^{3+} . Para las excitaciones de 316 y 373 nm se observa la amplia banda de emisión asociada a los clústeres Ag (Ag_m^{n+}) y se destaca que para estas dos líneas de excitación se activan las emisiones azul y verde de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) ligada a las transiciones $S_1 \rightarrow S_0$ y $T_2 \rightarrow S_0$, respectivamente. Nuevamente se observan sumideros en 375, 401 y 415 nm, asociados con las absorciones de $\text{Sm}^{3+} : {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{P}_{3/2}$ y ${}^6\text{P}_{5/2}$, respectivamente. Debido a que la forma de línea del espectro de emisión de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) es modificado en función a la longitud de onda priorizando los tonos azules para 235 nm, tonalidades azules y verdes para las excitaciones 305 y 317 nm, además, de que el Sm^{3+} presente en el sistema proporciona las emisiones relacionadas a los niveles ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ y ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$, con tonalidades verde, naranja y rojas. Lo

que permite modular las emisiones de tonalidades de blanco frío (Cold White) a blanco cálido (Warm White). Todo esto se ilustra en los diagramas CIE1931 presentados en la figura 3.13 para las excitaciones de (a) 235 nm, (b) 316 nm y (c) 373 nm. Para una excitación de 235 nm se obtienen coordenadas de color cercanas a (0.370-0.256), con valores de CCT en el intervalo 11124-2087 K, exhibiendo tonalidades que van del blanco azulado (Bluish White) a blanco cálido (Warm White) y un valor de CRI en el intervalo 62-59%. Para las longitudes de onda de excitación 316 nm, se obtienen coordenadas de color cercanas a (0.346-0.337), con valores de CCT en el intervalo 6648-5105 K, exhibiendo tonalidades cercanas al blanco neutro (Neutral White) y un valor de CRI en el intervalo 95-90%. Finalmente, para una excitación de 373 nm tienen coordenadas de color cercanas a (0.332-0.297), con valores de CCT en el intervalo 16817-2121 K, exhibiendo tonalidades que van del blanco azulado (Bluish-White) a blanco cálido (Warm White) y un valor de CRI en el intervalo 93-68%. Los valores asociados a la colorimetría para las diferentes longitudes de onda de excitación son resumidos en la Tabla 3.3. En esta línea se planteó la publicación titulada “Tunable White light emission in zinc phosphate glasses activated with Agⁿ⁺ clusters and Sm³⁺” [24], donde se estudió a profundidad el sistema ZnO-P₂O₅:3.0Ag-xSm, el cual da origen al trabajo de tesis de licenciatura con título “Generación de luz blanca modulable en el sistema vítreo fosfato de zinc activado con Ag⁺ y Sm³⁺” [100], en el cual he fungido como asesor. En el artículo [24] y tesis [100] se estudiaron los espectros de emisión para el sistema ZnO-P₂O₅ bajo las excitaciones 340, 350 y 360 nm. A partir de los espectros de emisión se obtuvieron coordenadas de color, temperatura de color correlacionada y tonalidad de emisión. Bajo una excitación de 340 nm se logran coordenadas de color alrededor de (0.279, 0.301), con un valor de CCT en el intervalo 9453-7028 K, que presentan una tonalidad blanca fría (Cold White). En tanto, bajo una excitación de 350 nm obteniendo coordenadas de color cercanas a (0.264-0.276), CCT en el intervalo 13389-9680 K, con tonalidades blanco azuladas (Bluish White) a blanco frío (Cold-White). Bajo una excitación de 360 nm se generan coordenadas de color cercanas a (0.259, 0.271), CCT en el intervalo 14201-2691 K, presentando tonalidades comprendidas entre blanco azulado (Bluish-White), blanco frío (Cold-White) y blanco cálido (Warm-White).

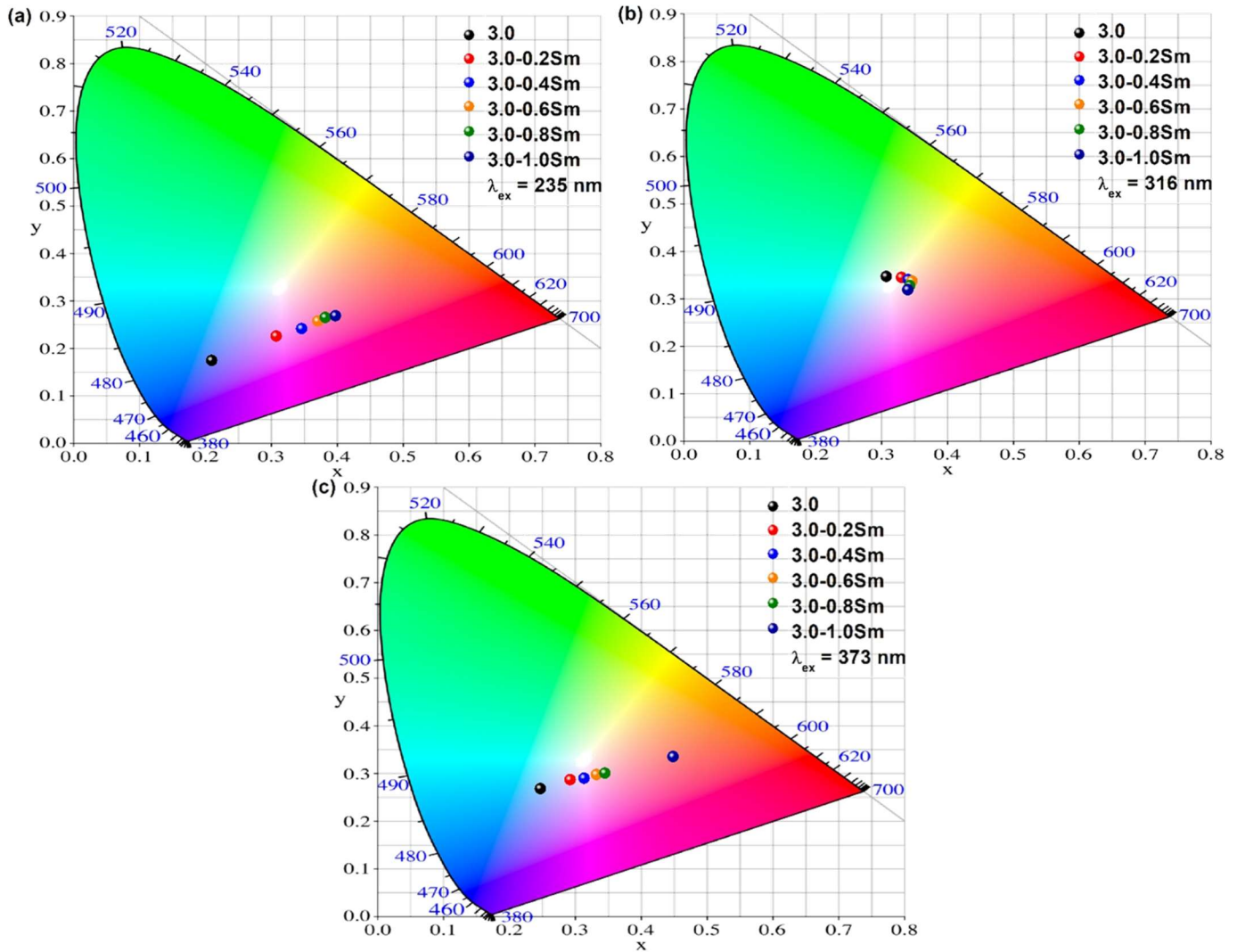


Figura 3.13. Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio $ZnO-P_2O_5$ dopado un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Sm, bajo una excitación de (a) 225 nm, (b) 316 nm y (c) 373 nm.

Vidrio	x	y	CCT (K)	Tonalidad	CRI (Ra)
$\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.210	0.174	---	Bluish White	
3.0Ag-0.2Sm	0.307	0.225	11124	Bluish White	62
3.0Ag-0.4Sm	0.346	0.241	3956	Neutral White	61
3.0Ag-0.6Sm	0.370	0.256	2766	Warm White	60
3.0Ag-0.8Sm	0.382	0.264	2485	Warm White	61
3.0Ag-1.0Sm	0.397	0.268	2087	Warm White	59
$\lambda_{ex} = 316 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.307	0.346	6648	Cold White	90
3.0Ag-0.2Sm	0.330	0.344	5572	Cold White	95
3.0Ag-0.4Sm	0.340	0.340	5137	Cold White	95
3.0Ag-0.6Sm	0.346	0.337	4908	Warm White	93
3.0Ag-0.8Sm	0.343	0.327	4998	Warm White	91
3.0Ag-1.0Sm	0.340	0.318	5105	Cold White	90
$\lambda_{ex} = 373 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.247	0.267	16817	Bluish White	93
3.0Ag-0.2Sm	0.292	0.286	8762	Cold White	88
3.0Ag-0.4Sm	0.313	0.289	6818	Cold White	84
3.0Ag-0.6Sm	0.332	0.297	5492	Cold White	82
3.0Ag-0.8Sm	0.345	0.300	4781	Neutral White	81
3.0Ag-1.0Sm	0.448	0.334	2121	Warm White	68

Tabla 3.4. Coordenadas de color (x, y), las temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P₂O₅:3Ag-xSm bajo las excitaciones 235, 316 y 373 nm.

Recurriendo a la superposición de los espectros de excitación figura 3.11 (a) es evidente que la emisión en 295 nm activada bajo excitación de 235 nm es idónea para estudiar de forma independiente los iones de Ag⁺ en función al contenido de Sm³⁺ y con ello establecer la distancia crítica de interacción R_c. La figura 3.14 (a) presenta los decaimientos en 295 nm bajo una excitación pulsada de 235 nm del vidrio ZnO-P₂O₅ con un contenido fijo 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Sm³⁺. Se observa que a medida que incrementa el contenido de Sm³⁺ se acorta el decaimiento y por ende el tiempo de vida promedio de 9.14 a 7.66 μs. La eficiencia de recombinación (η_{ET}) se incrementa de 0.03 a 0.16, evidenciando de transferencia de energía no radiativa. Conjuntamente, la figura 3.14 (b) presenta el ajuste mediante el modelo de Burstein para la muestra con 3.0 % mol de Ag⁺ y 0.6 % mol de Sm³⁺. Se ha considerado el tiempo de vida medio intrínseco (τ_0) asociado a la muestra con 3.0 % mol de Ag⁺ en el modelo de Burstein y se asume que los procesos de relajación cruzada son despreciables. Para cada una de las muestras se obtienen valores para el parámetro de transferencia de energía electrostático (γ_s) y para el parámetro de migración de energía dinámico (K). Los valores de transferencia de energía γ_s y migración de energía K , se muestran en la Tabla 3.5. En todos los casos, el mejor ajuste para el decaimiento en 295 nm ($4d^9 \rightarrow 4d^{10}5s$) se obtiene visualmente para una interacción, $s = 6$ dipolo-dipolo y comprobado mediante el coeficiente de determinación R^2 , como se ilustran en la figura 3.14 (b). A partir de las ecuaciones (1.39), (1.40) y de los valores de γ_s se calculan los valores correspondientes para el micro parámetro de migración C_{DR} en el intervalo 5.75-0.73 $\times 10^{-4}$ cm⁶s⁻¹ y la distancia crítica de interacción decrece de 4.20 a 2.90 Å.

Por otra parte, se midieron los decaimientos de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) en 460 nm, correspondientes a la transición $S_0 \rightarrow S_1$, bajo una excitación pulsada de 340 nm. En forma similar a la emisión en 295 nm, el decaimiento se acorta con el contenido de samario. Debido a que el decaimiento no es exponencial simple, el tiempo de vida promedio (τ_{ave}) se estima mediante un modelo de doble exponencial (ecuación (1.31)), obteniendo valores que se acortan de 3.78 a 2.16 ns. Este comportamiento es seguido por un incremento de la eficiencia de transferencia (η_{ET}) de 0.05-0.42. Aplicando el modelo de Burstein se establece que el mecanismo de interacción electrostático es de cuadrupolo-cuadrupolo eléctrico ($s = 10$). Los valores del coeficiente de transferencia de energía (γ_{10}) y coeficiente de migración de energía

(*K*) se incrementan de 3.8 a $7.0 \times 10^3 \text{ s}^{-3/10}$ y de 0.1 a $1.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Tales valores sugieren respectivamente un incremento en la tasa de transferencia de energía no radiativa y una reducción de la migración de energía entre donantes. La determinación de la distancia de interacción crítica para la transferencia de energía de clústeres de Ag hacia Sm^{3+} no es posible, debido a que el modelo contempla partículas puntuales, en el caso de los clústeres se sabe que tienen dimensiones sub nanométricas.

Finalmente, bajo una excitación de 350 nm y monitoreando la emisión en 750 nm se estudia el decaimiento de las transiciones $T_1 \rightarrow S_0$ y $T_2 \rightarrow S_0$, las cuales tienen tiempos de recombinación similares (figura 3.14 (e)). Se puede notar que el decaimiento no sigue una evolución exponencial y se acorta con el incremento del contenido de Sm^{3+} . Por tal motivo, el tiempo de vida promedio (τ_{ave}) se estima a partir de un modelo de doble exponencial (ecuación (1.31)). Los valores de τ_{ave} se acortan en el intervalo – ms, lo cual da origen a un incremento de la eficiencia de transferencia (η_{ET}) de 0.09-0.38. Se omite el análisis con el modelo de Burstein, debido a que las transiciones $T_2 \rightarrow S_0$ y $T_1 \rightarrow S_0$ se superponen.

Como se ha descrito, los espectros de emisión de los iones de Ag^+ y los espectros de excitación de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) se superponen, por lo que, al activar de forma independiente las emisiones de los iones de Ag^+ bajo una excitación de 235 nm se promueve la emisión de clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) por transferencia de energía. Este proceso también activa emisiones características de samario Sm^{3+} : $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ y $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ y $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$. Tales emisiones sólo pueden surgir por transferencias de energía radiativa de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), proceso factible debido a la superposición espectral de la banda de absorción del Sm^{3+} y con la amplia banda de emisión de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). Este proceso es acompañado por la formación de sumideros sobre la emisión de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), ver figura 3.12. A partir de los traslapes espectrales de la emisión de iones Ag con la absorción de clústeres de Ag y Sm^{3+} , y de la emisión de clústeres de Ag con la absorción de Sm^{3+} , se pueden inferir la transferencia de energía mediante las siguientes trayectorias, esquematizadas en la figura 3.15.

- i) $Ag^+: 4d^9 5s + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Sm^{3+}: ^4P_{5/2}$
- ii) $Ag^+: 4d^9 5s + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Sm^{3+}: ^4P_{3/2}$
- iii) $Ag^+: 4d^9 5s + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Sm^{3+}: ^4G(2)_{7/2}$
- iv) $Ag^+: 4d^9 5s + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Sm^{3+}: ^4D_{7/2}$
- v) $Ag^+: 4d^9 5s + Ag_m^{n+}: S_0 \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Ag_m^{n+}: S_1$
- vi) $Ag_m^{n+}: S_1 + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Sm^{3+}: ^4D_{3/2}$
- vii) $Ag_m^{n+}: S_1 + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Sm^{3+}: ^6P_{7/2}$
- viii) $Ag_m^{n+}: S_1 + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Sm^{3+}: ^4G_{11/2}$
- ix) $Ag_m^{n+}: S_1 + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Sm^{3+}: ^6P_{3/2}$
- x) $Ag_m^{n+}: S_1 + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Sm^{3+}: ^6P_{5/2}, ^4P_{5/2}$
- xi) $Ag_m^{n+}: T_1, T_2 + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Sm^{3+}: ^4I_{15/2}, ^4I_{13/2}$
- xi) $Ag_m^{n+}: T_1, T_2 + Sm^{3+}: ^6H_{5/2} \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Sm^{3+}: ^4I_{11/2}$

CAPÍTULO 3
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PROPIEDADES LUMINISCENTES
ZnO-P₂O₅:3Ag-xSm

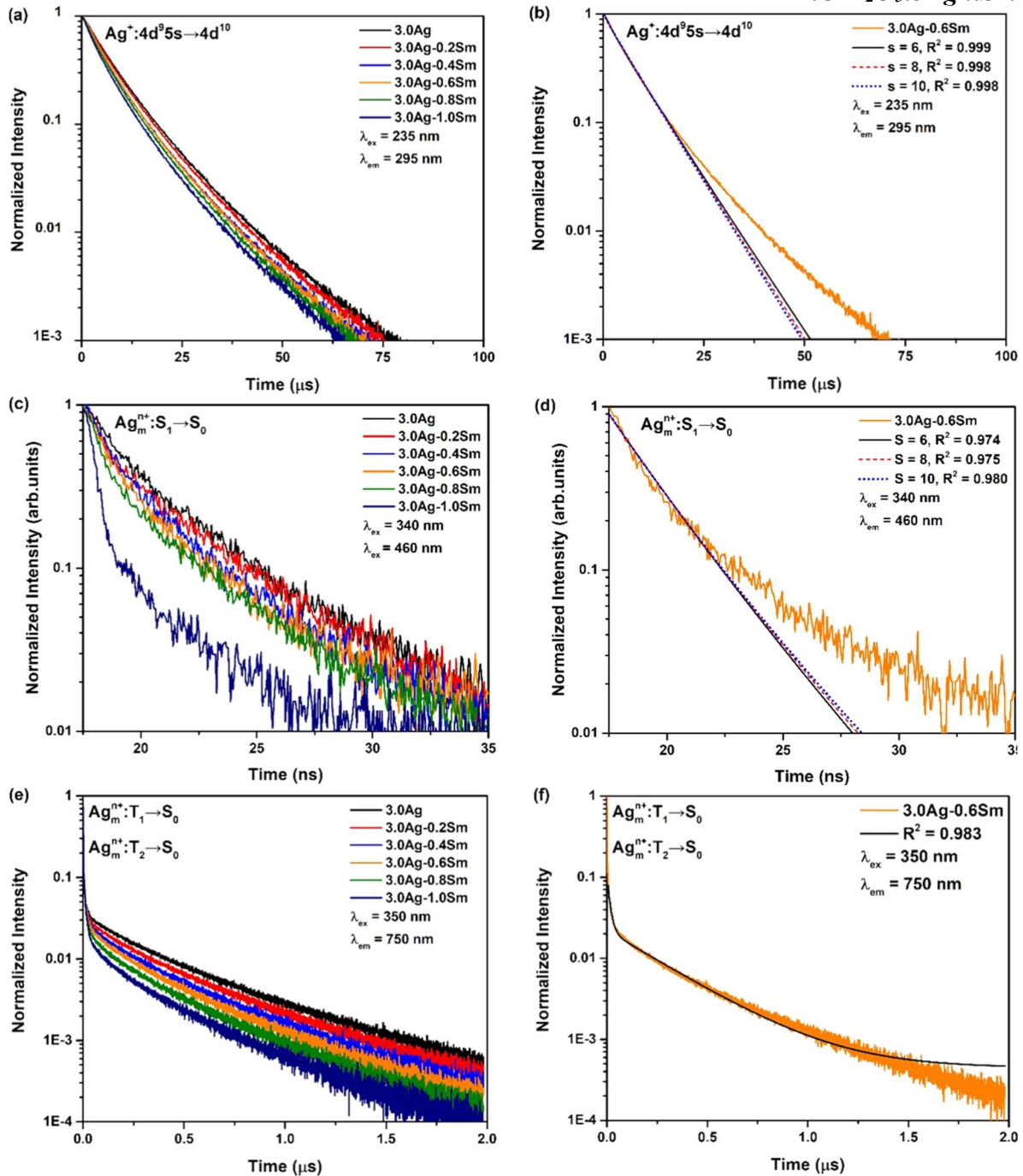


Figura 3.14. Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ con diferentes concentraciones de Ag, bajo una excitación de (a) 235 nm, (c) 340 nm [24], y (e) 350, monitoreando la emisión en 295 nm, 460 nm [24], y 750 nm, respectivamente. (b) y (d) [24]. Ajustes por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para la muestra dopada con 3.0 % mol de Ag y (f) ajuste por un modelo de doble exponencial para la muestra dopada con 3.0 % mol de Ag 0.6 % mol de Sm.

Ag-Sm (% mol)	τ_{ave} (μ s)	η_{ET}	γ_6 ($s^{-\frac{1}{2}}$)	K ($\times 10^3 s^{-1}$)	C_{DR} ($\times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$)	R_c (Å)
$\lambda_{ex} = 235$ nm						
$\lambda_{em} = 295$ nm						
3.0						
3.0-0.2	9.14		88	3.0	5.75	4.20
3.0-0.4	8.84	0.03	130	3.0	3.13	3.80
3.0-0.6	8.39	0.08	98	12.0	0.79	3.00
3.0-0.8	8.23	0.10	122	12.0	0.69	2.90
3.0-1.0	7.99	0.13	157	13.0	0.73	2.90

Tabla 3.5. Parámetro de transferencia de energía para una intención electrostática, $s = 6$ dipolo – dipolo, γ_6 ($s^{-\frac{1}{2}}$). Parámetro de migración dinámica, K ($\times 10^3 s^{-1}$). Tiempo de vida media promedio, τ_{ave} (μ s). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Micro parámetro de transferencia de energía C_{DR} ($\times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$). Distancia de interacción crítica, R_c , para $Ag^+ - Sm^{3+}$.

Ag-Sm (% mol)	I_0	A	B	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{ave} (ns)	η_{ET}	γ_{10} ($\times 10^3 s^{-3/10}$)	K ($\times 10^7 s^{-1}$)
$\lambda_{ex} = 340$ nm									
$\lambda_{em} = 460$ nm									
3.0	0.007	0.54	0.45	1.39	4.64	3.78			
3.0-0.2	0.013	0.54	0.45	1.04	4.30	3.56	0.05	3.80	1.7
3.0-0.4	0.011	0.46	0.53	0.71	3.26	2.85	0.24	4.90	1.0
3.0-0.6	0.026	0.74	0.25	1.64	3.20	2.57	0.31	5.30	0.5
3.0-0.8	0.019	0.77	0.22	1.15	4.0	2.25	0.40	6.10	0.1
3.0-1.0	0.016	0.98	0.10	0.77	4.45	2.16	0.42	7.00	0.1
$\lambda_{ex} = 350$ nm									
$\lambda_{em} = 750$ nm									
3.0				τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	τ_{ave} (ms)			
3.0-0.2	0.001	0.68	0.32	0.013	0.348	0.323			
3.0-0.4	0.001	0.73	0.27	0.014	0.37	0.294	0.09		
3.0-0.6	0.001	0.77	0.23	0.013	0.303	0.266	0.18		
3.0-0.8	0.001	0.78	0.22	0.014	0.287	0.246	0.24		
3.0-1.0	0.001	0.81	0.19	0.013	0.271	0.272	0.30		
3.0-1.0	0.001	0.85	0.15	0.013	0.254	0.199	0.38		

Tabla 3.6. I_0 , A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ_1 (ns) y lenta τ_2 (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetro de transferencia de energía γ_{10} ($\times 10^3 s^{-1/2}$) para una interacción $s=10$ cuadrupolo-cuadrupolo. Parámetro de migración dinámica, K ($\times 10^7 s^{-1}$)

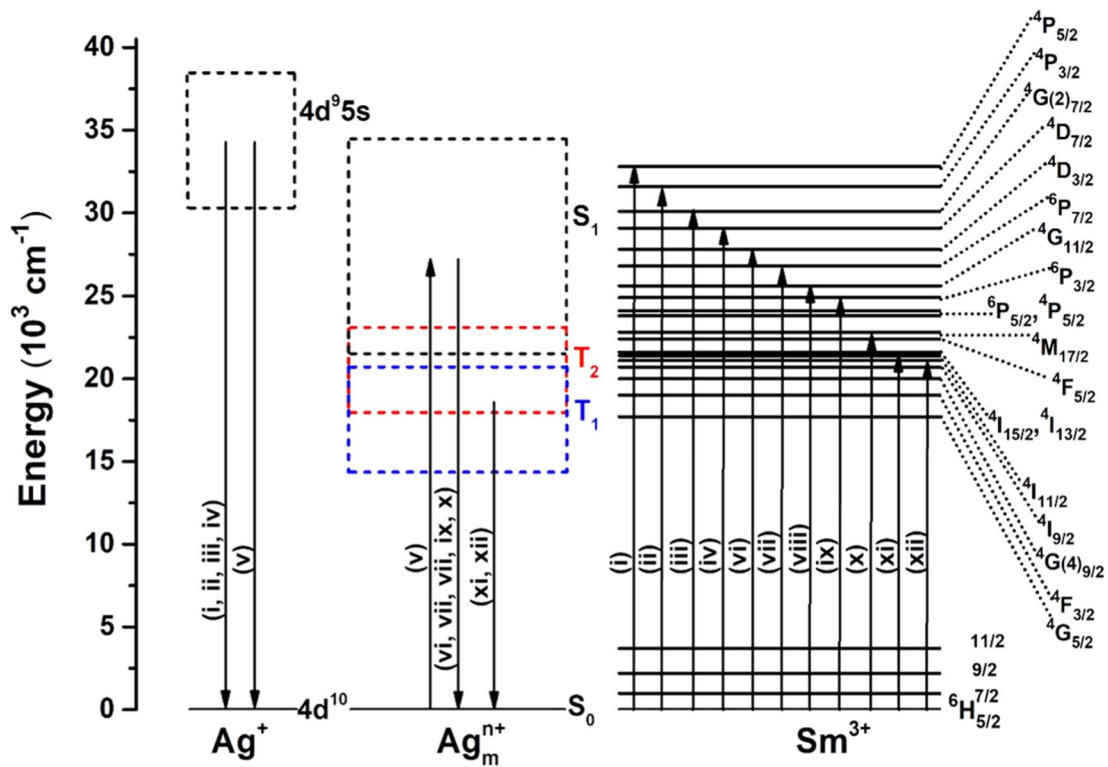


Figura 3.15. Diagrama de niveles de energía de un ion Ag^+ , un clúster de Ag (Ag_m^{n+}) y un ion de Sm^{3+} ilustrando las rutas de transferencia de energía.

3.6. Propiedades luminiscentes ZnO-P₂O₅:3Ag-xEu

Otra alternativa para extender el intervalo de tonalidades de emisiones en el diagrama CIE1931 para el sistema vítreo ZnO-P₂O₅-3.0Ag⁺ es el incorporar Eu³⁺, debido a sus emisiones intrínsecas, las cuales presentan tonalidades amarillas, naranjas y rojas, ubicadas en 578, 591, 611 y 652 nm, relacionadas a las transiciones Eu³⁺: ⁵D₀ → ⁷F₀, ⁷F₁, ⁷F₂, ⁷F₃ y ⁷F₄, respectivamente [25]. Además, las bandas de emisión típicas de Eu³⁺ tienen la ventaja de poder ser sensibilizadas por las emisiones de iones de Ag⁺ y clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺), ya que las bandas de excitación del Eu³⁺: ⁷F₀ → ⁵F₅ + ⁵I_{6,7,8}, ⁵I₅, ⁵H₆, ⁵H_{3,7}, ⁵D₄, ⁵G_{2,3,4,5}, ⁵L₈, ⁵L₆, ⁵D₃, ⁵D₁ y ⁵D₀ [25], se superponen con las bandas de emisión de los iones de Ag y clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺). En esta dirección, en la figura 3.16 (a) se establecen las longitudes de onda de excitación apropiadas con la ayuda de la superposición de los espectros de excitación de una muestra dopada con 3.0 % mol de Ag⁺ (línea azul) y el espectro de excitación de la muestra dopada con 0.6 % mol de Eu³⁺ (línea roja), monitoreando la emisión en 460 nm y 701 nm, respectivamente.

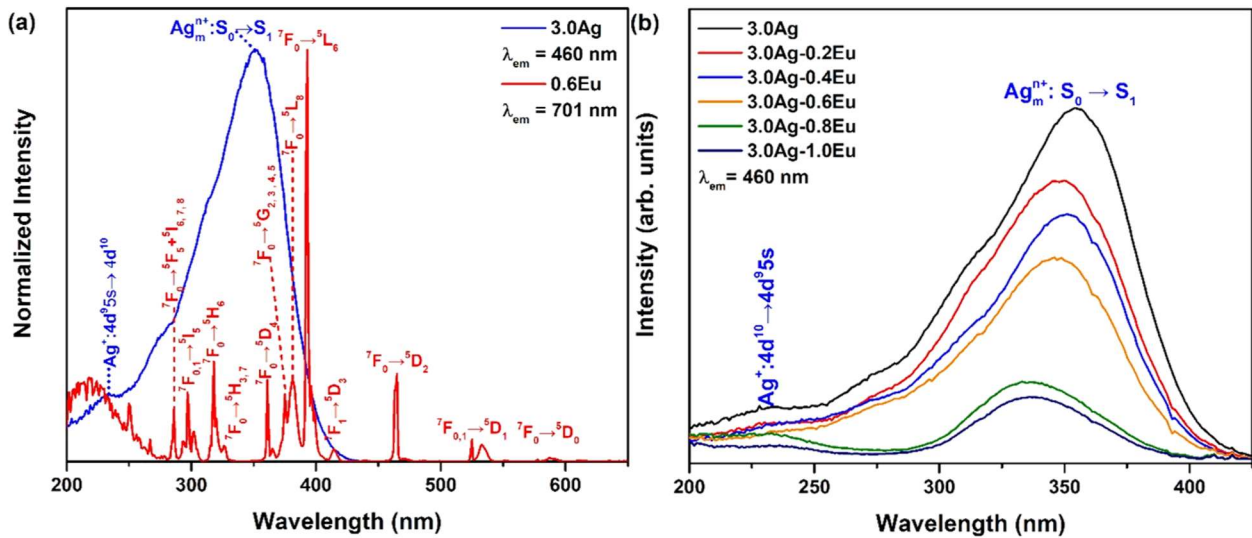


Figura 3.16. (a) En azul, espectro de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con 3.0 % mol de Ag monitoreado la emisión en 460 nm. En rojo, espectro de excitación para el vidrio 0.6 % mol de Eu monitoreando la emisión en 701 nm. (b) Espectros de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Eu [25].

De igual forma, en la figura 3.16 (b) se presentan los espectros de excitación para las muestras con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Eu³⁺. Se observa que la intensidad de la banda de excitación relacionada a los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) decrece a medida que incrementa el contenido de europio, lo cual evidencia la inhibición de la formación de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). Este proceso se origina por una competencia para ocupar sitios aniónicos dentro de la matriz, además, de formar oxígeno molecular en el proceso. La superposición de los espectros de excitación revela que longitudes de onda de 297, 330, 350 y 361 nm son adecuadas para estudiar la modulación de la emisión de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) y Eu³⁺, además de ofrecer información acerca de las diferentes rutas de transferencia de energía. Una vez seleccionadas las longitudes de onda de excitación adecuadas se miden los espectros de emisión de vidrios ZnO-P₂O₅ activados con una concentración de 3.0 % mol de Ag⁺ y diferentes cantidades de Eu³⁺. La figura 3.17 presenta los espectros de emisión bajo las excitaciones de (a) 297, (b) 330, (c) 350 y (d) 361 nm. Para todos los espectros de emisión se observa la amplia banda de emisión relacionada a los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) que surge a partir de la superposición de las transiciones S₁ → S₀, T₂ → S₀ y T₁ → S₀. También se puede observar la presencia de un par de sumideros relacionados a absorciones de los niveles electrónicos del Eu³⁺ $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ y $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, además, de presentarse las bandas de emisión típicas de europio Eu³⁺: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, en 578, 591, 611 y 652 nm, las cuales incrementan en intensidad hasta una concentración de 0.8 % mol de Eu³⁺.

Es de resaltar que la forma de línea de los espectros de excitación de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) dependerá de la longitud de onda de excitación, lo cual puede afectar la probabilidad de transferencia de energía. Por lo que, en el marco de la teoría de Dexter-Foster, la probabilidad de transferencia de energía es proporcional a la integral (Ω) de la superposición de los espectros normalizados de la emisión de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) ($f_D(E)$) y el espectro de excitación del Eu³⁺ ($F_A(E)$) como función de la energía de fotón dado por la ecuación 3.1 [84]:

$$\Omega = \int \frac{f_D(E)F_A(E)}{E^4} dE \quad (3.1)$$

La figura 3.18 presenta el efecto de la longitud de onda de excitación sobre la superposición espectral del espectro de emisión de la muestra con 3.0 % mol de plata y de la excitación de la muestra con 0.6 % mol de Eu³⁺. Se obtienen valores de Ω de 3.55, 5.39, 4.95 y 4.75×10^{-2} eV⁻⁵ para las excitaciones 297, 330, 350 y 361 nm, respectivamente. A partir de estos resultados se puede inferir que la longitud de onda de excitación óptima para que los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) transfieran energía a los iones de Eu³⁺ es 330 nm.

Por otra parte, a partir de los espectros de emisión son estimadas las coordenadas de color, temperatura de color correlacionada y tonalidad de emisión. La figura 3.19 expone las coordenadas de color para las longitudes de onda de excitación de (a) 297, (b) 330, (c) 350-y (d) 361 nm. Se observa que la máxima modulación de tonalidad se logra con las longitudes de onda 297 nm y 361 nm. Para una longitud de onda de excitación de 297 nm se obtienen coordenadas de color en el intervalo (0.330, 0.372) – (0.487, 0.348), con valores de CCT en el intervalo 5584-1828 K, desplegando tonalidades de emisión que parten del blanco frío (Cold-White), pasando por el blanco neutro (Neutral-White), blanco cálido (Warm-White) y concluyendo en una tonalidad naranja rosado (Orange-Pink), con valores de CRI en el intervalo 95-65%. Bajo una excitación de 361 nm, se obtienen coordenadas de color en el intervalo (0.256, 0.266) – (0.414, 0.295), con valores de CCT en el intervalo 15462-2201 K, desplegando tonalidades de emisión que parten del blanco azulado (Bluish-White), pasando por el blanco frío (Cold-White), blanco cálido (Warm-White) y terminando en una tonalidad rosada (Pink), con valores de CRI en el intervalo 97-53%. Por último, para las excitaciones de 330 nm y 350 nm se logran coordenadas de color en el intervalo (0.292, 0.323) – (0.357, 0.291), con valores de CCT en el intervalo 11224-3713 K, que presentan tonalidades de blanca frío (Cold-White) a blanco neutro (Neutral-White), con valores de CRI en el intervalo 96-67%.

Otro parámetro importante para determinar si un vidrio es candidato para aplicaciones luminiscentes es la eficiencia cuántica luminiscente (PLQY). Este parámetro se estima utilizando una esfera integradora a través de la expresión (1.19). Los valores de PLQY para el vidrio ZnO-P₂O₅ con un contenido fijo 3.0 % mol de Ag⁺ y diferentes cantidades de Eu³⁺, son presentadas en la figura 3.210 para excitaciones de (a) 297, (b) 330, (c) 350 y (d) 361 nm.

Bajo la longitud de onda de excitación de 297 nm se obtienen valores de PLQY en el intervalo 45-34%, presentando un valor óptimo de 45% para el vidrio ZnO-P₂O₅:3.0Ag-0.6Eu. Para una longitud de onda de excitación de 330 nm se obtienen valores de PLQY en el intervalo 48-38%, mostrando un valor óptimo de 48% para la muestra ZnO-P₂O₅:3.0Ag. Con una longitud de onda de excitación de 350 nm se observan valores de PLQY en el intervalo 44-37% exhibiendo un valor óptimo de 44% para la muestra ZnO-P₂O₅:3Ag-0.4Eu. Por último, bajo una excitación de 361 nm se obtienen valores de PLQY en el intervalo 38-30% presentando una máxima eficiencia de 38% para la muestra ZnO-P₂O₅:3Ag-0.4Eu. Se observa que al incorporar 0.2 % mol de Eu³⁺ los valores de la eficiencia cuántica decrecen, lo cual se correlaciona con la inhibición en la formación de clústeres de Ag, a partir del mecanismo de competencia previamente explicado. A pesar de la reducción de las especies Ag_m^{n+} , los valores de eficiencia cuántica se recuperan para contenidos de Eu³⁺ superiores al 0.2 % mol, alcanzando valores óptimos para las muestras 0.4 y 0.6 % mol de Eu³⁺. La caída de la eficiencia cuántica para concentraciones mayores al 0.6 % mol de Eu³⁺, se asocia principalmente a un efecto quencheo, debido a los procesos de relajación cruzada del Eu³⁺ y la drástica reducción en el contenido de clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), ver Fig. 3.3 (c).

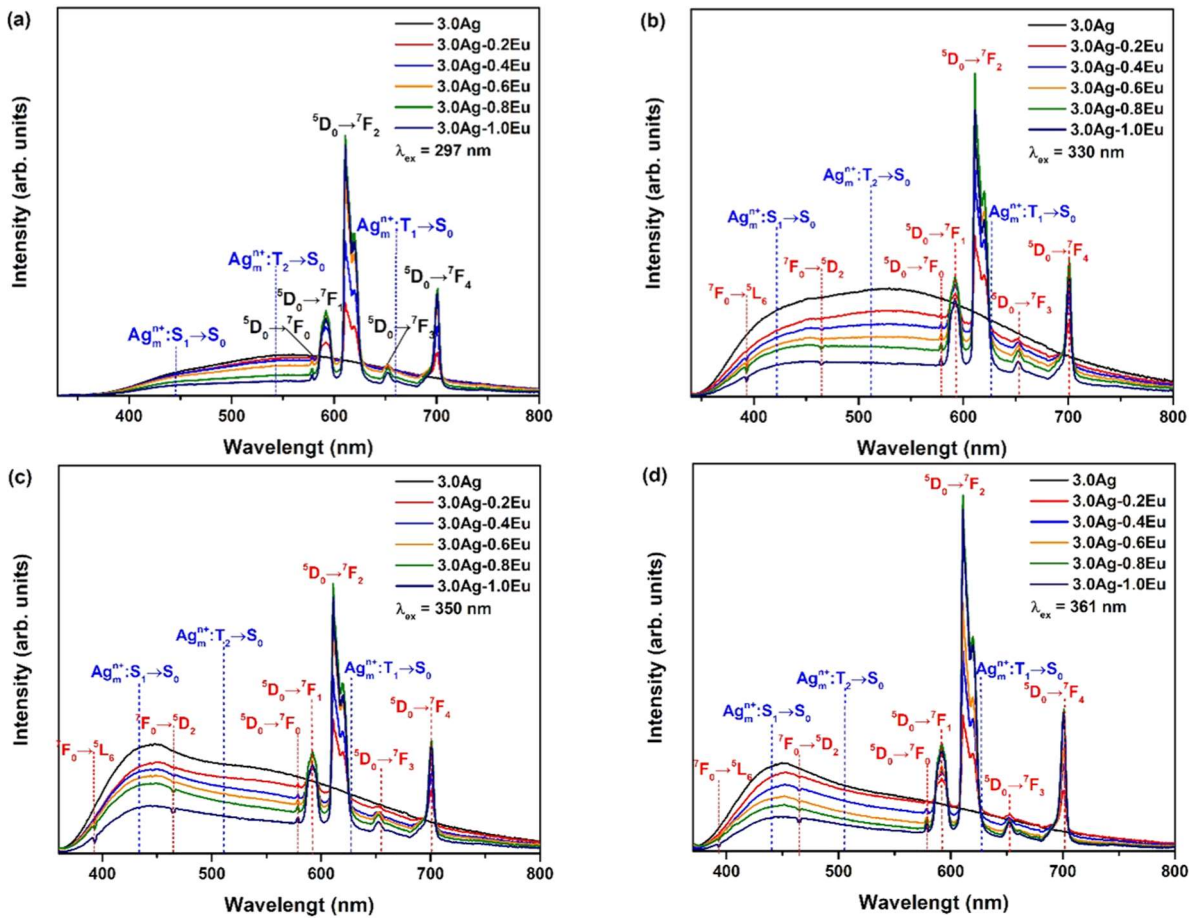


Figura 3.17. Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P₂O₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Eu, bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y 361 nm [25].

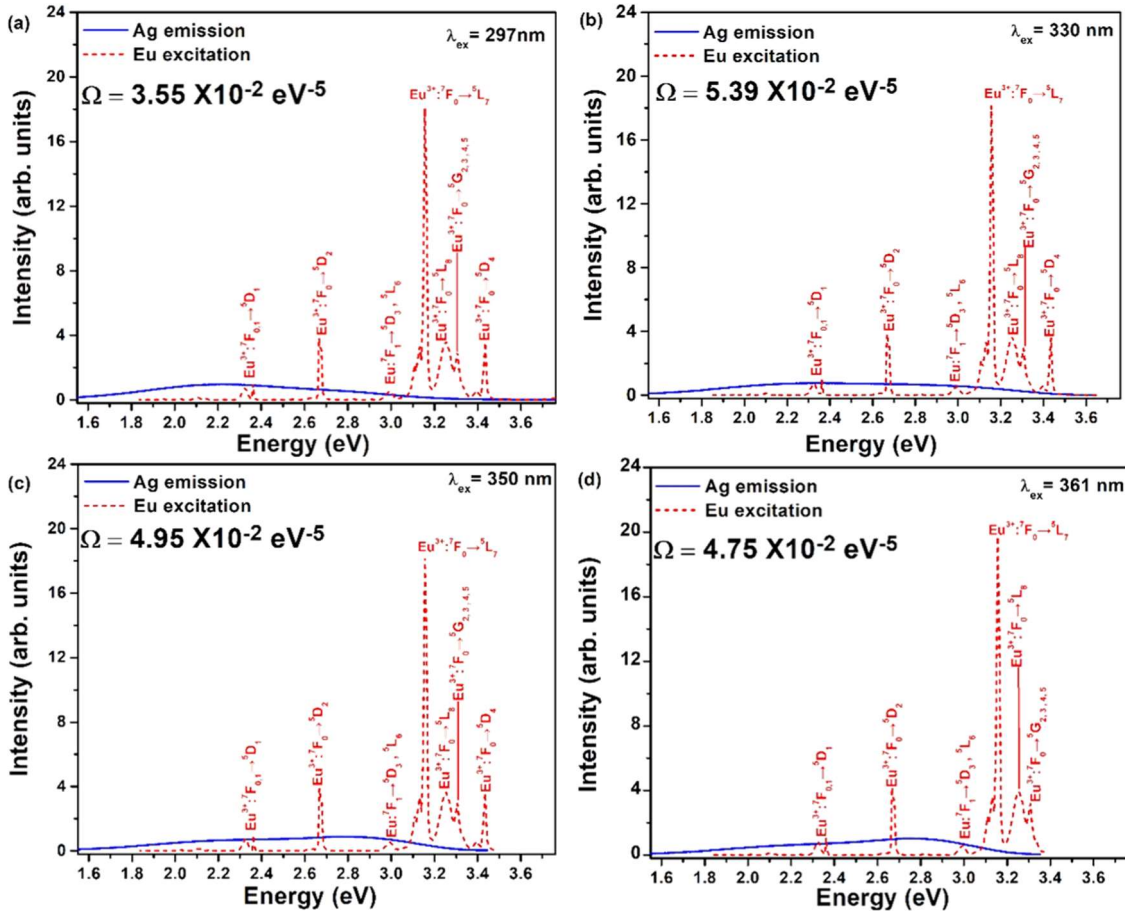


Figura 3.18. Integral de la superposición espectral (Ω) entre la emisión de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) y la excitación del Eu^{3+} . Bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 361 nm [25].

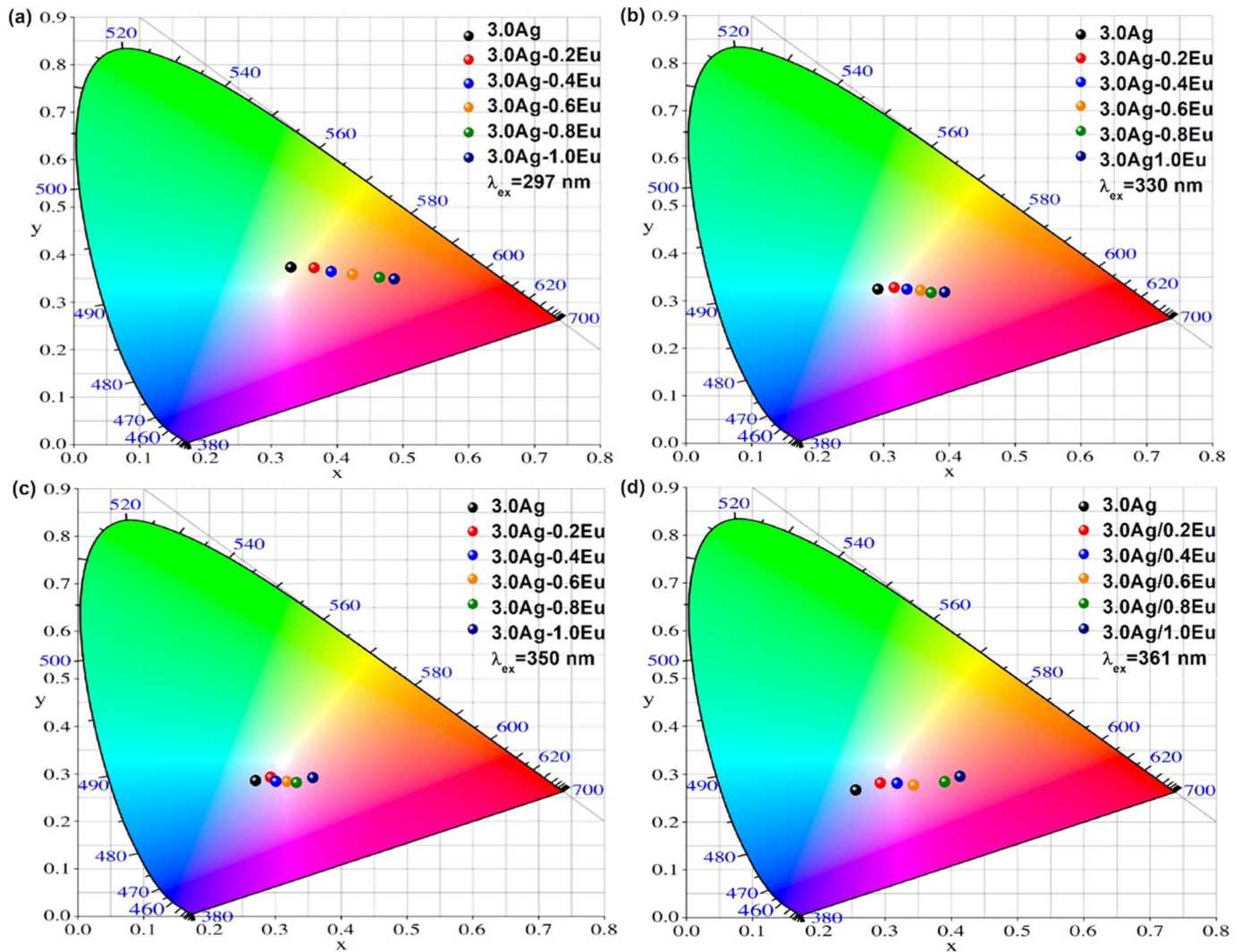


Figura 3.19. Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P₂O₅ con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag con diferentes concentraciones de Eu bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y (d) 361 nm [25].

Vidrio	x	y	CCT (K)	Tonalidad	CRI (Ra)
$\lambda_{ex} = 297$ nm					
3.0Ag	0.330	0.372	5584	Cold White	87
3.0Ag-0.2Eu	0.365	0.372	4405	Neutral White	95
3.0Ag-0.4Eu	0.392	0.364	3614	Neutral White	86
3.0Ag-0.6Eu	0.424	0.358	2809	Warm White	77
3.0Ag-0.8Eu	0.465	0.352	2087	Orange Pink	69
3.0Ag-1.0Eu	0.487	0.348	1828	Orange Pink	65
$\lambda_{ex} = 330$ nm					
3.0Ag	0.292	0.323	7793	Cold White	92
3.0Ag-0.2Eu	0.317	0.327	6292	Cold White	96
3.0Ag-0.4Eu	0.336	0.324	5318	Cold White	89
3.0Ag-0.6Eu	0.357	0.321	4370	Neutral White	81
3.0Ag-0.8Eu	0.372	0.316	3713	Neutral White	74
3.0Ag-1.0Eu	0.393	0.317	3060	Warm White	69
$\lambda_{ex} = 350$ nm					
3.0Ag	0.270	0.284	11224	Bluish White	96
3.0Ag-0.2Eu	0.293	0.292	8495	Cold White	94
3.0Ag-0.4Eu	0.301	0.284	8025	Cold White	86
3.0Ag-0.6Eu	0.318	0.283	6562	Cold White	80
3.0Ag-0.8Eu	0.332	0.281	5481	Cold White	73
3.0Ag-1.0Eu	0.357	0.291	4074	Neutral White	67
$\lambda_{ex} = 361$ nm					
3.0Ag	0.256	0.266	15462	Bluish White	97
3.0Ag-0.2Eu	0.293	0.281	8900	Cold White	86
3.0Ag-0.4Eu	0.318	0.280	6575	Cold White	76
3.0Ag-0.6Eu	0.344	0.276	4707	Purple Pink	65
3.0Ag-0.8Eu	0.390	0.284	2608	Purple Pink	54
3.0Ag-1.0Eu	0.414	0.295	2201	Pink	53

Tabla 3.7. Coordenadas de color (x, y), las temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P₂O₅:3Ag-xEu bajo las excitaciones 297, 330, 350 y 361 nm [25].

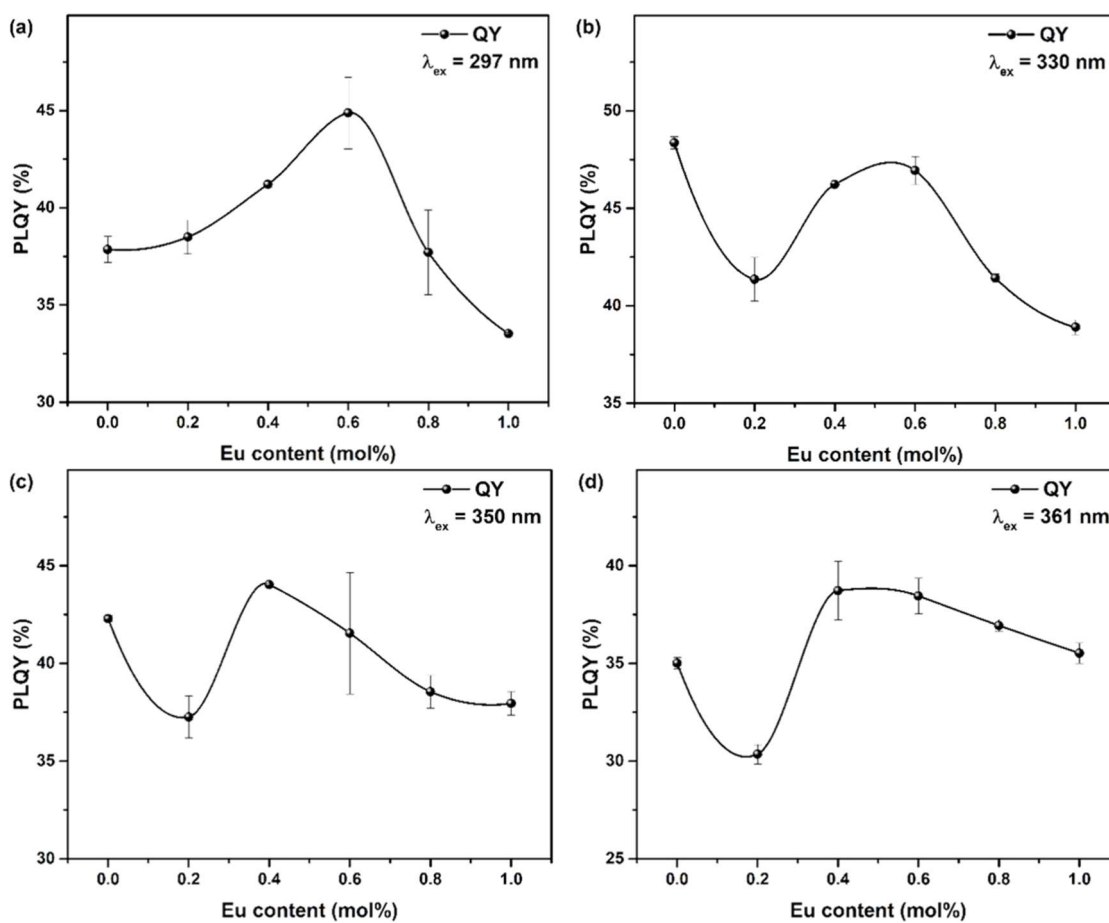


Figura 3.20. Eficiencia cuántica, QY , el vidrio ZnO-P₂O₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Eu, bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y 361 nm [25].

La figura 3.21 presenta los decaimientos del vidrio ZnO-P₂O₅ dopado con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag⁺ y diferentes concentraciones de Eu³⁺ bajo las excitaciones pulsadas de 340 nm, monitoreando la emisión del nivel S₁ → S₀ en (a) 464 nm y (b) 350 nm, monitoreando la emisión del nivel T₁, T₂ → S₀ en 750 nm. En la figura 3.21 (a) se evidencia que el incremento en el contenido de Eu³⁺ genera un acortamiento en la evolución de la emisión lo que es una clara evidencia de un proceso de transferencia de energía no radiativa. Más aún, los tiempos de vida de la figura 3.21 (a), sugieren tener naturaleza de doble exponencial. Por tal motivo, las evoluciones temporales son ajustadas por el modelo de doble exponencial, descrito por la ecuación (1.31). Partiendo de los parámetros obtenidos mediante los ajustes del modelo de doble exponencial, se estiman los tiempos de vida promedio (τ_{ave}) y la eficiencia de transferencia de energía (η_{ET}), los cuales respectivamente se reducen e incrementan de 4.27 a 3.51 ns y de 0.04 a 0.18. Ahora bien, bajo una excitación pulsada de 350 nm monitoreando la emisión en 750 nm originada a partir de la superposición las transiciones T₁, T₂ → S₀. De acuerdo con la figura 3.21 (c), nuevamente se observa un acortamiento de la emisión conforme se incrementa el contenido de Eu³⁺. Debido a la evolución no exponencial, la vida media promedio se obtiene mediante un modelo de doble exponencial (ecuación (1.31)). A partir del ajuste se observa que τ_{ave} decrece de 0.231 a 0.172 ms, lo cual produce un incremento de η_{ET} de 0.01 a 0.06, ver Tabla 6. A partir de las eficiencias de transferencia, se infiere que la transferencia de energía no radiativa es más probable para transición S₁ → S₀. Debido a que la emisión en 464 nm no se superpone con otra transición, se elige esta longitud de onda para analizar los procesos de transferencia de energía con el modelo de Burstein. En todos los casos, el mejor ajuste se logra visualmente y corroborado mediante su coeficiente de determinación para una interacción, s = 6 dipolo–dipolo, ilustrado en la figura 3.21 (b) para el vidrio ZnO-P₂O₅ dopado con una concentración de 3.0 % mol de Ag⁺ y 0.6 % mol de Eu³⁺. Se encontraron valores de γ_6 en el rango de 0.25-0.35 adj y K en $0.4 - 4.8 \times 10^7 s^{-1}$.

Adicionalmente al proceso de transferencia no radiativo, se observa la presencia de transferencia de energía de forma radiativa debido a la formación de sumideros asociados a absorciones de los niveles electrónicos del Eu^{3+} ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$. A partir del traslape de la emisión de clústeres de Ag con la excitación de Eu^{3+} , se establecen los siguientes canales de transferencia de energía, esquematizados en la Figura 3.22:

- i) $\text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_1 + \text{Eu}^{3+}: {}^7\text{F}_0 \rightarrow \text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_0 + \text{Eu}^{3+}: {}^5\text{G}_{2,3,4,5}$
- ii) $\text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_1 + \text{Eu}^{3+}: {}^7\text{F}_0 \rightarrow \text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_0 + \text{Eu}^{3+}: {}^5\text{L}_8$
- iii) $\text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_1 + \text{Eu}^{3+}: {}^7\text{F}_0 \rightarrow \text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_0 + \text{Eu}^{3+}: {}^5\text{L}_6$
- iv) $\text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_1 + \text{Eu}^{3+}: {}^7\text{F}_1 \rightarrow \text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_0 + \text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_3$
- v) $\text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_1 + \text{Eu}^{3+}: {}^7\text{F}_0 \rightarrow \text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_0 + \text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_2$
- vi) $\text{Ag}_m^{n+}: \text{T}_1(\text{T}_2) + \text{Eu}^{3+}: {}^7\text{F}_0 \rightarrow \text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_0 + \text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_2$
- vii) $\text{Ag}_m^{n+}: \text{T}_1(\text{T}_2) + \text{Eu}^{3+}: {}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow \text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_0 + \text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_1$
- viii) $\text{Ag}_m^{n+}: \text{T}_1(\text{T}_2) + \text{Eu}^{3+}: {}^7\text{F}_0 \rightarrow \text{Ag}_m^{n+}: \text{S}_0 + \text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_0$

Es de resaltar que parte la información del sistema ZnO-P₂O₅:Ag-xEu ha sido presentada en el trabajo de tesis titulado “*Generación de luz blanca mediante la síntesis del sistema binario ZnO-P₂O₅ tri-dopada con Ag⁺, Eu³⁺ y Dy³⁺*” [101], en el cual he fungido como co-asesor. Además, se tiene en revisión un artículo titulado “*Multicolor emission in Ag_mⁿ⁺ clusters in Eu³⁺ activated ZnO-P₂O₅ glasses achieved under near ultraviolet light excitation*” en la revista Optical Materials, donde se explica a profundidad el sistema ZnO-P₂O₅:3.0Ag-xEu.

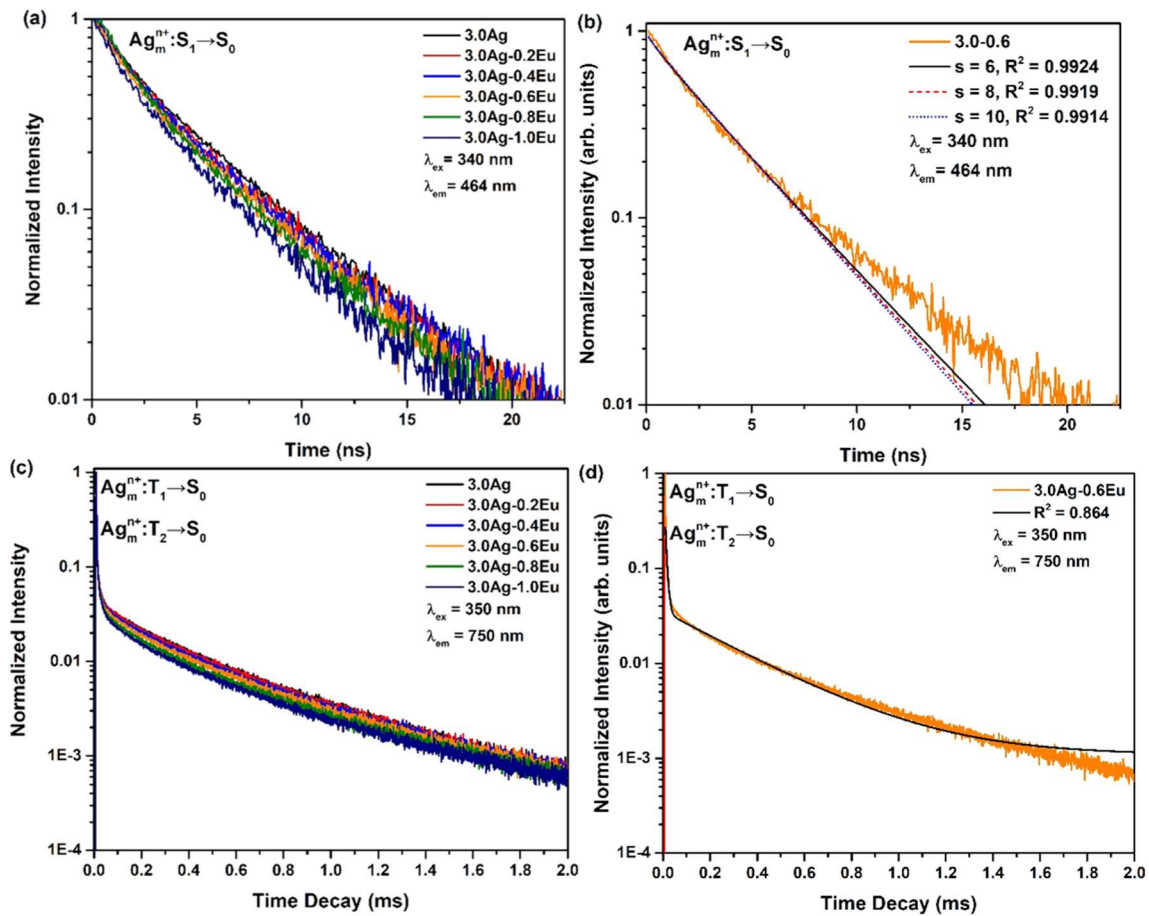


Figura 3.21. (a) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Eu, bajo una excitación pulsada de 340 nm, monitoreado la emisión en 464 nm. (b) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 0.6 % mol de Eu. (c) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Eu, bajo una excitación pulsada de 350 nm, monitoreado la emisión 464 nm. (d) ajuste por un modelo de doble exponencial para la muestra dopada con 3.0 % mol de Ag y 0.6 % mol de Eu [25].

Eu ³⁺ content (% mol)	I ₀	A	B	τ ₁ (ns)	τ ₂ (ns)	τ _{ave} (ns)	η _{ET}
<i>λ_{em} = 463 nm</i>							
3.0-0.0	0.002	0.39	0.61	1.55	4.83	4.27	---
3.0-0.2	0.002	0.41	0.58	1.52	4.71	4.11	0.04
3.0-0.4	0.004	0.46	0.55	1.51	4.69	4.01	0.06
3.0-0.6	0.002	0.46	0.53	1.39	4.60	3.93	0.08
3.0-0.8	0.002	0.46	0.54	1.31	4.41	3.78	0.11
3.0-1.0	0.003	0.46	0.53	1.23	4.11	3.51	0.18
				τ ₁ (ms)	τ ₂ (ms)	τ _{ave} (ms)	
<i>λ_{em} = 750 nm</i>							
3.0-0.0	0.001	0.961	0.038	0.007	0.347	0.231	-----
3.0-0.2	0.001	0.961	0.038	0.007	0.334	0.219	0.05
3.0-0.4	0.001	0.963	0.036	0.007	0.330	0.214	0.07
3.0-0.6	0.001	0.965	0.034	0.007	0.324	0.203	0.12
3.0-0.8	0.001	0.968	0.031	0.007	0.311	0.185	0.20
3.0-1.0	0.001	0.971	0.028	0.007	0.305	0.172	0.25

Tabla 3.8. I₀, A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ₁ (ns) y lenta τ₂ (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} para los tiempos de vida media bajo las excitaciones pulsada de 340 nm monitoreando en 464 nm y 350 nm monitoreando en 750 nm, para las muestras con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Eu [25].

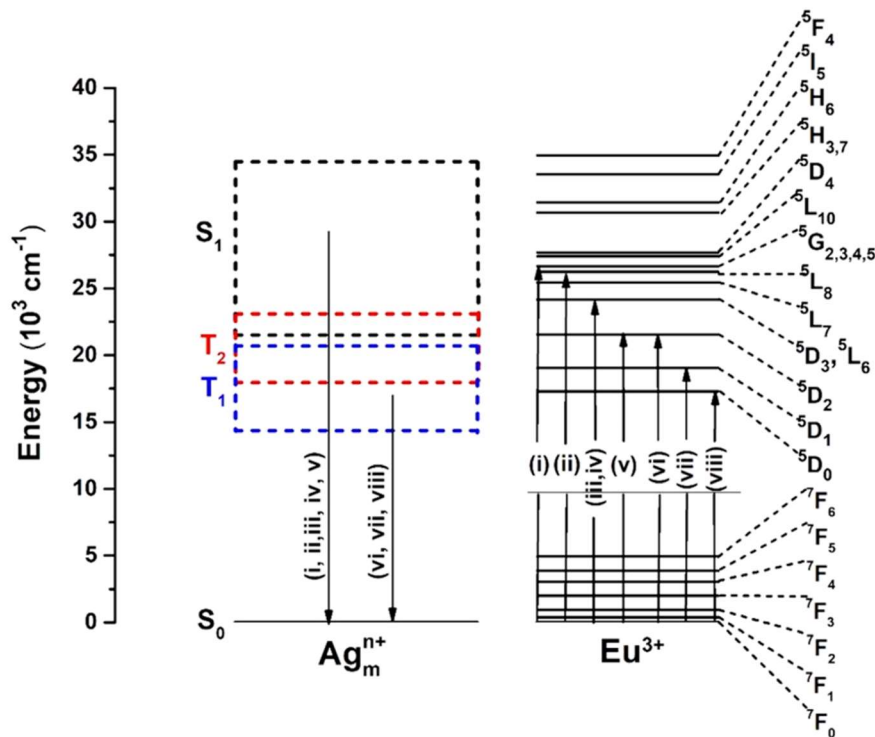


Figura 3.22. Diagrama de niveles de energía de un clúster de Ag (Ag_mⁿ⁺) y un ion de Eu³⁺ ilustrando las rutas de transferencia de energía [25].

3.7. Propiedades luminiscentes ZnO-P₂O₅:3Ag-xMn

Ya se ha demostrado que para modular de forma óptima las emisiones del vidrio ZnO-P₂O₅:3Ag es necesario incorporar lantánidos, tales como Sm³⁺ y Eu³⁺, iones que de forma intrínseca presentan tonalidades rojizas. La gran cantidad de niveles favorecen la transferencia de energía de clústeres de Ag. La principal desventaja del uso de estos iones es el costo elevado en su manufactura, además de su relativa escases en el planeta. Como alternativa para extender el intervalo de tonalidades de emisiones cálidas en el diagrama CIE1931, se propone el empleo de manganeso (Mn²⁺), el cual en fosfato de zinc vítreo presenta una amplia banda de emisión, asociada con la transición ⁴T₁(G) → ⁶A₁(S). Tal banda se extiende de 550 nm a 850 nm y tiene un máximo en el intervalo 615–645 nm, dependiendo del contenido de Mn²⁺. De forma análoga a Eu³⁺ y Sm³⁺, la emisión de Mn²⁺ puede ser sensibilizada por transferencia de energía de iones de Ag⁺ y los clústeres de plata de Ag (Ag_m^{n+}).

Inicialmente, se establecen las longitudes de onda de excitación apropiadas a partir de los espectros de excitación de los clústeres de Ag (línea azul) y Mn²⁺ (línea roja) presentados en la figura 3.23 (a)- Se observan las siguientes bandas de excitación ⁶A₁(S) → ⁴T₁(P) + ⁴E(D), ⁶A₁(S) → ⁴T₂(D), ⁶A₁(S) → ⁴A₁(G) + ⁴E(G) y ⁶A₁(S) → ⁴T₂(G) asociadas con Mn²⁺ [84-85], ubicada en 345, 407, 419 y 475 nm, respectivamente. Las bandas del Mn²⁺ se superponen con la amplia banda de excitación proveniente de los iones de plata de Ag nivel $4d^9 \rightarrow 4d^{10}5s$ ubicada en 235 nm y de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) nivele $S_0 \rightarrow S_1$ con máximo en 350 nm [84-85]. La superposición revela que las longitudes de onda 233 nm ($Ag^+ : 4d^9 \rightarrow 4d^{10}5s$), 345 nm ($Ag_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$ y $Mn^{2+} : ^6A_1(S) \rightarrow ^4T_1(P) + ^4E(D)$), 385 nm ($Ag_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$), 407 nm ($Mn^{2+} : ^6A_1(S) \rightarrow ^4A_1(G) + ^4E(G)$), son adecuadas para estudiar la modulación de la emisión de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) y Mn²⁺.

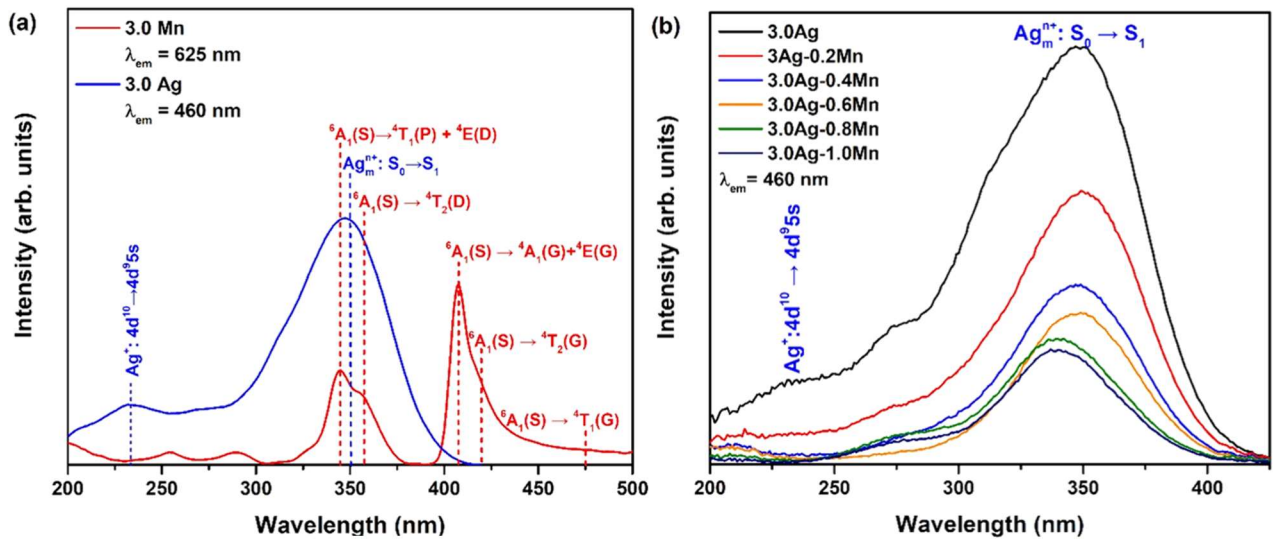


Figura 3.23. (a) En azul, espectro de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con 3.0 % mol de Ag monitoreado la emisión en 460 nm. En rojo, espectro de excitación para el vidrio con 3.0 % mol de Mn monitoreando la emisión en 625 nm. (b) Espectros de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Mn.

Además, la figura 3.23 (b) presenta los espectros de excitación para las muestras con un contenido fijo del 30 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Mn²⁺ en donde se observa que la intensidad de la banda de excitación relacionada a los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) decrece a medida que incrementa el contenido de Mn²⁺. Este comportamiento nuevamente evidencia la inhibición de la formación de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), debido al proceso de competencia por ocupar sitios aniónicos dentro de la matriz. Definidas las longitudes de onda de excitación adecuadas, se miden los espectros de emisión del vidrio ZnO-P₂O₅ activado con una concentración fija de 3.0Ag % mol y diferentes cantidades de Mn²⁺. La figura 3.24 presenta los espectros de emisión bajo las excitaciones (a) 233, (b) 345, (c) 385 y (d) 407 nm. Para una longitud de onda de excitación onda 233 nm, seleccionada para activar de forma independiente a los iones de Ag⁺, se despliegan bandas de emisión centradas en 295, 390 nm relacionadas a las transiciones $4d^{10}5s \rightarrow 4d^9$ y la superposición de las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $T_2, T_1 \rightarrow S_0$, respectivamente. Además, se presenta una banda de emisión de Mn²⁺, relacionada a la transición ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$, la cual desplaza en función del contenido de Mn²⁺ en el intervalo 610-645 nm. Es de resaltar que las emisiones del Mn²⁺ bajo una excitación de 233 nm sólo pueden emerger por un mecanismo de transferencia de energía de

Ag⁺ a Mn²⁺. Bajo una excitación de 345 nm empleada con el fin de co-excitar tanto a Ag_mⁿ⁺ como Mn²⁺, se generan las emisiones asociadas tanto a las transiciones S₁, T₂, T₁ → S₀ de los clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺) y la transición ⁴T₁(G) → ⁶A₁(S) de Mn²⁺. Se observa un sumidero en 407 nm asociado con absorciones de Mn²⁺ relacionadas a la transición ⁶A₁(S) → ⁴A₁(G) + ⁴E(G), lo que claramente evidencia la transferencia de energía de forma radiativa de los clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺) Mn²⁺, además de lograr igualar las intensidades de las emisiones de ambas especies dopantes. Bajo una longitud de onda de excitación de 385 nm, sólo se activará de forma independiente a los clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺), generando una amplia banda de emisión centrada en 460 nm. Con la incorporación de manganeso aparece la amplia banda de emisión del manganeso Mn²⁺:⁴T₁(G) → ⁶A₁(S) la cual se desplaza hacia el rojo en el intervalo de 610 – 645 nm. Debido a que Mn²⁺ no puede ser excitado bajo 385 nm, su emisión únicamente puede originarse por un proceso de transferencia de energía de los clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺) a los iones de Mn²⁺. Por último, bajo una de excitación 407 nm se activa principalmente a Mn²⁺, como lo demuestra la intensidad de la emisión Mn²⁺:⁴T₁(G) → ⁶A₁(S). Es evidente que la emisión de Mn²⁺ se desplaza hacia el rojo en función al incremento del manganeso. Este efecto es atribuido al cambio en la coordinación local del manganeso de tetraédrico a octaédrico [84-85].

La figura 3.25 presenta las coordenadas de color para las longitudes de onda de excitación (a) 235, (b) 345, (c) 385 y (d) 407 nm. Bajo una excitación de 235 nm se puede modular la tonalidad de la emisión de blanca fría (Cold White) a naranja rojiza (Reddish Orange) en función de la concentración de Mn, obteniendo valores de CCT en el intervalo 1940-1620 K, relacionados a coordenadas de color en el intervalo (0.203, 0.163) – (0.617, 0.361), con valores bajos de CRI próximos al 67%. Para una longitud de onda de excitación de 345 nm se obtienen coordenadas de color en el intervalo (0.292, 0.323) – (0.393, 0.317) y con valores de CCT en el intervalo 7793-3060 K, logrando modular la tonalidad de emisión de blanco azulado (Bluish White) pasando por el blanco frío (Cold White) concluyendo en el blanco cálido (Warm White), con valores de CRI entre 94-63%. Bajo una excitación de 385 nm se observa que la tonalidad de emisión se acota entre las tonalidades blanco azulado (Bluish White) y (Blanco Frío), relacionado a las coordenadas de color en el intervalo (0.243, 283) - (0.296, 0.278), con valores de CCT entre 14898-8652 K y valores de CRI en el rango 90-

64%. Por ultimo, bajo una excitación de 407 nm se obtiene una modulación de la tonalidad que parte del blanco frío (Cold White), pasando por el blanco cálido (Warm White) y extendiéndose en el naranja rojizo (Reddish Orange), caracterizado por sus coordenadas de color en el intervalo (0.275, 0.353)-(0.614, 0.365), con valores de CCT entre 8237-1762 K y valores de CRI en el rango 83-70%.

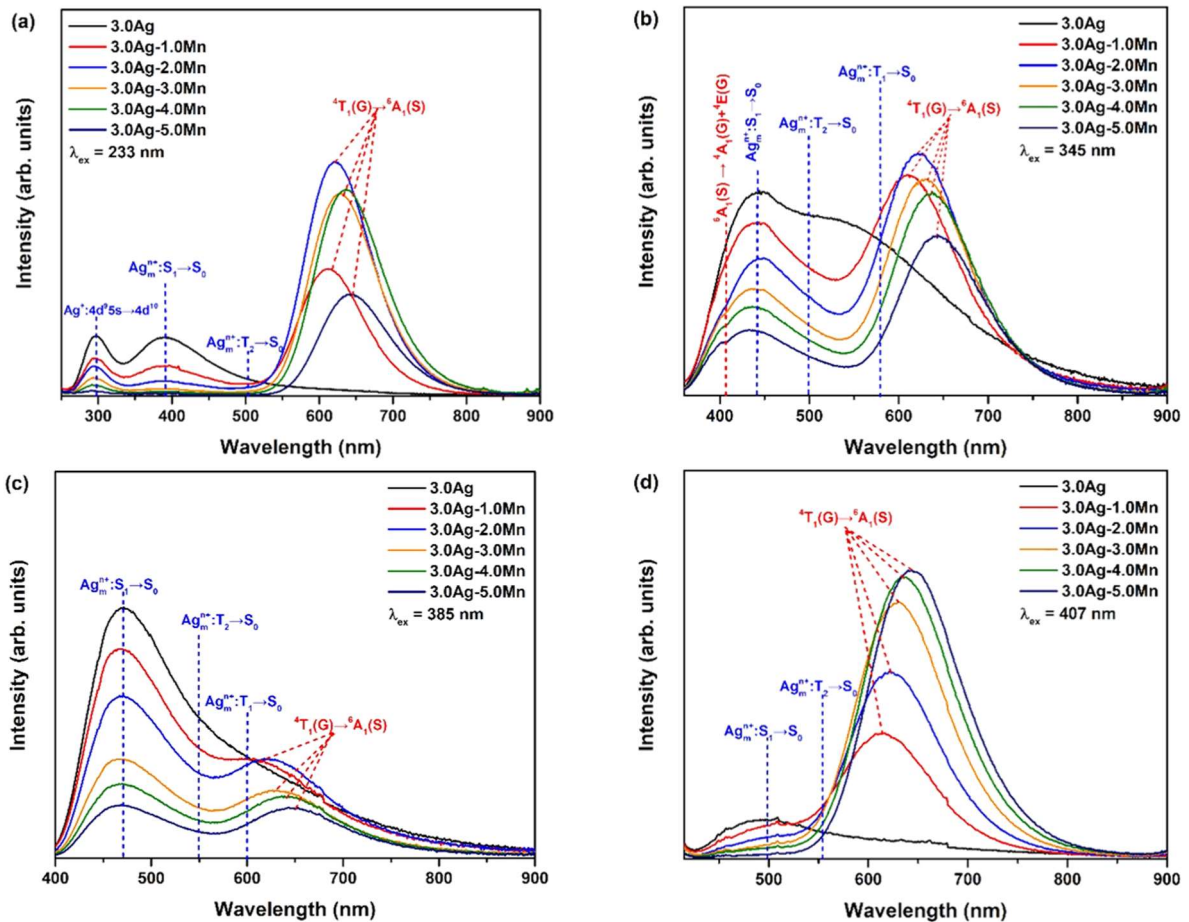


Figura 3.24. Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P₂O₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Mn, bajo una excitación de (a) 297 nm, (b) 330 nm, (c) 350 nm y 361 nm.

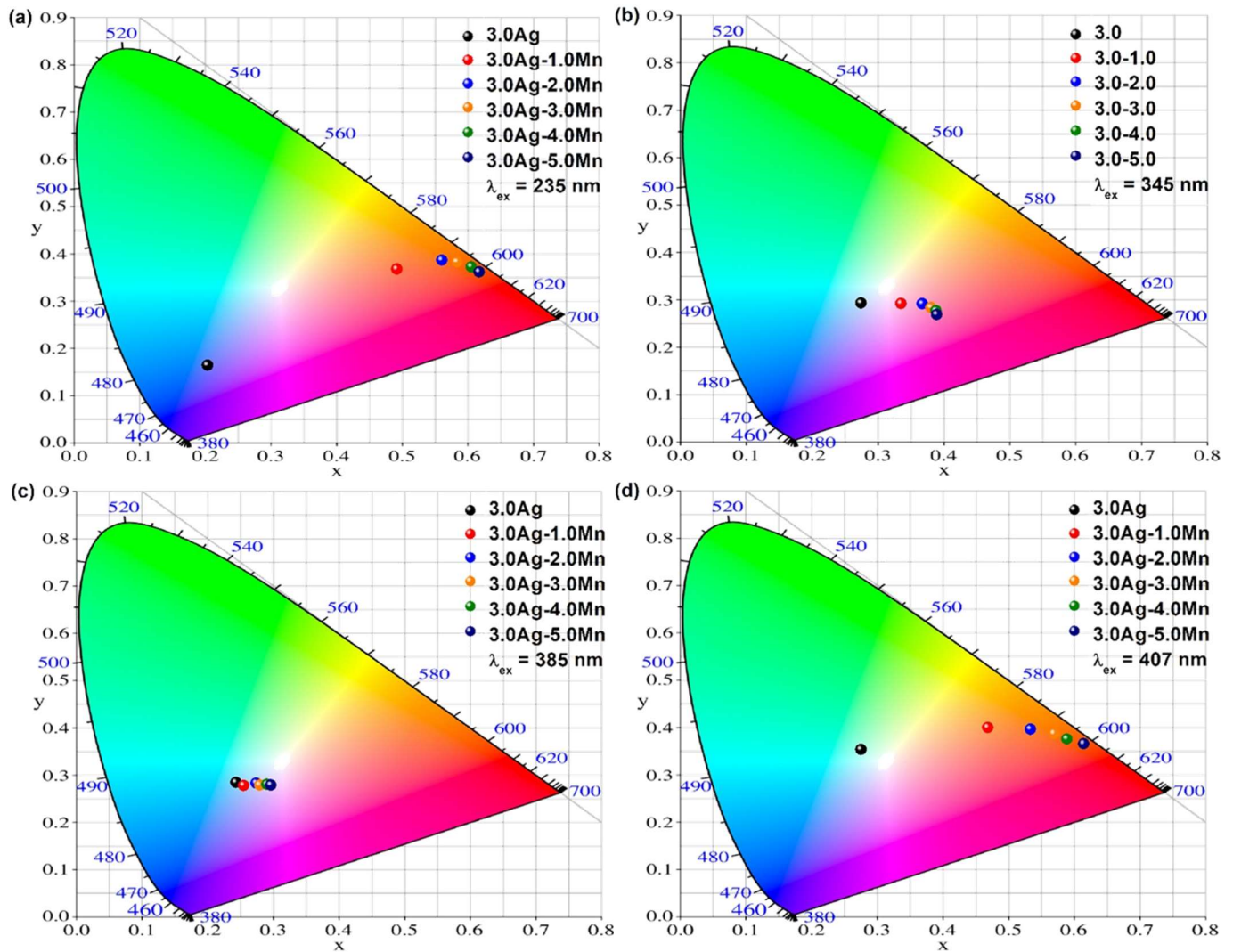


Figura 3.25. Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P₂O₅ con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag con diferentes concentraciones de Mn bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 345 nm, (c) 385 nm y (d) 407 nm.

Vidrio	x	y	CCT (K)	Tonalidad	CRI (Ra)
$\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.203	0.163	---	---	---
3.0Ag-1.0Mn	0.491	0.367	1940	Reddish Orange	67
3.0Ag-2.0Mn	0.560	0.386	1659	Reddish Orange	63
3.0Ag-3.0Mn	0.583	0.382	1620	Reddish Orange	64
3.0Ag-3.0Mn	0.605	0.372	1678	Reddish Orange	65
3.0Ag-3.0Mn	0.617	0.361	1812	Reddish Orange	67
$\lambda_{ex} = 345 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.274	0.293	10238	Bluish White	94
3.0Ag-1.0Mn	0.335	0.291	5322	Cold White	88
3.0Ag-2.0Mn	0.367	0.291	3613	Neutral White	78
3.0Ag-3.0Mn	0.380	0.283	2950	Warm White	73
3.0Ag-3.0Mn	0.388	0.276	2538	Warm White	68
3.0Ag-3.0Mn	0.389	0.268	2347	Warm White	63
$\lambda_{ex} = 385 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.243	0.283	14898	Bluish White	87
3.0Ag-1.0Mn	0.255	0.277	13972	Bluish White	90
3.0Ag-2.0Mn	0.274	0.282	10915	Bluish White	82
3.0Ag-3.0Mn	0.279	0.278	10597	Bluish White	77
3.0Ag-3.0Mn	0.290	0.279	9208	Cold White	70
3.0Ag-3.0Mn	0.296	0.278	8652	Cold White	64
$\lambda_{ex} = 407 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.275	0.353	8237	Cold White	83
3.0Ag-1.0Mn	0.468	0.399	2486	Warm White	83
3.0Ag-2.0Mn	0.533	0.396	1828	Reddish Orange	76
3.0Ag-3.0Mn	0.569	0.386	1639	Reddish Orange	72
3.0Ag-3.0Mn	0.588	0.375	1629	Reddish Orange	72
3.0Ag-3.0Mn	0.614	0.365	1762	Reddish Orange	70

Tabla 3.9. Coordenadas de color (x, y), las temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P₂O₅:3Ag-xMn bajo las excitaciones 233, 345, 385 y 407 nm.

Los decaimientos de Ag⁺ se monitorean en 295 nm bajo una excitación de 235 nm, como se muestran en la figura 3.26 (a). Como es de esperarse los decaimientos se acortan a medida que se incrementa el contenido de Mn²⁺, como lo revela la reducción de 9.51 a 4.82 μs del tiempo de vida media. Este hecho está relacionado con un proceso de transferencia de energía no radiativa, el cual incrementa su eficiencia de 0.15 a 0.59. Como se ilustra en la figura 2.36 (b), los decaimientos en 295 nm ajustados con el modelo de Burstein revelan que una interacción dipolo-dipolo eléctrico (s = 6) es el mecanismo dominante en el proceso de transferencia de energía no radiativa de iones Ag hacia Mn²⁺ y/o clústeres de Ag. El parámetro γ_6 se incrementa con la concentración de Mn²⁺ de 53.80 a 57.98 s^{-1/2}, como consecuencia de un proceso más eficiente. En el mismo tenor el parámetro de migración el parámetro K en el intervalo 32.40-176.80 × 10³s⁻¹. (ver Tabla 3.10)

Para complementar los procesos y rutas de transferencia de energía también se presentan los decaimientos de la emisión en 460 nm correspondiente a la transición S₁ → S₀ de los clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺), bajo una excitación pulsada de 375 nm con un pulso de 65 ps. La evolución exponencial mostrada en la figura 3.26 (c) no sigue un comportamiento exponencial y se acorta a medida que se incrementa el contenido de Mn²⁺, evidenciando nuevamente la presencia de transferencia de energía no radiativa. A partir de un ajuste de doble exponencial se encuentra que los tiempos de vida media se reducen de 4.11 a 1.1 ns, dando como resultado un incremento en la eficiencia de transferencia de 0.13 a 0.43. El ajuste de los perfiles de decaimiento a través del modelo de Burstein, revela que una interacción tipo dipolo-dipolo eléctrico es la dominante en el proceso de transferencia de energía (ver figura 3.26 (d)), lo cual arroja que los valores de γ_6 en el intervalo 6.03 – 5.50 × 10³ s^{-1/2}, con un parámetro de migración (K) en el rango de 0.10-17.39 × 10⁷ s⁻¹ (ver Tabla 3.11). Empleando los traslapes de la emisión de Ag⁺ y clústeres de Ag con las absorciones de clústeres de Ag y Mn²⁺ se puede asumir que los canales de transferencia de energía son los siguientes (figura 3.27):

- i) $Ag^+: 4d^95s + Ag_m^{n+}: S_0 \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Ag_m^{n+}: S_1$
- ii) $Ag_m^{n+}: S_1 + Mn^{2+}: {}^6A_1(S) \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Mn^{2+}: {}^4T_1(P) + {}^4E(G) + {}^4T_2(G)$
- iii) $Ag_m^{n+}: S_1 + Mn^{2+}: {}^6A_1(S) \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Mn^{2+}: {}^4A_1(G) + {}^4E(G)$
- iv) $Ag_m^{n+}: S_1 + Mn^{2+}: {}^6A_1(S) \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Mn^{2+}: {}^4T_2(G)$
- v) $Ag_m^{n+}: T_2, T_1 + Mn^{2+}: {}^6A_1(S) \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Mn^{2+}: {}^4T_1(G)$

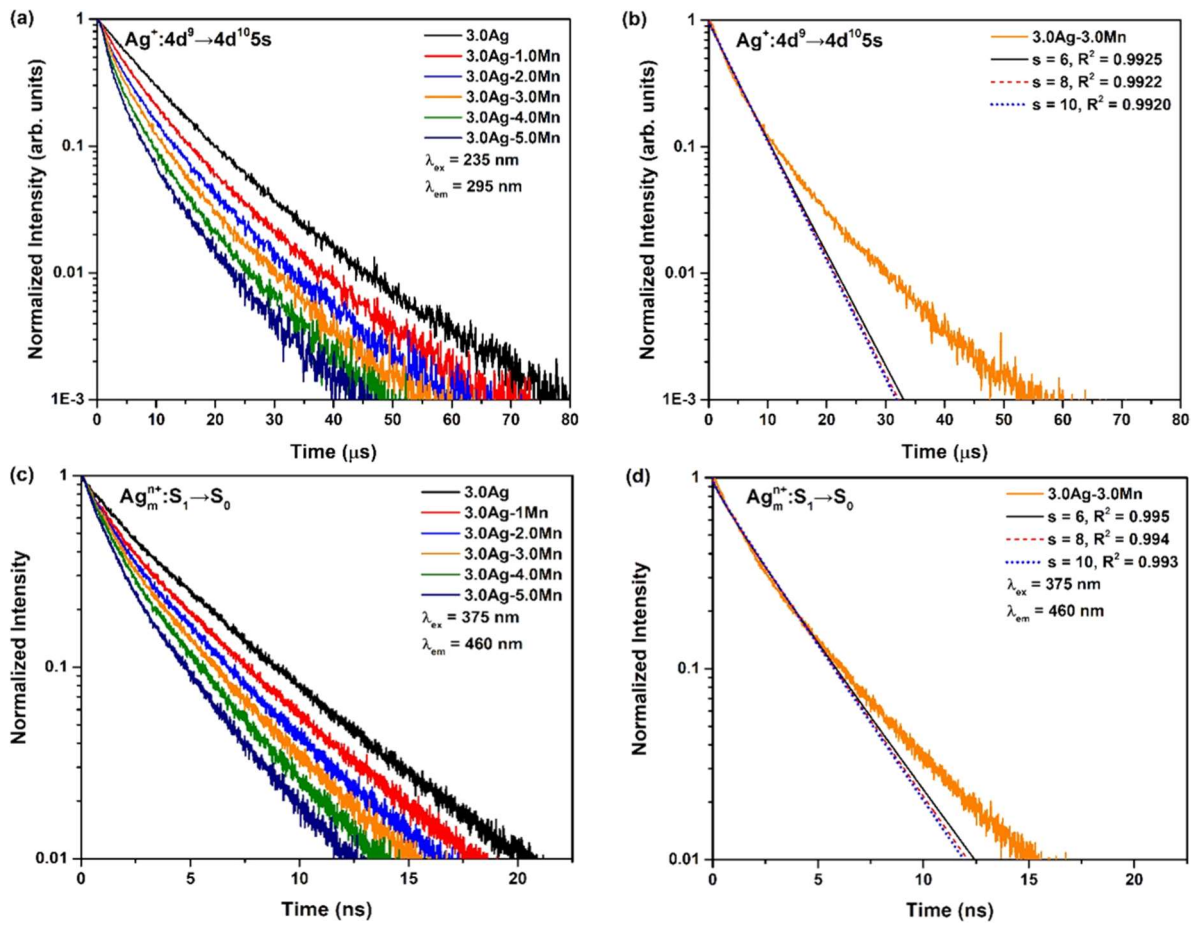


Figura 3.26. (a) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Mn, bajo una excitación pulsada de 340 nm, monitoreado la emisión en 464 nm. (b) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 3.0 % mol de Mn. (c) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Mn, bajo una excitación pulsada de 375 nm, monitoreado la emisión 460 nm. (d) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 3.0 % mol de Mn.

Ag-Mn (% mol)	γ_6 ($s^{-1/2}$)	K ($\times 10^3 s^{-1}$)	τ_{ave} (μs)	η_{ET}	C_{DR} ($\times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$)	R_c (Å)
$\lambda_{ex} = 235$ nm						
$\lambda_{em} = 295$ nm						
3.0			9.51			
3.0-0.2	53.80	32.40	8.00	0.15	0.50	2.80
3.0-0.4	127.80	39.76	7.13	0.25	0.72	2.90
3.0-0.6	58.20	93.60	6.28	0.33	0.07	2.00
3.0-0.8	67.60	134.90	5.50	0.42	0.005	1.90
3.0-1.0	57.98	176.80	4.82	0.49	0.001	1.68

Tabla 3.10. Parámetro de transferencia de energía para una intención electrostática, $s = 6$ dipolo – dipolo, γ_6 ($s^{-1/2}$). Parámetro de migración dinámica, K ($\times 10^3 s^{-1}$). Tiempo de vida media promedio, τ_{ave} (μs). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Micro parámetro de transferencia de energía C_{DR} ($\times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$). Distancia de interacción crítica, R_c , para $Ag^+ - Mn^{2+}$.

Ag-Mn (% mol)	I_0	A	B	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{ave} (ns)	η_{ET}	γ_6 ($\times 10^3 s^{-1/2}$)	K ($\times 10^7 s^{-1}$)
$\lambda_{ex} = 340$ nm									
$\lambda_{em} = 460$ nm									
3.0	0.002	0.27	0.73	1.51	4.46	4.13			
3.0-0.2	0.003	0.35	0.65	1.14	3.99	3.61	0.13	6.03	0.10
3.0-0.4	0.001	0.49	0.51	1.34	4.04	3.40	0.18	6.00	3.70
3.0-0.6	0.003	0.58	0.42	1.40	3.92	3.10	0.25	5.44	7.90
3.0-0.8	0.004	0.60	0.40	1.27	3.48	2.70	0.35	5.60	12.10
3.0-1.0	0.006	0.62	0.38	1.11	3.10	2.40	0.43	5.50	17.39

Tabla 3.11. I_0 , A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ_1 (ns) y lenta τ_2 (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetro de transferencia de energía γ_6 ($\times 10^3 s^{-1/2}$) para una interacción $s=6$ dipolo-dipolo. Parámetro de migración dinámica, K ($\times 10^7 s^{-1}$).

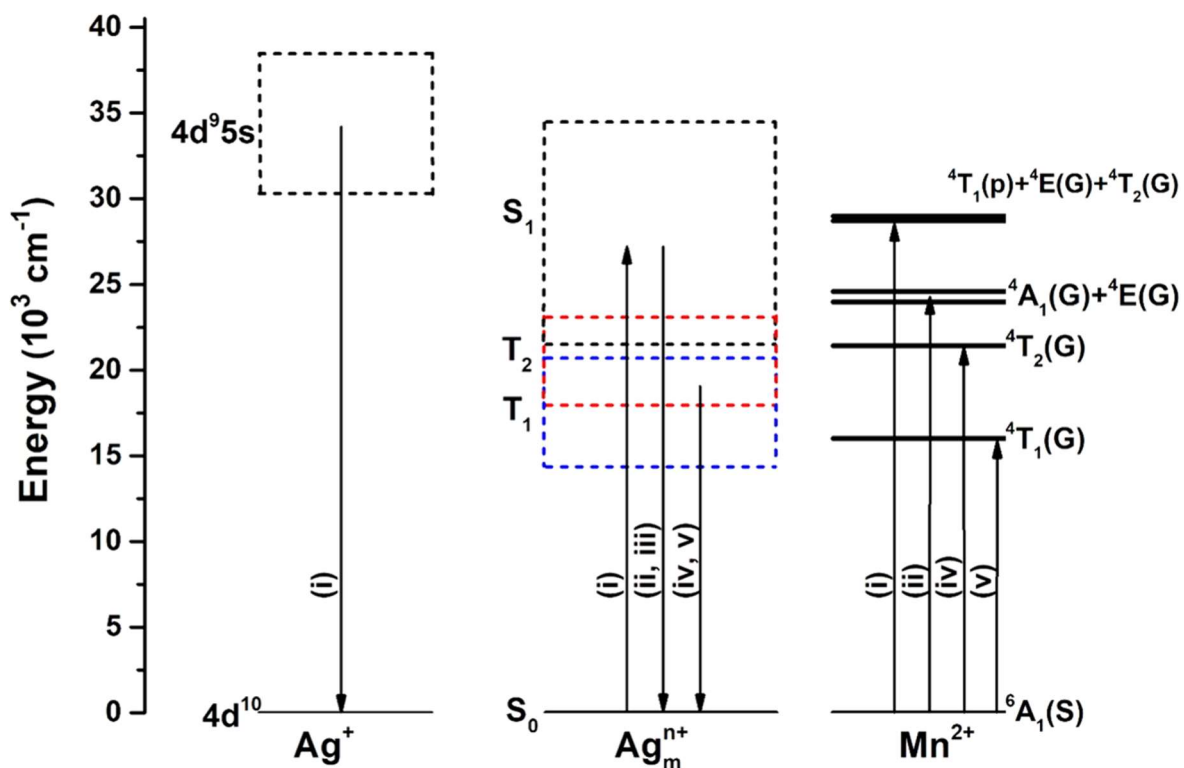


Figura 3.27. Diagrama de niveles de energía de un ion Ag⁺, un clúster de Ag (Ag_mⁿ⁺) y un ion de Mn²⁺ ilustrando las rutas de transferencia de energía.

3.8. Propiedades luminiscentes ZnO-P₂O₅:3Ag-xTb₄O₇

A lo largo de este trabajo ha quedado demostrado que la matriz de fosfato de zinc activada con 3.0 % mol de Ag⁺ es un excelente punto de partida para la modulación en la tonalidad de emisión, la cual cubre la zona desde blanco azulado (Bluish-White) a blanca neutra (Neutral-White), dependiendo de la longitud de onda de excitación. Con el fin de desplazar la tonalidad hacia la zona verde del diagrama CIE1931 se incorpora Tb³⁺ (Tb₄O₇). En este contexto el ion terbio (Tb³⁺) presenta bandas de absorción ${}^7F_6 \rightarrow {}^5I_8 + {}^5F_5, {}^5H_6, {}^5H_7, {}^5L_{7,8}, {}^5D_2, {}^5L_9 + {}^5G_5, {}^5L_{10}, {}^5D_3 + {}^5G_6$ [86-87], las cuales son afines a la amplia emisión de los iones de Ag y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). La gran cantidad de niveles permite establecer diferentes rutas de excitación, las cuales pueden ser aprovechadas para modular la emisión global del sistema ZnO-P₂O₅:3.0Ag-xTb₄O₇.

Por lo que es de interés establecer un mecanismo de interacción partiendo de la superposición de los espectros de excitación de muestras dopadas con 3.0 % mol de Ag⁺ y 0.6 % mol de Tb₄O₇. El espectro para la muestra ZnO-P₂O₅-3.0Ag es monitoreado en 460 nm y para la muestra ZnO-P₂O₅-0.6Tb₄O₇ es medido en 543 nm. Los espectros de excitación son presentados en la figura 3.28 (a) de donde se puede observar la amplia banda de excitación de los iones de Ag y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) (línea en color azul) referidas a las transiciones $4d9 \rightarrow 4d^{10}5s$ y $S_0 \rightarrow S_1$, centradas en 235 y 360 nm, línea en color azul. Además, se aprecian bandas de excitación características (línea en color verde) asociadas al ion Tb³⁺, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5I_8 + {}^5F_5, {}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6, {}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7, {}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{7,8}, {}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2, {}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9 + {}^5G_5, {}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$ y ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3+{}^5G_6$, ubicadas en 285, 303, 317, 338, 351, 357, 368 y 377 nm, respectivamente.

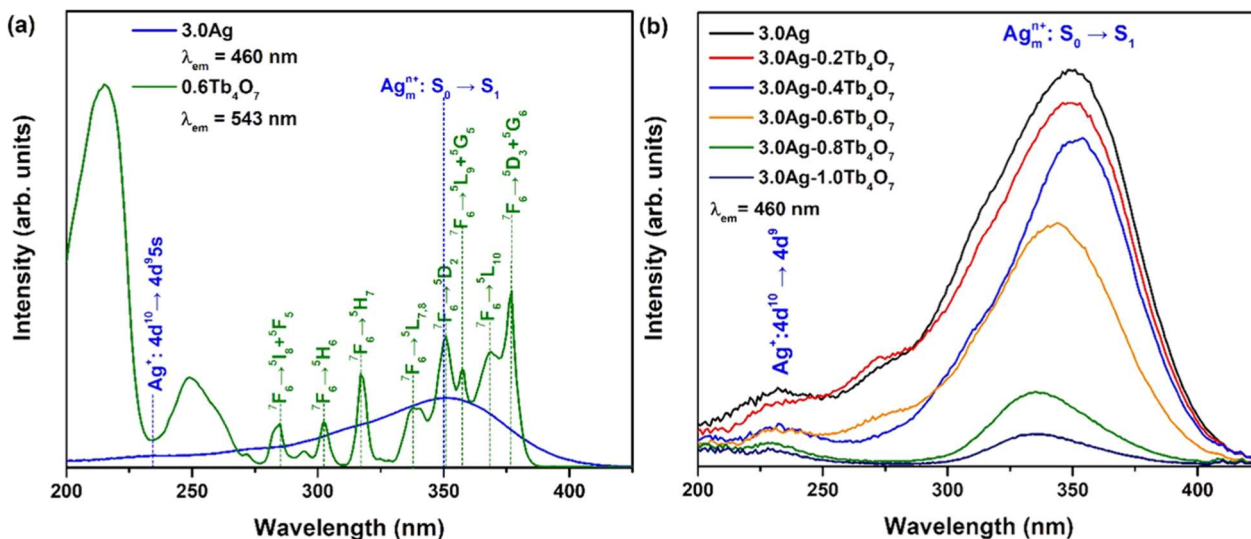


Figura 3.28. (a) En azul, espectro de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con 3.0 % mol de Ag monitoreado la emisión en 460 nm. En verde, espectro de excitación para el vidrio con 0.6 % mol de Tb₄O₇ monitoreando la emisión en 543 nm. (b) Espectros de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Tb₄O₇.

Además, la figura 3.28 (b) presenta los espectros de excitación para las muestras con un contenido fijo del 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Tb₄O₇ en donde observamos que la intensidad de la banda de excitación relacionada a los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) decrece a medida que incrementa el contenido de Tb₄O₇. Como se ha observado previamente, este hecho es atribuido a la inhibición de la formación de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), debido al proceso de competencia por ocupar sitios aniónicos dentro de la matriz. La superposición de los espectros de excitación revela que las longitudes de onda 235 nm, 325, 351 y 377 nm son viables para estudiar la modulación de la emisión de los clusters de Ag (Ag_m^{n+}) en función al contenido de Tb₄O₇. Para una longitud de onda de excitación de 235 nm se activará de forma independiente a los iones de Ag⁺; bajo una longitud de onda de excitación de 325 nm se prioriza la excitación de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}); en 351 nm se co-excita clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) y Tb³⁺ y finalmente, una excitación de 377 nm favorecerá la activación de los iones de Tb³⁺.

Establecido el protocolo descrito se procede a la obtención de los espectros de emisión bajo las excitaciones previamente detalladas. En la figura 3.29 se presentan los espectros de emisión bajo una excitación de (a) 235, (b) 325, (c) 351 y (d) 377 nm, en los cuales se aprecian las bandas de emisión asociadas los iones de Ag⁺ ubicada en 295 nm relacionada al nivel $4d^{10}5s \rightarrow 4d^9$ y la correspondiente a clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) centrada en 460 nm relacionada a la superposición de los niveles de energía $S_1 \rightarrow S_0$, $T_2 \rightarrow S_0$ y $T_1 \rightarrow S_0$. Adicionalmente, se observan las bandas de emisión características de Tb³⁺, centradas en 380, 415, 335, 456, 470, 488, 542, 583 y 620 nm, las cuales surgen de las transiciones ${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_4$, ${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_4$ y ${}^6D_3 \rightarrow {}^7F_3$, respectivamente. Es de resaltar que en función al incremento en el contenido de Tb₄O₇, la intensidad de emisión de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) decrece, a su vez, se incrementan las intensidades de las bandas de emisión características del ion Tb³⁺. Este comportamiento puede estar relacionado a la inhibición de clústeres de Ag y a procesos de transferencia de energía, particularmente, bajo excitaciones de 235 y 325 nm. Bajo una excitación de 351 y 377 nm se activa simultáneamente clústeres de Ag y Tb³⁺, lo que favorece a la emisión de Tb³⁺. Para todos los espectros de emisión se establecen sus respectivos diagramas de cromaticidad, presentados en la figura 3.30. La modulación de tonalidad se logra con las longitudes de onda 235 nm, 351 nm y 377 nm, debido a que se activa simultáneamente clústeres de Ag y Tb³⁺. Para una longitud de onda de excitación de 235 nm se obtienen coordenadas de color en el intervalo (0.207, 0.170) – (0.319, 0.566), con valores de CCT en el intervalo 7677-5757 K, desplegando tonalidades de emisión que parten del blanco azulado (Bluish-White), pasando por blanco frío (Cold-White) y concluyendo en tonalidades verdes (Green), con valores de CRI intervalo 48-34%. Bajo una excitación de 325 nm se obtienen coordenadas de color en el intervalo (0.300, 0.335) – (0.307, 0.449), con valores de CCT en el intervalo 7147-6195 K, desplegando tonalidades de emisión que parten del blanco neutro (Neutral-White), hacia tonalidades verdes (Green), con valores de CRI en el intervalo 91-55%. Por último, para las excitaciones de 351 nm y 377 nm se logran coordenadas de color en el intervalo (0.268, 0.282) – (0.318, 0.569), con valores de CCT en el intervalo 15828-5772 K, con tonalidades que parten del blanco azulado (Bluish-White), pasando por el blanco frío (Cold-White) y concluyendo en tonalidades verdes (Green), con valores de CRI en el intervalo 96-34%.

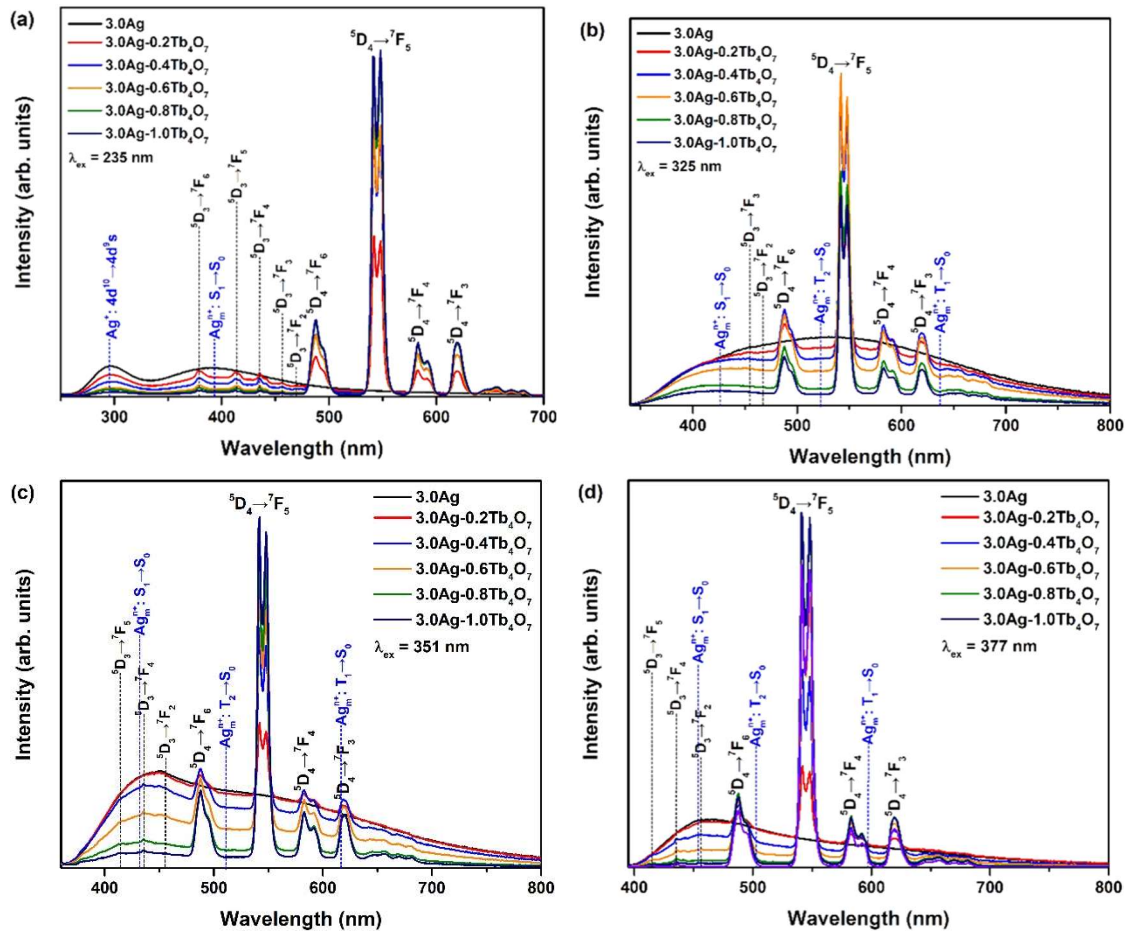


Figura 3.29. Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P₂O₅ para una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Tb₄O₇, bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 325 nm, (c) 351 nm y 377 nm.

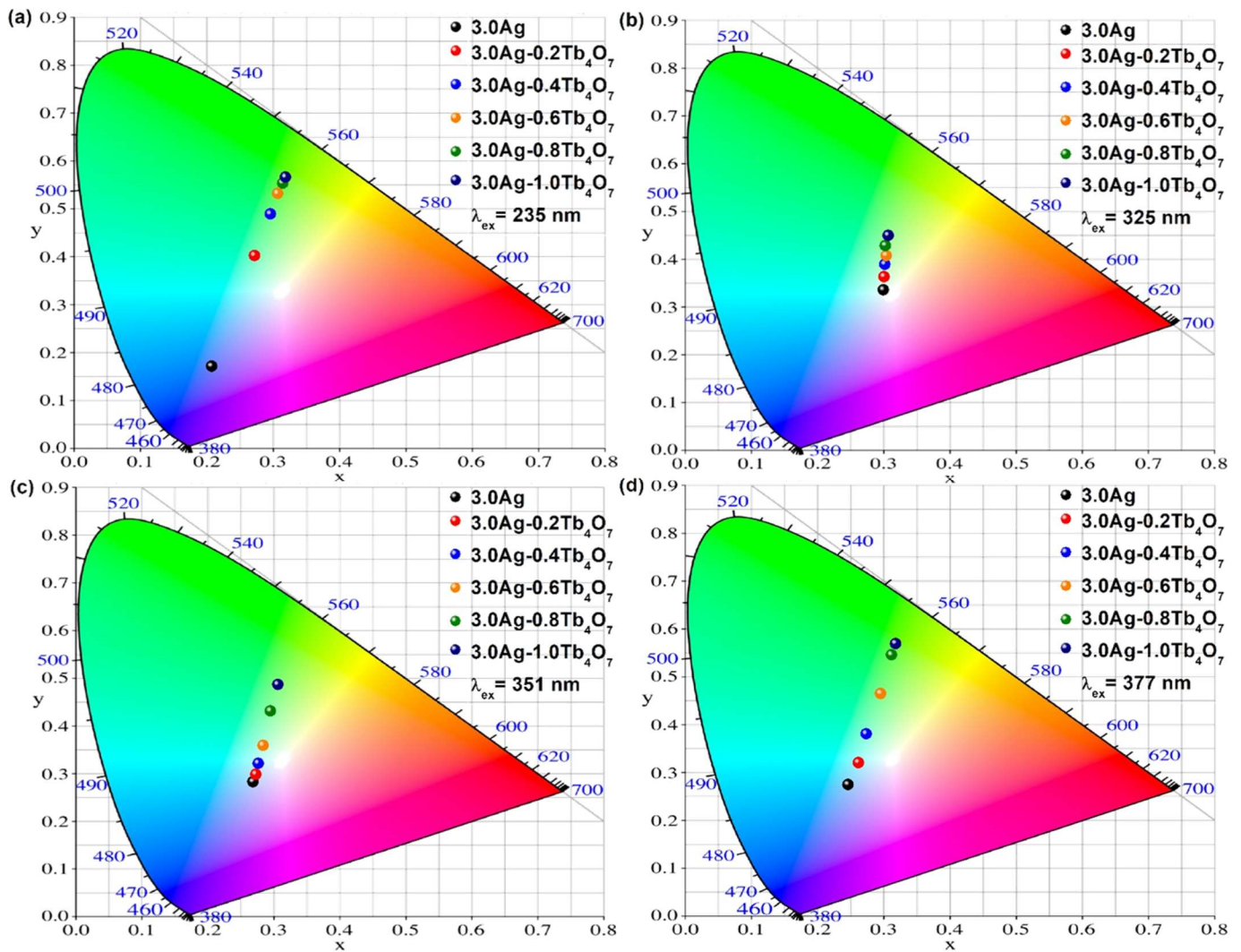


Figura 3.30. Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P₂O₅ con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag con diferentes concentraciones de Tb₄O₇ bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 325 nm, (c) 351 nm y (d) 377 nm.

Vidrio	x	y	CCT (K)	Tonalidad	CRI (Ra)
$\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.207	0.170	---	Bluish White	---
3.0Ag-0.2Tb ₄ O ₇	0.272	0.402	7677	Cold White	48
3.0Ag-0.4 Tb ₄ O ₇	0.296	0.489	6377	Green	41
3.0Ag-0.6 Tb ₄ O ₇	0.307	0.531	6027	Green	38
3.0Ag-0.8 Tb ₄ O ₇	0.314	0.553	5846	Green	36
3.0Ag-1.0 Tb ₄ O ₇	0.319	0.566	5757	Green	34
$\lambda_{ex} = 325 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.300	0.335	7147	Neutral White	91
3.0Ag-0.2Tb ₄ O ₇	0.301	0.363	6821	Neutral White	80
3.0Ag-0.4 Tb ₄ O ₇	0.301	0.389	6607	Neutral White	71
3.0Ag-0.6 Tb ₄ O ₇	0.304	0.407	6432	Green	66
3.0Ag-0.8 Tb ₄ O ₇	0.302	0.428	6393	Green	59
3.0Ag-1.0 Tb ₄ O ₇	0.307	0.449	6195	Green	55
$\lambda_{ex} = 351 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.268	0.282	11631	Bluish White	96
3.0Ag-0.2Tb ₄ O ₇	0.273	0.298	10132	Bluish White	90
3.0Ag-0.4 Tb ₄ O ₇	0.276	0.321	8928	Cold White	81
3.0Ag-0.6 Tb ₄ O ₇	0.284	0.358	7691	Green	71
3.0Ag-0.8 Tb ₄ O ₇	0.295	0.431	6624	Green	55
3.0Ag-1.0 Tb ₄ O ₇	0.306	0.486	6127	Green	47
$\lambda_{ex} = 377 \text{ nm}$					
3.0Ag	0.246	0.274	15828	Bluish White	91
3.0Ag-0.2Tb ₄ O ₇	0.262	0.320	10083	Bluish White	83
3.0Ag-0.4 Tb ₄ O ₇	0.273	0.380	7885	Cold White	65
3.0Ag-0.6 Tb ₄ O ₇	0.295	0.465	6471	Cold White	50
3.0Ag-0.8 Tb ₄ O ₇	0.312	0.545	5907	Green	39
3.0Ag-1.0 Tb ₄ O ₇	0.318	0.569	5772	Green	34

Tabla 3.12. Coordenadas de color (x, y), temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática, CRI para el sistema ZnO-P₂O₅:3Ag-xTb₄O₇ bajo las excitaciones 235, 325, 351 y 377 nm.

Para esclarecer la eficiencia de los procesos de transferencia de energía no radiativa y los mecanismos electrostáticos involucrados, la figura 3.31 presenta los decaimientos del vidrio ZnO-P₂O₅ dopado con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Tb₄O₇. El decaimiento de Ag⁺ en (a) 295 nm se registra bajo excitación de 235 nm y el correspondiente a clústeres de Ag se registra bajo excitaciones pulsadas de (b) 340 nm, monitoreando la emisión en 464 nm relacionada al nivel S₁ → S₀.

Ahora bien, para la excitación pulsada en 235 nm monitoreando la emisión en 295 nm se establecen a los perfiles de vida media de los iones de Ag y establecer su acortamiento temporal, en función del incremento de la concentración del Tb₄O₇. Lo cual se despliega en la figura 3.31 (a). Para todos los perfiles presentados, se estima valores para τ_{ave} y η_{ET} mediante las ecuaciones, (1.30) y (1.35), respectivamente. Encontrando valores para τ_{ave} los cuales disminuyen gradualmente en el intervalo 9.51-5.50 μ s, mientras que η_{ET} crece en el intervalo 0.16- 0.42, que es evidencia de un proceso de transferencia de energía de los iones de Ag⁺ a los iones de Tb³⁺ de forma directa o mediante la intervención de los clusters de Ag (Ag_mⁿ⁺) que fungen como un puente entre dichos cationes, lo cual se exhibe en los canales i-x) etiquetados en el diagrama de transferencia de energía, figura 3.32. Adicionalmente todos los tiempos de decaimiento son ajustados mediante el modelo de Burstein, ecuación (1.38) y se presenta el ajuste para la muestra dopada con 3.0 % mol de Ag y 0.6 % mol de Tb₄O₇ figura 3.31 (b). Para cada una de los vidrios se estima el parámetro de transferencia de energía electrostático γ_6 en el intervalo 76.35-30.71 s^{-1/2} donde el subíndice 6 establece una interacción electrostática predominante de tipo dipolo-dipolo. También del modelo de Burstein se obtienen valores para el parámetro K en el intervalo 20.00-140.0 s⁻¹. Esta información es resumida en la tabla 3.13. Para complementar las recombinaciones no radiativas también se presentan los tiempos de vida monitoreando la emisión en 475 nm correspondiente a la transición S₁ → S₀ de los clústeres de Ag (Ag_mⁿ⁺), bajo una excitación pulsada de 375 nm lo cual es presentado en la figura 3.31 (c). La evolución exponencial temporal asociada bajo estas condiciones es estudiada mediante un modelo de doble exponencial, ecuación (1.31) de donde establecemos el tiempo de vida promedio τ_{ave} el cual decrece en función del incremento del contenido de Tb₄O₇ en el intervalo 4.46-3.72 ns.

Igualmente, los perfiles de vida media son estudiados por el ajuste del modelo de Burstein, estableciendo un parámetro de transferencia de energía electrostático γ_6 en el intervalo 4.90– $3.28 \times 10^3 \text{s}^{-1/2}$, donde el subíndice 6 evidencia una interacción predominante de tipo dipolo-dipolo. Conjuntamente, se establece el parámetro de emigración de energía K el cual incrementa en el intervalo $0.2\text{-}51.0 \times 10^7 \text{s}^{-1}$. Todos los parámetros y su evolución son presentados en la tabla 3.14. Al correlacionar el acortamiento en los perfiles de vida media de los iones de Ag y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) en función al incremento de Tb₄O₇, con los espectros de emisión obtenidos por excitación directa y de los iones de Ag y los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), los cuales presentan evidencia de un proceso de transferencia de energía mediada por los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). Por lo que tomando en consideración esta información nos permiten establecer los siguientes canales de transferencia de energía, los cuales son esquematizados en la figura 3.32:

- i) $Ag^+: 4d^9 5s + Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Tb^{3+}: ^5I_8, ^5F_5$
- ii) $Ag^+: 4d^9 5s + Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Tb^{3+}: ^5H_6$
- iii) $Ag^+: 4d^9 5s + Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Tb^{3+}: ^5H_7$
- iv) $Ag^+: 4d^9 5s + Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Tb^{3+}: ^5L_{7,8}$
- v) $Ag^+: 4d^9 5s + Ag_m^{n+}: S_0 \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Ag_m^{n+}: S_1$
- vi) $Ag_m^{n+}: S_1 + Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tb^{3+}: ^5D_2$
- vii) $Ag_m^{n+}: S_1 + Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tb^{3+}: ^5L_9, ^5G_5$
- viii) $Ag_m^{n+}: S_1 + Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tb^{3+}: ^5D_3, ^5G_6$
- ix) $Ag_m^{n+}: S_1 + Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tb^{3+}: ^5D_4$
- x) $Ag_m^{n+}: T_2, T_1 + Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tb^{3+}: ^5D_4$

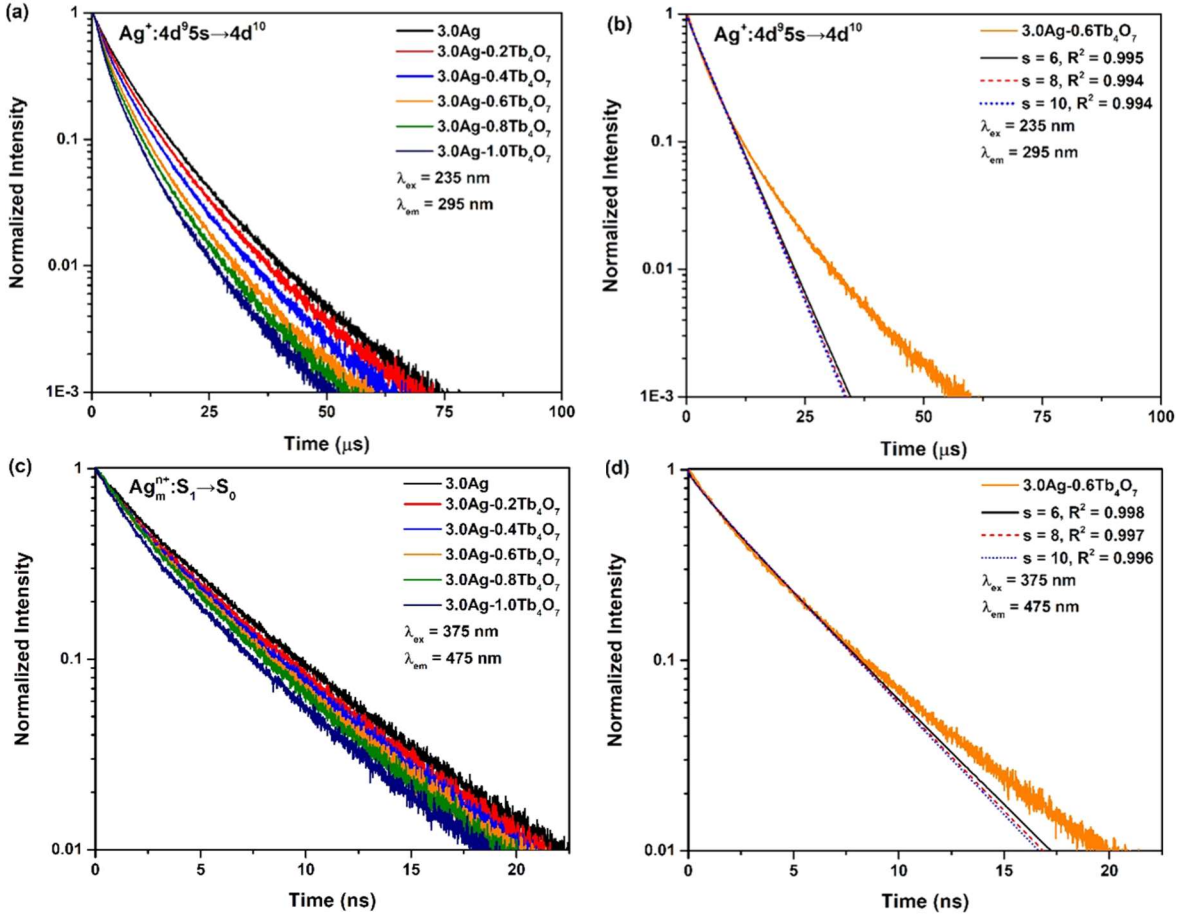


Figura 3.31. (a) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Tb₄O₇, bajo una excitación pulsada de 235 nm, monitoreado la emisión en 295 nm. (b) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 0.6 % mol de Tb₄O₇. (c) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Tb₄O₇, bajo una excitación pulsada de 375 nm, monitoreado la emisión 475 nm. (d) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol de Ag y 0.6 % mol de Tb₄O₇.

Ag-Tb ₄ O ₇ (% mol)	$\gamma_6 (s^{-\frac{1}{2}})$	$K (\times 10^3 s^{-1})$	$\tau_{ave} (\mu s)$	η_{ET}	$C_{DR} (\times 10^{-40} cm^6 s^{-1})$	$R_c (\text{Å})$
$\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$						
$\lambda_{em} = 295 \text{ nm}$						
3.0			9.51			
3.0-0.2	72.35	11.60	7.96	0.16	0.57	2.85
3.0-0.4	62.75	20.00	7.26	0.23	0.058	1.95
3.0-0.6	50.07	42.10	6.47	0.29	0.016	1.58
3.0-0.8	47.84	95.50	6.04	0.36	0.008	1.41
3.0-1.0	30.71	140.00	5.50	0.42	0.003	1.13

Tabla 3.13. Parámetro de transferencia de energía para una intención electrostática, $s = 6$ dipolo – dipolo, $\gamma_6 (s^{-\frac{1}{2}})$. Parámetro de migración dinámica, $K (\times 10^3 s^{-1})$. Tiempo de vida media promedio, $\tau_{ave} (\mu s)$. Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Micro parámetro de transferencia de energía $C_{DR} (\times 10^{-40} cm^6 s^{-1})$. Distancia de interacción crítica, R_c , para $Ag^+ - Tb^{3+}$.

Ag-Tb ₄ O ₇ (% mol)	I_0	A	B	$\tau_1 (ns)$	$\tau_2 (ns)$	$\tau_{ave} (ns)$	η_{ET}	$\gamma_6 (\times 10^3 s^{-1/2})$	$K (\times 10^7 s^{-1})$
$\lambda_{ex} = 375 \text{ nm}$									
$\lambda_{em} = 475 \text{ nm}$									
3.0	0.002	0.32	0.68	1.77	4.92	4.46			
3.0-0.2	0.002	0.23	0.77	1.08	4.35	4.13	0.07	4.90	0.2
3.0-0.4	0.002	0.32	0.68	1.48	4.50	4.09	0.08	4.86	13.0
3.0-0.6	0.003	0.34	0.66	1.40	4.34	3.92	0.12	4.33	30.0
3.0-0.8	0.002	0.56	0.44	2.04	4.99	3.98	0.11	3.41	51.0
3.0-1.0	0.001	0.47	0.53	1.43	4.39	3.72	0.16	3.28	46.0

Tabla 3.14. I_0 , A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida $\tau_1 (ns)$ y lenta $\tau_2 (ns)$ en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio $\tau_{ave} (ns)$. Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetro de transferencia de energía $\gamma_6 (\times 10^3 s^{-1/2})$ para una interacción $s=6$ dipolo-dipolo. Parámetro de migración dinámica, $K (\times 10^7 s^{-1})$

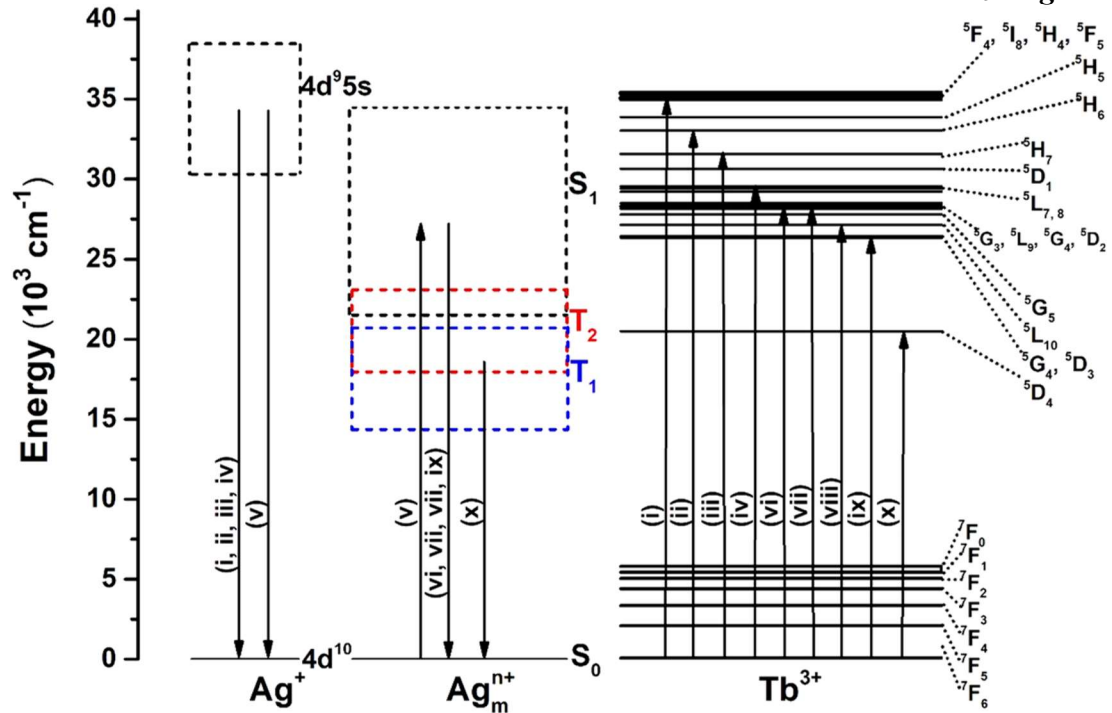


Figura 3.32. Diagrama de niveles de energía de un ion Ag^+ , un clúster de Ag (Ag_m^{n+}) y un ion de Tb^{3+} ilustrando las rutas de transferencia de energía.

3.9. Propiedades luminiscentes ZnO-P₂O₅:3Ag-xTm₂O₃

Finalmente aprovechando la tonalidad blanca azulada (Bluish White) intrínseca de los iones de Ag y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), se propone la incorporación de Tm^{3+} a partir de Tm_2O_3 debido a sus bandas de absorción $^3H_6 \rightarrow ^3P_2$, $^3H_6 \rightarrow ^3P_1$, $^3H_6 \rightarrow ^3P_0$, $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$, $^3F_4 \rightarrow ^1D_2$, $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ y $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ [88-90], las cuales son afines a la amplia emisión de los iones de Ag^+ y clusters de plata Ag_m^{n+} . Adicionalmente el ion Tm^{3+} presenta una emisión característica en 455 nm relacionada a la transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, la cual presenta una tonalidad azul, por lo que será de utilidad para modular la emisión en un sistema ZnOP2O5-3Ag-xTm₂O₃ de tonos blanco azulados (Blues White) a tonalidades azules (Blue) de alta pureza. Para comenzar, establecemos la superposición de los espectros de excitación de un par de muestras, la primera dopada con 3.0 % mol de Ag y 0.6 % mol de Tm_2O_3 . El espectro para la muestra ZnO-P₂O₅:3Ag es monitoreado en 460 nm y para la muestra ZnO-P₂O₅:0.6Tm₂O₃ es medido en 450 nm. Los espectros de excitación son presentados en la figura 3.33 (a). podemos observar la amplia banda de excitación de los iones Ag^+ y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) relacionada a las transiciones $4d^{10} \rightarrow 4d^95s$ y $S_0 \rightarrow S_1$, respectivamente. Además, se observan las bandas de excitación características asociadas al ion Tm^{3+} relacionadas a las transiciones $^3H_6 \rightarrow ^3P_2$, $^3H_6 \rightarrow ^3P_1$, $^3H_6 \rightarrow ^3P_0$, $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$, centradas en 262, 274, 287 y 351 nm. Además, la figura 3.33 (b) presenta los espectros de excitación para las muestras con un contenido fijo del 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Tm_2O_3 en donde observamos que la intensidad de la banda de excitación relatada a los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) decrece a medida que incrementa el contenido de Tm_2O_3 , evidencia de la inhibición de la formación de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) en presencia del Tm^{3+} , debido al proceso de competencia por ocupar sitios aniónicos dentro de la matriz.

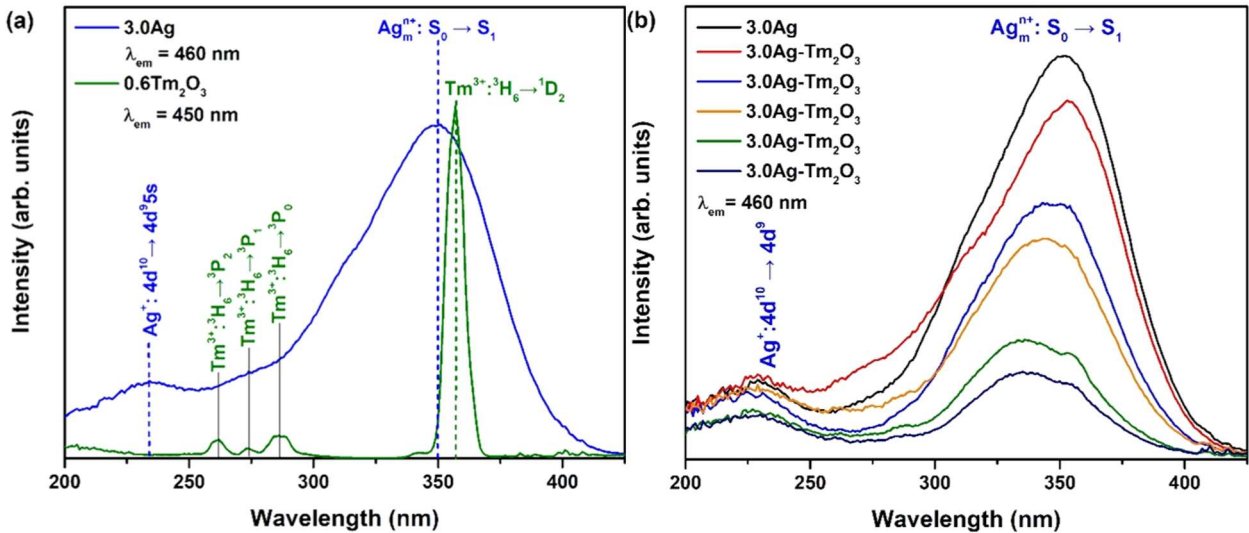


Figura 3.33. (a) En azul, espectro de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con 3.0% mol de Ag monitoreado la emisión en 460 nm. En verde, espectro de excitación para el vidrio con 0.6 % mol de Tm³⁺ monitoreando la emisión en 450 nm. (b) Espectros de excitación para el vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración fija de 3.0 % mol de Ag y diferentes cantidades de Tm₂O₃.

A partir de los espectros de la superposición de los espectros excitación se establece que las longitudes de onda 235 nm y 330 nm y 357 nm son adecuadas para estudiar la modulación de la emisión de los clústeres de Ag (Agⁿ⁺) en función al contenido de Tm₂O₃. Para una longitud de onda de excitación de 235 nm solo se activará a los iones de Ag⁺, mientras que bajo una longitud de onda de excitación de 330 nm priorizaremos la activación de las emisiones de los clústeres de Ag (Agⁿ⁺) de forma independiente. Por último, bajo una excitación una excitación de 357 nm coactivaremos a los clústeres de Ag (Agⁿ⁺) y los iones de Tm³⁺. Procediendo como se ha descrito obtenemos los espectros de emisión bajo las excitaciones previamente detalladas. En la figura 3.34 se despliegan los espectros de emisión bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 330 nm y (c) 357. En los espectros se pueden apreciar la presencia de las bandas de emisión asociadas a los iones de Ag⁺ a través de la emisión del nivel 4d⁹5s → 4d¹⁰ centrado en 295 nm y la superposición de los niveles S₁ → S₀, Agⁿ⁺: T₂ → S₀ de los clústeres de Ag (Agⁿ⁺) centradas en 395 nm. También, se observan las bandas de emisión características del Tb³⁺: ¹D₂ → ³F₄, ¹G₄ → ³H₆, ¹D₂ → ³H₆, ¹G₄ → ³F₄, ³F_{2,3} → ³H₆ y ³H₄ → ³H₆ centradas en 455, 480, 598, 652, 749 y 783 nm.

Además, se observa la presencia de un par de sumideros centrados en 356 y 370 nm relacionados a absorciones de los niveles $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ y $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ del ion Tm^{3+} clara evidencia de un proceso de transferencia de energía radiativo. Para todos los espectros de emisión se establecen los diagramas de cromaticidad, presentados en la figura 3.35 bajo las longitudes de onda de excitación (a) 235 nm, (b) 330 nm y (c) 357 nm. Se observa que para una longitud de onda de excitación de 235 nm se obtienen coordenadas de color en el intervalo (0.208, 0.170) – (0.167, 0.091), con valores de CCT en el intervalo 5790-1950 K, desplegando tonalidades de emisión azules (Blue). Bajo una excitación de 330 nm se obtienen coordenadas de color en el intervalo (0.301, 0.338) – (0.236, 0.262), con valores de CCT que crecen en el intervalo 7062-20669 K, desplegando tonalidades de emisión que parten del blanco frio (Cold White) hacia tonalidades blanco azuladas (Bluish White). Por último, para una longitud de excitación de 357 nm se logran coordenadas de color en el intervalo (0.266, 0.283) – (0.185, 0.123), con valores de CCT que crecen en el intervalo 11936-23562 K a medida que incrementa el contenido de Tm_2O_3 . Presentando una tonalidad blanca azulada (Cold-White) para la muestra dopada con 3.0 % mol de Ag y a medida del incremento de la concentración de Tm_2O_3 se obtienen tonalidades azules (Blue).

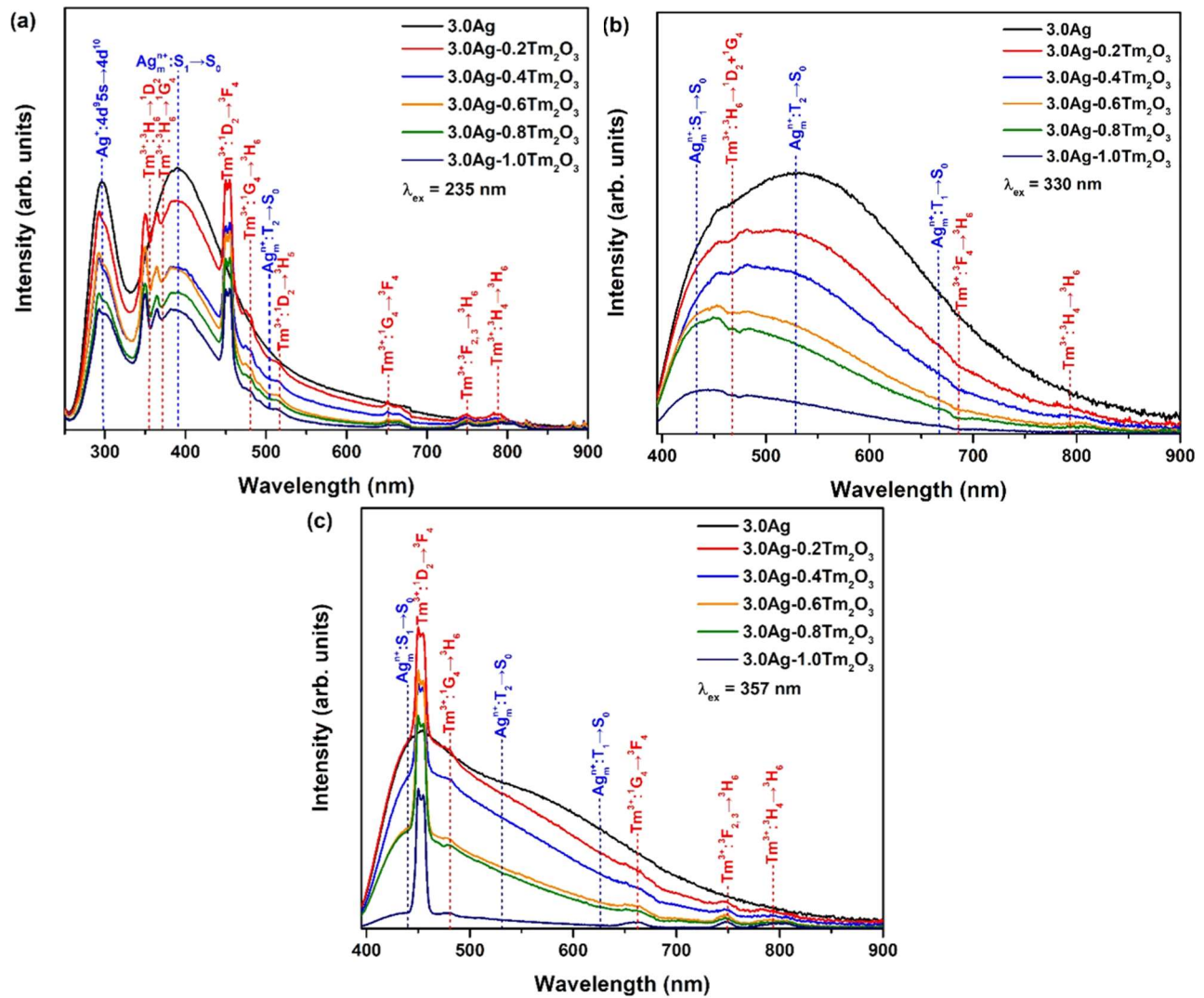


Figura 3.34. Espectros de emisión para el vidrio ZnO-P₂O₅ para una concentración fija de 3.0 % mol y diferentes cantidades de Tm₂O₃, bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 330 nm y (c) 357 nm.

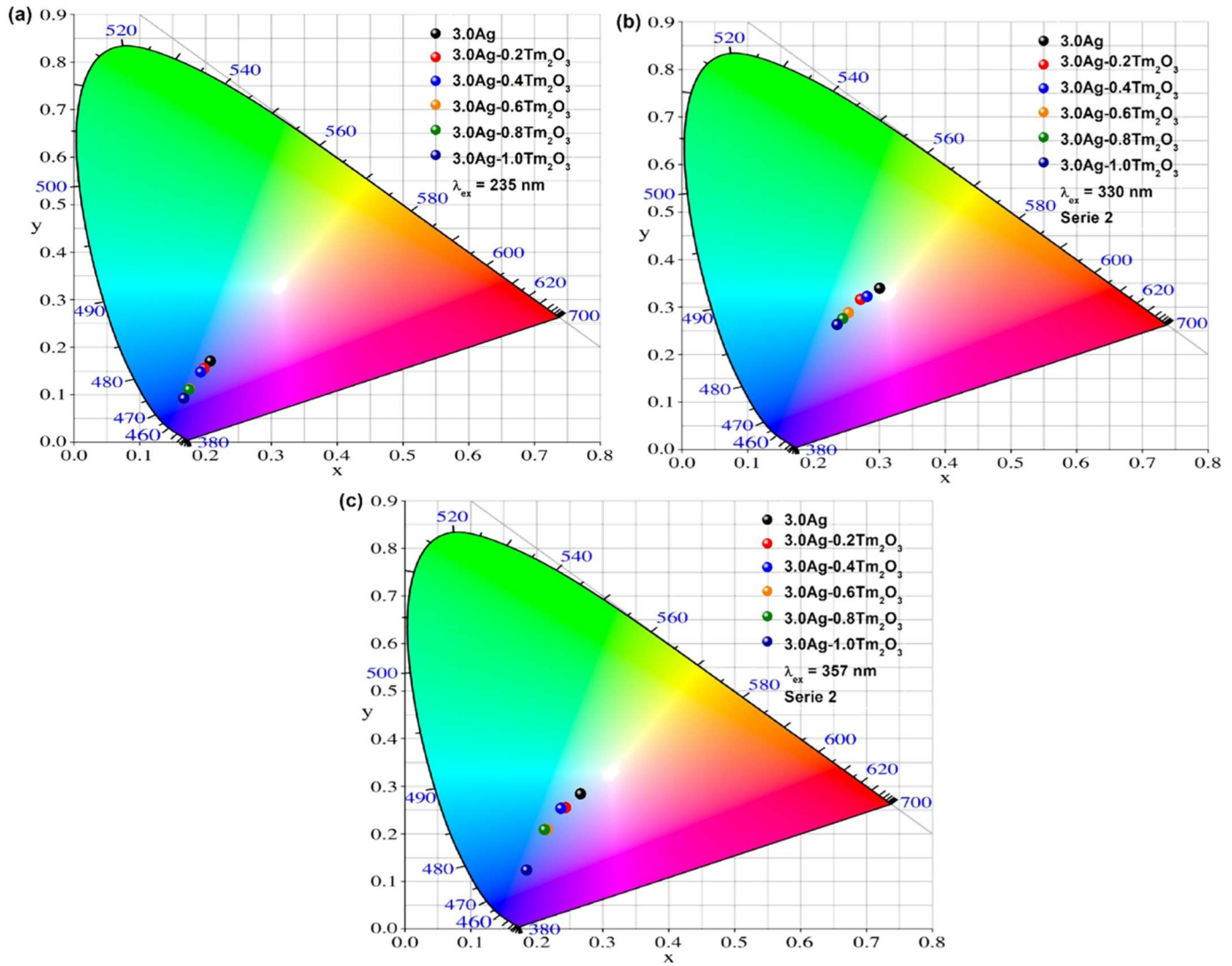


Figura 3.35. Diagramas de cromaticidad ilustrando la tonalidad de los espectros de emisión del vidrio ZnO-P₂O₅ con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag con diferentes concentraciones de Tm₂O₃ bajo una excitación de (a) 235 nm, (b) 330 nm y (c) 357 nm.

Vidrio	x	y	CCT (K)	Tonalidad
$\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$				
3.0Ag	0.208	0.170	---	Blue
3.0Ag-0.2Tm ₂ O ₃	0.198	0.154	5790	Blue
3.0Ag-0.4 Tm ₂ O ₃	0.193	0.147	5651	Blue
3.0Ag-0.6 Tm ₂ O ₃	0.176	0.111	2538	Blue
3.0Ag-0.8 Tm ₂ O ₃	0.175	0.110	2509	Blue
3.0AG-1.0 Tm ₂ O ₃	0.167	0.091	1950	Blue
$\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$				
3.0Ag	0.301	0.338	7062	Cold White
3.0Ag-0.2Tm ₂ O ₃	0.271	0.315	9583	Cold White
3.0Ag-0.4 Tm ₂ O ₃	0.282	0.321	8554	Cold White
3.0Ag-0.6 Tm ₂ O ₃	0.253	0.287	13229	Bluish White
3.0Ag-0.8 Tm ₂ O ₃	0.244	0.275	16147	Bluish White
3.0AG-1.0 Tm ₂ O ₃	0.236	0.262	20669	Bluis White
$\lambda_{ex} = 357 \text{ nm}$				
3.0Ag	0.266	0.283	11936	Bluis White
3.0Ag-0.2Tm ₂ O ₃	0.2443	0.254	21147	Bluis White
3.0Ag-0.4 Tm ₂ O ₃	0.237	0.253	23562	Bluis White
3.0Ag-0.6 Tm ₂ O ₃	0.216	0.208	---	Blue
3.0Ag-0.8 Tm ₂ O ₃	0.212	0.208	---	Blue
3.0AG-1.0 Tm ₂ O ₃	0.185	0.123	---	Blue

Tabla 3.15. Coordenadas de color (x, y), temperaturas de color correlacionadas CCT, tonalidad de emisión e índice de reproducción cromática.

Además de los procesos de transferencia de energía radiativa de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) a Tm^{3+} debido a la presencia de los sumideros asociados a absorciones de los niveles $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ y $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ del Tm^{3+} . También se estimarán los procesos de transferencia de energía no radiativa. Además, se correlaciona toda la información para proponer las rutas de transferencia de energía. La figura 3.36 (a) presenta los tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ dopado con un contenido fijo de 3.0 % mol de Ag y diferentes concentraciones de Tm₂O₃ bajo una excitación pulsada de 375 nm, monitoreando la emisión en 475 nm, longitud de onda relacionada a la emisión del nivel $S_1 \rightarrow S_0$ de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). Ahora bien, la naturaleza de los tiempos de vida media sugiere ser de naturaleza de doble exponencial, por lo que, las evoluciones temporales son ajustadas por el modelo descrito por la ecuación (1.31) obteniendo una disminución para τ_{ave} en el intervalo 4.36-3.16 ns y un incremento de η_{ET} en el intervalo 0.09-0.27. Además, con el fin de esclarecer la interacción electrostática dominante, se acotan los parámetros γ_6 y K en los intervalos 5.66-4.27 $\times 10^3 s^{-1/2}$ y 0.1-8.0 $\times 10^7 s^{-1}$. Su comportamiento en función al contenido de Tm₂O₃ es presentada en la tabla 3.16. Resaltando que para todos los casos el mejor ajuste se logra visualmente y corroborado mediante su coeficiente de determinación para una interacción, $s = 6$ dipolo-dipolo, ilustrado en la figura 3.36 (b). Para el caso del sistema estudiado ZnO-P₂O₅ no será posible estudiar el tiempo de vida media relacionado a iones aislados de Ag⁺ y la contribución de la superposición temporal de los niveles $T_2 \rightarrow S_0$ $T_1 \rightarrow S_0$, debido a la dificultad de hallar una banda aislada de las contribuciones de las emisiones del Tm^{3+} . Finalmente, tomando en consideración la presencia de las emisiones características del ion Tm^{3+} bajo una excitación de 235 nm, las cuáles solo pueden surgir por transferencia de energía directa de los iones de Ag⁺, o por medio de reabsorciones los niveles $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ y $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ del ion Tm^{3+} de la luz emitida por el nivel $S_1 \rightarrow S_0$ de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). Además del acortamiento de los tiempos de vida media de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) a medida que incrementa el contenido de Tm₂O₃, se establecen los siguientes canales de transferencia de energía (figura 3.37):

- i) $Ag^+: 4d^9 5s + Tm^{3+}: ^3H_6 \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Tm^{3+}: ^3P_2$
- ii) $Ag^+: 4d^9 5s + Tm^{3+}: ^3H_6 \rightarrow Ag^+: 4d^9 5s + Tm^{3+}: ^3P_1$
- iii) $Ag^+: 4d^9 5s + Tm^{3+}: ^3H_6 \rightarrow Ag^+: 4d^9 5s + Tm^{3+}: ^3P_0$
- iv) $Ag^+: 4d^9 5s + Ag_m^{n+}: S_0 \rightarrow Ag^+: 4d^{10} + Ag_m^{n+}: S_1$
- v) $Ag_m^{n+}: S_1 + Tm^{3+}: ^3H_6 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tm^{3+}: ^1D_2$
- vi) $Ag_m^{n+}: S_1 + Tm^{3+}: ^3F_4 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tm^{3+}: ^1D_2$
- vii) $Ag_m^{n+}: S_1 + Tm^{3+}: ^3H_6 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tm^{3+}: ^1G_4$
- viii) $Ag_m^{n+}: S_1 + Tm^{3+}: ^3H_6 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tm^{3+}: ^3H_4$
- ix) $Ag_m^{n+}: S_1 + Tm^{3+}: ^3F_4 \rightarrow Ag_m^{n+}: S_0 + Tm^{3+}: ^3H_6$

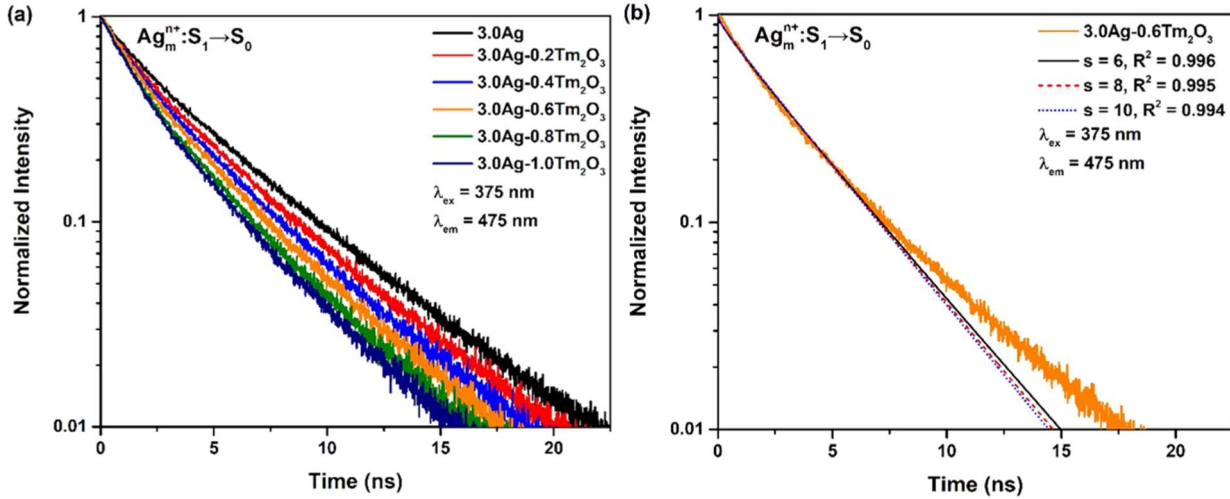


Figura 3.36. (a) Tiempos de vida media del vidrio ZnO-P₂O₅ con una concentración de 3.0 % mol y diferentes concentraciones de Tm₂O₃, bajo una excitación pulsada de 340 nm, monitoreado la emisión en 464 nm. (b) Ajuste por el modelo de Burstein para las interacciones $s = 6$ dipolo-dipolo, $s = 8$ dipolo-cuadrupolo y $S = 10$ cuadrupolo-cuadrupolo para el tiempo de vida media del vidrio con 3.0 % mol y 0.6 % mol Tm₂O₃.

Ag-Tm ₂ O ₃ (% mol)	I ₀	A	B	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{ave} (ns)	η_{ET}	$\gamma_6 (\times 10^3 s^{-1/2})$	$K (\times 10^7 s^{-1})$
$\lambda_{ex} = 375$ nm $\lambda_{em} = 475$ nm									
3.0	0.003	0.24	0.76	1.32	4.64	4.36			
3.0-0.2	0.004	0.26	0.74	1.13	4.23	3.96	0.09	4.27	0.10
3.0-0.4	0.003	0.35	0.65	1.34	4.18	3.76	0.13	4.99	1.00
3.0-0.6	0.002	0.55	0.45	1.74	4.56	3.66	0.16	4.20	4.00
3.0-0.8	0.001	0.49	0.51	1.38	4.02	3.36	0.22	5.66	5.00
3.0-1.0	0.002	0.56	0.44	1.50	3.97	3.16	0.27	4.83	8.00

Tabla 3.16. I₀, A y B parámetros relacionados al ruido de fondo y amplitudes de las componentes rápida τ_1 (ns) y lenta τ_2 (ns) en el modelo de doble exponencial. Tiempo de vida promedio τ_{ave} (ns). Eficiencia de transferencia de energía η_{ET} . Parámetro de transferencia de energía $\gamma_6 (\times 10^3 s^{-1/2})$ para una interacción $s=6$ dipolo-dipolo. Parámetro de migración dinámica, $K (\times 10^7 s^{-1})$.

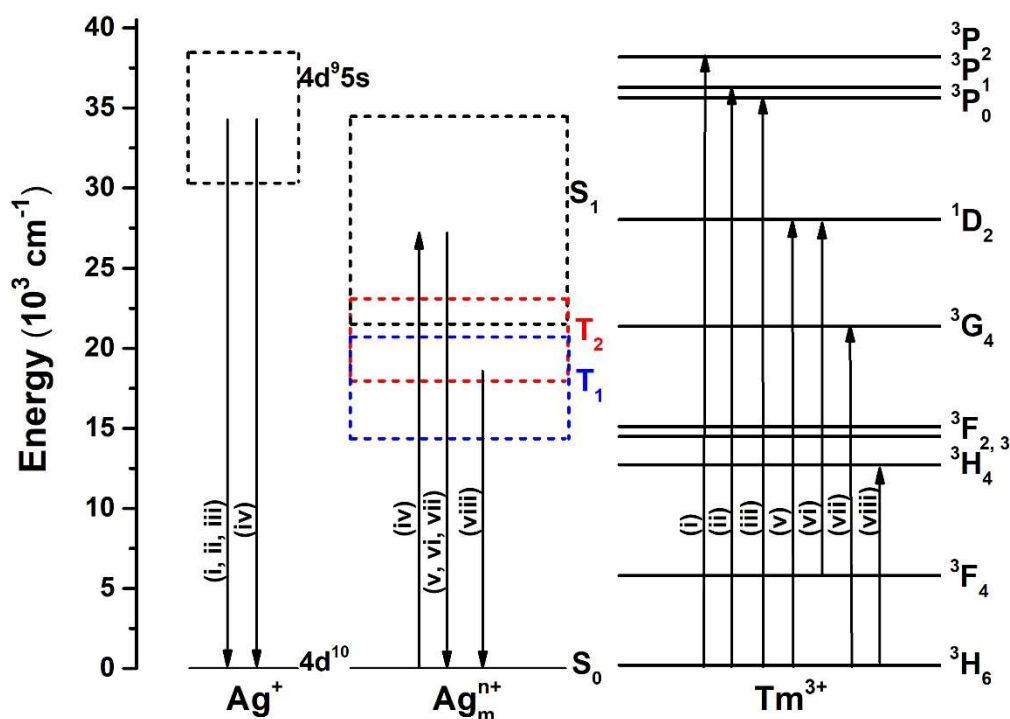


Figura 3.37. Diagrama de niveles de energía de un ion Ag^+ , un clúster de $Ag (Ag_m^{n+})$ y un ion de Tm^{3+} ilustrando las rutas de transferencia de energía.

3.10. Artículos publicados

Durante el proyecto de tesis de doctorado se han publicado 14 artículos. En nueve de estas publicaciones, se han aplicado las metodologías descritas en el capítulo uno, para diferentes sistemas vítreos, y las cinco restantes, hacen referencia al sistema de fosfato de zinc activado con una amplia gama de dopantes (metales de transición y lantánidos trivalentes). La tabla 3.17 presenta un resume de los artículos publicados y el apéndice 1 muestra las portadas de los artículos.

Nombre	Primer Autor	Coautor	Ref
Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Tb ³⁺ and Tb ³⁺ /Eu ³⁺ for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications		X	[102]
Spectroscopic evaluation a new and novel Nd ³⁺ /Yb ³⁺ co-doped CdO-V ₂ O ₅ glass system for 1 μm laser application	X		[76]
Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Sm ³⁺ , Sm ³⁺ /Eu ³⁺ and Sm ³⁺ /Tb ³⁺ for reddish-orange and white light generation		X	[103]
Burstein Moss effect in CdO-V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ : Er ³⁺ glasses, and the Yb ³⁺ concentration effect on up conversion and downshifting emissions		X	[104]
Cold bluish white and blue emissions in Cu ⁺ doped zinc phosphate glasses	X		[77]
Tunable white light emission in zinc phosphate glasses activated with Ag _m ⁿ⁺ clusters and Sm ³⁺	X		[24]
Survey of optical and fluorescence traits of Tm ³⁺ doped alkali/mixed alkali oxides constituting B ₂ O ₃ -BaO-ZnO-LiF glasses for 0.45 μm laser and 1.46 μm fiber amplifier		X	[90]
Down-shifting and down-conversion emission properties of novel CdO-P ₂ O ₅ invert glasses activated with Pr ³⁺ and Pr ³⁺ /Yb ³⁺ for photonic applications		X	[105]
Analysis of fluorescence characteristics of Sm ³⁺ -doped B ₂ O ₃ rich glasses for Orange-light-emitting diodes		X	[99]
Spectroscopic analysis of Nd ³⁺ doped cadmium-vanadate invert glasses for near-infrared laser applications	X		[106]
Pr ³⁺ doped B ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃ -ZnO-NaF glasses comprising alkali/mixed alkali oxides for potential warm white light generation, blue laser, and E-+S-+C-optical bands amplification applications		X	[107]
Effect of radiative energy transfer and direct excitation on the up-conversion and down-shifting emission properties of Er ³⁺ doped Zn ₃ (VO ₄) ₂		X	[108]
Spectroscopic Study of Er ³⁺ doped Borate Glass System for Green Emission Device, NIR Laser, and Optical Amplifier Applications		X	[109]
Multicolor emission in Ag clusters and Eu ³⁺ activated ZnO-P ₂ O ₅ glasses achieved under near ultraviolet light excitation	X		[25]

Tabla 3.17. Lista de artículos publicados durante el proyecto de doctorado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Conclusiones

Se han determinado las condiciones óptimas para la síntesis del vidrio ZnO-P₂O₅ dopado con un contenido fijo de plata del 3.0 mol% de Ag, y co-dopado con los lantánidos Sm, Eu, Mn, Tb y Tm. Todas las muestras presentan una forma de disco con un espesor de 0.2 ± 0.02 cm, y un radio de 1.35 ± 0.02 cm. Todas las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman, absorción óptica, además de establecer sus propiedades luminiscentes mediante las espectroscopias de excitación y emisión. Finalmente se establecen los perfiles de vida media para todas las muestras. A partir de la información obtenida por difracción de rayos X del sistema vítreo ZnO-P₂O₅ dopado con un contenido fijo de 3.0 mol% de Ag y diferentes cantidades de Sm, Eu, Mn, Tb₄O₇ y Tm₂O₃. Se concluye que todas las muestras son amorfas al no presentar picos de difracción de alta intensidad por lo que se descartada la cristalinidad. Por otra parte, la espectroscopia Raman concluye que los grupos funcionales asociados al orden local son relacionados a vibraciones simétricas y asimétricas de las moléculas (P-O-P) y (PO₂) que son la base de aniones tetraédricos de fosfato de tipo Q² y solo con la adición e incremento en la concentración de Eu se presenta una banda referenciada a oxígeno molecular.

Las conclusiones obtenidas mediante las espectroscopias de absorción óptica, excitación, emisión y tiempos de vida media son expuestas para cada sistema a continuación:

i) El sistema vítreo ZnO-P₂O₅:3Ag presenta las bandas de absorción y excitación $4d^{10} \rightarrow 4d^95s$ y $S_0 \rightarrow S_1$. Además de las emisiones de las transiciones $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$, $S_1 \rightarrow S_0$, $T_2 \rightarrow S_0$ y $T_1 \rightarrow S_0$, relacionadas a los iones de Ag y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). A partir de las longitudes de onda de excitación 235, 280, 330, 350 y 380 nm se logra modular la emisión de blanco azulado (Bluish White) a blanco frío (Cold White), con valores de CCT y CRI entre los intervalos 17048-5708 K y 96-89%, respectivamente. También, se establece el τ_{ave} para la transición $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$, $S_1 \rightarrow S_0$ y T_2 , $T_1 \rightarrow S_0$ entre 9.920-7.990 μs , 4.28-3.74 ns y 0.221-0.199 ms. Lo que nos permite estimar el parámetro γ_6 para las transiciones $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$ entre 48.74-182.00 $s^{-1/2}$ y $S_1 \rightarrow S_0$ entre $2.97-5.02 \times 10^3 s^{-1/2}$. A partir de los parámetros obtenidos para la transición $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$ establecemos valores para R_c que decrecen de 2.72-2.32 Å.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

ii) Para el sistema vítreo ZnO-P₂O₅:3Ag-xSm además de las bandas de absorción, excitación y emisión de los iones de Ag y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), se observan las bandas de absorción y excitación ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4P_{5/2}$, ${}^4P_{3/2}$, ${}^4G(2)_{7/2}$, ${}^4D_{7/2}$, ${}^4D_{3/2}$, ${}^6P_{7/2}$, ${}^4L_{15/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^4P_{5/2}$ y ${}^4I_{15/2}$, además de las emisiones ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ y ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, todas transiciones típicas del Sm^{3+} . Mediante las longitudes de onda de excitación 235, 316, y 373 nm se logra modular la emisión de blanco azulado (Bluish White) a blanco cálido (Warm White), con valores de CCT y CRI entre 16817-2087 K y 95-59%, respectivamente. Además, se establece el τ_{ave} para la transición $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$, $S_1 \rightarrow S_0$ y $T_2, T_1 \rightarrow S_0$ entre 9.14-7.99 μs , 4.64-4.45 ns y 0.323-199 ms, respectivamente. Observando que los valores de τ_{ave} decrecen en función al contenido de Sm. Lo que nos permite estimar el parámetro γ_6 para las transiciones $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$ entre $8-157s^{-1/2}$ y $\gamma_{10} S_1 \rightarrow S_0$ entre $7.00-3.80 \times 10^3s^{-3/10}$ y a partir de los parámetros obtenidos para la transición $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$ establecemos valores para R_c que decrecen de 4.20-2.90 Å.

iii) El sistema vítreo ZnO-P₂O₅:3Ag-xEu nuevamente presenta las bandas de absorción, excitación y emisión de los a iones de Ag y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). Además se observan las bandas de absorción y excitación ${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_5 + {}^5I_{6,7,8}$, 5I_5 , 5H_6 , ${}^5H_{3,7}$, 5D_4 , ${}^5G_{2,3,4,5}$, 5L_8 , 5L_6 , 5D_3 , 5D_1 y 5D_0 y las emisiones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, relacionadas a transiciones del Eu^{3+} . Mediante las longitudes de onda de excitación 297, 330, 350 y 361 nm. Resaltando que la forma de línea de las emisiones de las especies de Ag dependerá de la longitud de onda de excitación, por lo que, estimamos el parámetro Ω en el intervalo $5.39 \times 10^{-2}-3.55eV^{-5}$, revelando que bajo una excitación de 330 nm se alcanza un valor óptimo de transferencia de energía. También, para todos los espectros de emisión se estiman sus coordenadas de color logrando modular la emisión de una tonalidad blanco azulado (Bluish White) a naranja rosado (Orange Pink), con valores de CCT y CRI entre 15462-2087 K y 96-53%, respectivamente. Además, se establece el τ_{ave} para la transición $S_1 \rightarrow S_0$ y $T_2, T_1 \rightarrow S_0$ entre 4.27-3.51 ns, y 0.231-0.172 ms, respectivamente. Observando que los valores de τ_{ave} se acortan en función al contenido de Sm. Además de concluir una interacción de tipo dipolo-dipolo con un parámetro γ_6 entre 0.25-0.35 y K entre $0.4-4.8 \times 10^7s^{-1}$ para la transición $S_1 \rightarrow S_0$.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

iv) Para el sistema ZnO-P₂O₅:3Ag-xMn además de las ya conocidas absorciones de los iones de plata Ag y clústeres de plata Ag (Ag_m^{n+}) se observa la banda de absorción ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E(G)+{}^4T_2(G)$. Además, bajo las longitudes de onda de excitación 235, 345, 385 y 407 nm es posible modular la tonalidad de un blanco azulado (Bluish White) a naranja rojizo pasado por el blanco cálido (Warm White), con valores de CCT entre 10238-1620 K y un porcentaje de CRI en el rango 94-63%. También se establece que el mecanismo de transferencia de energía de Ag^+ a Mn^{2+} es mediado por los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). Para la transición $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$ se observa el acortamiento del τ_{ave} en el intervalo 9.51-4.82 μs . Con una R_c (Ag^+ - Mn^{2+}) en el rango 2.80-1.68 Å, en la que predomina un mecanismo de interacción dipolo-dipolo con valores de γ_6 en el intervalo $127.80-53-80 s^{-1/2}$ y K en $32.40-176.80 \times 10^3 s^{-1}$. Además, para la componente de recombinación rápida transición $S_1 \rightarrow S_0$ de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), con τ_{ave} entre 4.13-2.40 ns, se concluye nuevamente un mecanismo de interacción de tipo dipolo-dipolo con un valor de γ_6 en el intervalo $6.03-5.50 \times 10^3 s^{-1/2}$ y K en $0.10-17.39 \times 10^7 s^{-1}$.

v) El vidrio ZnO-P₂O₅:3Ag-xTb presenta las bandas de excitación del Tb^{3+} , ${}^7F_6 \rightarrow {}^5I_8 + {}^5F_5$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{7,8}$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9 + {}^5G_5$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$ y ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3 + {}^5G_6$. Además de las bandas de excitación de los iones de Ag y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}). Por lo que bajo las excitaciones 235, 325, 351 y 377 nm se logra modular la emisión de una tonalidad blanco azulado (Bluish White), cruzando por tonalidades neutras (Neutral White) y concluyendo en una tonalidad verde, mostrando valores de CCT en el intervalo 15828-5757 K, con un porcentaje de CRI en el intervalo 96-34%. También a partiendo del análisis de los perfiles de vida media de la transición $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$ se calcula τ_{ave} en el intervalo 9.51-5.50 μs , que disminuye mientras se incrementa el contenido de Tb₄O₇. Observando un comportamiento de tipo dipolo-dipolo para todas las muestras, con un valor de γ_6 en el intervalo $72.35-30.71 s^{-1/2}$ y K en $11.60-140.00 \times 10^3 s^{-1}$. Estableciendo R_c (Ag^+ - Tb^{3+}) entre 2.85-1.13 Å. Igualmente para la componente rápida $S_1 \rightarrow S_0$ de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) se concluye nuevamente un mecanismo de interacción de tipo dipolo-dipolo con un valor de γ_6 en el intervalo $6.03-5.50 \times 10^3 s^{-1/2}$ y K en $0.10-17.39 \times 10^7 s^{-1}$. Con valores de τ_{ave} en el intervalo 4.46-3.72 ns.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

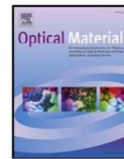
vi) Por último para el vidrio ZnO-P₂O₅:3Ag-xTm₂O₃ además de las ya mencionadas bandas de absorción de los iones de Ag⁺ y clústeres de Ag (Ag_m^{n+}), se observan las bandas de absorción del Tm³⁺: $^3H_6 \rightarrow ^3P_2$, $^3H_6 \rightarrow ^3P_1$, $^3H_6 \rightarrow ^3P_0$, $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$, $^3F_4 \rightarrow ^1D_2$, $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ y $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$. Además, de la superposición espectral de las excitaciones de las especies de Ag y Tm³⁺. Se concluye que las líneas de excitación 235, 330 y 357 nm, es posible modular las tonalidades de emisión del blanco frío (Cold White), a través del blanco azulado (Bluish White) concluyendo en una tonalidad azul (Blue), con valores de CCT entre 220480-1950 K. Debido a la superposición temporal de niveles de los clústeres de Ag (Ag_m^{n+}) y con algunos de los del Tm³⁺, solo es posible establecer el acortamiento de la componente rápida ($S_1 \rightarrow S_0$). Para la cual, obtenemos valores de τ_{ave} en el rango 4.36-3.16 ns, con una interacción dipolo-dipolo, con valores de γ_6 y K en el intervalo $4.90-3.28 \times 10^3 s^{-1/2}$ y en $0.20-46.0 \times 10^7 s^{-1}$.

Es de resaltar que para todos los sistemas en general los parámetros γ y K crecen, lo que sugiere un incremento en la tasa de recombinación no radiativa, así como la migración de energía entre iones donadores (Ag⁺). Esto, aunado a la presencia transferencia de energía radiativa, además de la integración de los resultados obtenidos se concluye que el sistema vítreo ZnO-P₂O₅ co-dopado con Ag, Sm, Eu, Mn, Tb y Tm. Permite establecer a nivel laboratorio candidatos para aplicaciones W-LED modulables y sintonizables con las fuentes de excitación UV comerciales.



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Tb³⁺ and Tb³⁺/Eu³⁺ for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications



H.I. Francisco-Rodríguez^a, A. Lira^b, O. Soriano-Romero^c, A.N. Meza-Rocha^d, S. Bordignon^e, A. Speghini^{e,f}, R. Lozada-Morales^c, U. Caldiño^{c,*}

^a Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, México, D.F. 09340, Mexico

^b Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma Del Estado de México, C.P. 50000, Toluca, Mexico

^c Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. 72570, Mexico

^d CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Postgrado en Física Aplicada. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. 72570, Mexico

^e Dipartimento di Biotecnologie, Università di Verona and INSTM, UdR Verona, Strada Le Grazie 15, I-37314, Verona, Italy

^f IFAC CNR, Nello Carrara Institute of Applied Physics, I-50019, Sesto Fiorentino, Italy

ARTICLE INFO

Keywords:
Photoluminescence
Phosphate glasses
Energy transfer
White light emission
Tb³⁺
Eu³⁺

ABSTRACT

A spectroscopic analysis of Tb³⁺ and Tb³⁺/Eu³⁺ doped lithium-aluminum-zinc phosphate glasses is performed through their absorbance and photoluminescence spectra, and decay time profiles. Laser parameter values (stimulated emission cross section, effective bandwidth, gain bandwidth and optical gain) were obtained for the terbium ³D₄ → ⁷F₅ green emission from the Tb³⁺ singly-doped glass (LAZT) excited at 350 nm to judge the suitability of the glass phosphor for fiber lasers. A quantum yield of (47.68 ± 0.49)% was measured for the ³D₄ level luminescence. Upon 350 nm excitation the LAZT glass phosphor emits green light with a color purity of 65.6% and chromaticity coordinates (0.285, 0.585) very close to those (0.29, 0.60) of European Broadcasting Union illuminant green. The Tb³⁺/Eu³⁺ codoped glass emission color can be tuned from reddish-orange of 1865 K upon 318 nm excitation to warm white of 3599 K and neutral white of 4049 K upon 359 and 340 nm excitations, respectively. Upon Tb³⁺ excitation at 340 nm Eu³⁺ is sensitized by Tb³⁺ through a non-radiative energy transfer with an efficiency of 0.23–0.26. An electric dipole-dipole interaction might be the dominant mechanism in the Tb³⁺ to Eu³⁺ energy transfer taking place into Tb³⁺ - Eu³⁺ clusters.

1. Introduction

Oxide glasses are very versatile materials to be activated with rare-earth ions due to their wide transparency range, isotropic refractive index, low propagation losses, and above all ease to prepare [1]. So they have contributed to the development of optical fibers [2], fiber lasers, since glasses as laser hosts have advantages to form fibers more easily than single crystals [3], optical amplifiers [3,4], optical waveguides [5], optical displays [6] and white light emitting devices [7].

Nowadays, white light-emitting diodes (W-LEDs) provide an economic and energy efficient way of lighting both at home as in the industry, due to their advantages of high luminous efficiency, long lifetime, good stability, fast response, safety and environmental friendly, which make them very suitable for the replacement of conventional

incandescent and fluorescent lamps [6]. Red, green and yellow LEDs have been available since the 1970s, which have been used extensively in numerical displays and signaling applications. The advent of blue LEDs in the 1990s, and the availability of high-brightness blue sources, allowed the generation of high-efficiency white lighting sources. One of the more usual ways of producing white light-emitting solid-state sources has been to use a glass phosphor as converter of monochromatic light from a blue or UV LED to white light [8]. NUV-LEDs based on InGaN [9] or AlGaN [10] are some of the most suitable NUV sources because of the good excitation efficiency of phosphors and adequate spectral separation between the NUV excitation and visible emission. The most outstanding characteristics of such LED-phosphor sources, labeled as pc-WLEDs (phosphor converted - white LED), are the stability and quality of its color, so that they have already attained a

* Corresponding author. On sabbatical leave from Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, 09340, México, D.F, Mexico.
E-mail address: cald@xanum.uam.mx (U. Caldiño).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.004>

Received 20 December 2017; Received in revised form 23 March 2018; Accepted 3 April 2018
0925-3467/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>Spectroscopic evaluation a new and novel Nd³⁺/Yb³⁺ co-doped CdO-V₂O₅ glass system for 1 μm laser applicationO. Soriano-Romero^a, R. Lozada-Morales^a, U. Caldiño^{a,1}, A. Méndez-Blas^b, C. Falcony^c, E. Álvarez^d, M. Palomino-Ovando^a, A.N. Meza-Rocha^{e,*}^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. 14 sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Mexico^b Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J -48, 72570, Puebla, Pue., Mexico^c Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360, Ciudad de México, Mexico^d Departamento de Física, Universidad de Sonora (UNISON), Boulevard Luis Encinas y Rosales s/n, Hermosillo, Sonora, 83000, Mexico^e CONACYT- Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. 14 sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 September 2018

Received in revised form

25 October 2018

Accepted 29 October 2018

Available online 7 November 2018

Keywords:

CdO-V₂O₅ glassesNd³⁺ and Yb³⁺ co-doping

Energy transfer

1 μm laser application

ABSTRACT

Structural and spectral evaluations of Nd³⁺ and Nd³⁺/Yb³⁺ doped CdO-V₂O₅ glasses based on X-Ray diffraction, Raman spectroscopy, absorption, excitation and emission spectra and decay time profiles, are performed. X-Ray diffraction patterns and Raman spectroscopy revealed that all samples are amorphous (glassy phase) up to 4 mol% of Yb³⁺, without segregation of any crystalline phase. The optical band gap values determined from the absorption spectra, assuming direct optical band gap, were in the range of 2.13–2.07 eV, depending on the Yb³⁺ concentration. The emission spectra of the Nd³⁺ and Nd³⁺/Yb³⁺ doped glasses upon Nd³⁺ excitation at 585 nm, displayed the NIR Nd³⁺ feature emissions centered at 880, 1060 and 1342 nm, and Yb³⁺ emission at 977 nm, being the latter one achieved at expenses of energy transfer from Nd³⁺. According to the shortening of the Nd³⁺ emission decay profiles such process is not radiative with efficiency in the range of 0.181–0.521, depending on the Yb³⁺ content. The 880 nm Nd³⁺ decay fitting using the Inokuti-Hirayama model considering, energy migration among donors, suggested that an electric dipole-dipole interaction might mediate the energy transfer process, within Nd³⁺-Yb³⁺ clusters.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

For many years, vanadate-based glasses have been mainly considered for applications such as switching, memory, charge storage, among others [1,2], due to their semiconducting properties. Such characteristics have been attributed to the 3d¹ electron movement in states with different valences [1,3]. The electronic transitions promoted by the 3d or 3s unpaired electrons jumping between vanadium ions with different valences (V³⁺, V⁴⁺ and V⁵⁺) reduce drastically the glass transparency [4]. This behavior represents a drawback for optical applications when they are doped with

lanthanides ions. As strategy, the incorporation of alkaline and suitable modifier oxides has shown to increase the glass transparency [4,5], which could make vanadate-based glasses attractive for optical applications. In this direction, it has been reported in the binary CdO-V₂O₅ system that variations of the CdO/V₂O₅ mol% starting ratio can change the phase from crystalline to amorphous and modulate the optical band gap from 1.97 to 2.84 eV for 0/100 and 96/4 mol%, respectively [5]. The formation of a glassy (amorphous) phase and increment of band gap could turn the CdO-V₂O₅ binary system, in the region of high content of CdO, into interesting for applications such as near infrared (NIR) solid-state lasers, optical amplification, optical communications and so on. The glassy nature of the CdO-V₂O₅ system in the region of high content of CdO (96 mol%), is associated with the high polarizability of Cd²⁺, which allows it to play the role either network modifier or glass forming [6]. Moreover, very low contents of V₂O₅ (4–5 mol%) might reduce

* Corresponding author.

E-mail address: anehemiasme@conacyt.mx (A.N. Meza-Rocha).¹ On sabbatical leave from Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, 09340 México D.F., México.<https://doi.org/10.1016/j.jalcom.2018.10.370>

0925-8388/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Sm^{3+} , $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ for reddish-orange and white light generation

E.F. Huerta^a, O. Soriano-Romero^b, A.N. Meza-Rocha^c, S. Bordignon^d, A. Speghini^{d,e}, U. Caldino^{a,*}

^a Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, México, D.F. 09340, Mexico

^b Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue, 72570, Mexico

^c CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Postgrado en Física Aplicada. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue, 72570, Mexico

^d NRG, Department of Biotechnology, University of Verona and INSTM, RU Verona, Strada Le Grazie 15, 37314, Verona, Italy

^e Institute of Applied Physics "Nello Carrara", IFAC-CNR, Via Madonna del Piano, 10, 50019, Sesto Fiorentino, FI, Italy



ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2020

Received in revised form

5 July 2020

Accepted 6 July 2020

Available online 15 July 2020

Keywords:

Non-radiative energy transfer

$\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$

$\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

Phosphate glasses

White light emission

Reddish-orange light emission

ABSTRACT

Spectroscopic evaluation of Sm^{3+} , $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ doped lithium-aluminum-zinc phosphate glasses, based on excitation and emission spectra, and emission decay time measurements, were particularly focused on reddish-orange and white light emitting diode applications. The Sm^{3+} doped glass exhibits a reddish-orange emission tonality of 1676 K and a high color purity (CP) of 97.6% upon 408 nm excitation. The $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped glass displays reddish-orange emission tonality of 1621 K (CP = 98.0%) and 2012 K (CP = 98.7%), upon 346 and 392 nm excitations, respectively. The $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped glass emits neutral white light of 4946 and 4301 K upon 337 and 377 nm excitations, respectively, as well warm white light of 3504 K and reddish-orange light of 1758 K (CP = 91.5%) upon 370 and 396 nm excitations, respectively. The $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped glass, excited at 337 and 396 nm, shows the highest values of luminous efficiency of radiation (LER = 444 lm/W) and color rendering index (CRI = 97), respectively. The Tb^{3+} and Sm^{3+} emission decay shortening in presence of Sm^{3+} and Eu^{3+} , respectively, points out to $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ and $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ non-radiative energy transfers, with efficiencies of 8% and 21%, respectively. The Inokuti-Hirayama model suggests that such energy transfer processes might be dominated by an electric dipole-dipole interaction inside $\text{Tb}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ and $\text{Sm}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ clusters.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, there is a growing interest in searching phosphors activated with trivalent lanthanide ions for a great diversity of applications. Among such applications stand solid-state lasers [1], temperature sensors [2], optical waveguides [3], optical fiber amplifiers [4] and white light-emitting diodes (W-LEDs) [5]. W-LED technology is expected to be the next generation of lighting such that could replace the conventional fluorescent lighting technology by saving energy, being friendly to the environment and avoiding the use of mercury. Near ultraviolet (NUV) AlGaIn/InGaIn LEDs

coupled with a yellow phosphor, generating white light emission through the superposition of their individual emissions, is the most common way to build commercial W-LED devices due to high excitation efficiency of the phosphor and sufficient spectral separation between the NUV excitation and visible emission bands [6,7]. However, such LED-phosphor source lacks the red color component and possesses poor color rendering index, low emission homogeneity, emission variation with temperature increase, among others [7,8]. To overcome all these inconveniences, it has been proposed the use of phosphors emitting simultaneously light blue, green-yellow, orange and red upon NUV LED excitation, which offers better color rendering index and tunable correlated color temperature. Among inorganic phosphors, the glass based ones might avoid the use of plastic lens in W-LEDs, since they show high

* Corresponding author.

E-mail address: cald@xanum.uam.mx (U. Caldino).

<https://doi.org/10.1016/j.jalcom.2020.156332>

0925-8388/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

Burstein Moss effect in CdO–V₂O₅–P₂O₅: Er³⁺ glasses, and the Yb³⁺ concentration effect on up conversion and downshifting emissions

E. Cervantes-Juárez ^a, A.N. Meza-Rocha ^b, S. Carmona-Téllez ^b, M. Palomino-Ovando ^a,
O. Zelaya-Angel ^c, M.E. Zayas ^d, O. Soriano-Romero ^a, U. Salazar-Kuri ^e,
R. Lozada-Morales ^{a,*}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Puebla Pue, CP 72570, Mexico

^b CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Puebla Pue, CP 72570, Mexico

^c Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, P.O. Box 14-740, DF 07360, Mexico

^d Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, Edificio 3I, Blvd., Luis Encinas S/n, Col. Centro, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

^e Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo, Postal J-48, Puebla Pue, 72570, Mexico



ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 December 2019

Received in revised form

24 March 2020

Accepted 27 March 2020

Available online 13 April 2020

Keywords:

Burstein-moss effect

CdO–V₂O₅–P₂O₅ inverted glass

Up conversion and downshifting

ABSTRACT

Er³⁺ and xYb³⁺ co-doped CdO–V₂O₅–P₂O₅ invert glasses were studied through their structural, optical and photoluminescent properties as a function of the incorporation of Yb³⁺ ions. From XRD was observed that the glass system remains amorphous up to Yb³⁺ concentration of 4.0 mol%. Raman Spectroscopy revealed that the samples are composed by amorphous Cd₂V₂O₇ and PO₄ units, with a maximum phonon energy of 923 cm⁻¹. The optical bandgap values calculated by Tauc's method were in the range of 2.47–2.70 eV, depending on the Yb³⁺ content. Furthermore, Burstein-Moss effect on the optical bandgap was observed for Yb³⁺ concentration higher than 1.0 mol%, like heavy doped semiconductors. Such fact is followed by a reduction of the Urbach energy from 0.70 to 0.35 eV. The Er³⁺: (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}) → ⁴I_{15/2}, ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} up conversion and ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} downshifting emissions upon 980 nm laser excitation, are gradually improved with the Yb³⁺ content. A maximum enhancement of 20 and 80 times for both green and red up conversion emission was achieved, respectively, whereas the NIR downshifting emission was improved about 5.3 times for 4.0 mol% of Yb³⁺, regarding the singly Er³⁺ doped glass. Such effect is partially related to the Burstein Moss effect and an efficient energy transfer from Yb³⁺ to Er³⁺.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, lanthanide doped glassy materials have attracted the attention for applications in safe-eye lasers, fiber amplifiers, light emitting diodes, among others [1–4]. These materials have chemical and physical stability, high ion concentration solubility, ease preparation and good reproducibility [5,6]. The high ion solubility can be exploited to optimize the photoluminescence emissions by the addition of two or more ions. In this scheme, one ion acts as a sensitizer, whereas the other ones play the role of activators, which in turn provides an enhancement of the emission intensities in the visible and near-infrared (NIR)

regions. Furthermore, by using a correct proportion rate among the dopant ions, it is possible to reduce non-radiative processes. In this direction, the Yb³⁺ and Er³⁺ pair has been widely studied to improve the Er³⁺ up conversion and downshifting emissions by an efficient energy transfer process from Yb³⁺ to Er³⁺ [7–9], which has been considering promissory for optical amplification, communications, optical temperature sensor, biomedical, solar cells, among others applications [10–14]. Such applications mainly arise because of the resonant energy difference between Yb³⁺: ²F_{5/2} → ²F_{7/2} and, Er³⁺: ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} transitions and availability of low-cost laser line to populate the Yb³⁺: ²F_{5/2} level. For that reason, it is necessary to study suitable hosts with enough transparency in the Er³⁺ emission and Yb³⁺ absorption regions and low phonon energy to minimize non-radiative relaxations. Among the glasses tested as Er³⁺ and Yb³⁺ host, phosphate and vanadate glass systems have shown interesting

* Corresponding author.

E-mail address: rlozada@cfm.buap.mx (R. Lozada-Morales).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jlumin>Cold bluish white and blue emissions in Cu⁺-doped zinc phosphate glassesO. Soriano-Romero^a, R. Lozada-Morales^{a,*}, A.N. Meza-Rocha^b, S. Carmona-Téllez^b,
U. Caldiño^c, B. Flores-Desirena^a, R. Palomino-Merino^a^a Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue., 72570, Mexico^b CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Postgrado en Física Aplicada. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue., 72570, Mexico^c Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, 09340, México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Cu⁺-doped glasses
Cold bluish white and blue
Quantum yield
Photoluminescence

ABSTRACT

Reducing agent-free zinc phosphate glasses doped with copper ions (Cu⁺) were synthesized by melt-quenching technique. The physical properties of these glasses such as density, molar volume and refractive index were studied. The X-ray diffraction (XRD) patterns for all prepared glasses, confirm their amorphous structure. Raman spectroscopy suggest that the phosphate network is composed by tetrahedral PO₄ units, since the vibrations of P–O–P, PO₂ and P=O, observed in the spectra, belong to the PO₄ units. All glasses display absorptions bands in the ultraviolet and near infrared regions, associated with the absorption edge and contribution of the Cu⁺:¹A_g → ¹T_{2g} + ³T_{2g} (280 nm) and Cu²⁺:²E_g → ²T_g (890 nm) transitions, respectively. The optical band gap values determined from the absorption spectra assuming indirect optical band gap, are reduced from 4.83 to 2.95 eV for Cu⁺ content in the range of 0–0.3 mol%. For Cu⁺ concentration higher than 0.3 mol%, band gap values increase up to 3.17 eV. Such last behaviour was attributed to the reduction of the amount of Cu⁺ species and/or Moss-Burstein effect. The emission spectra of the Cu⁺-doped zinc phosphate glasses upon 272 and 290 nm excitation, displayed overall bluish white light and blue emission, depending the excitation wavelength and Cu⁺ contents. A maximum photoluminescence quantum yield value of 12.5% with an inherent uncertainty up to 3.75%, was reached under 290 nm excitation. The emission decay time profiles were well fitted to a bi-exponential function from which the average lifetimes values resulted to be in the interval of 26.8–16.7 μs, which are shortened for Cu⁺ contents higher than 0.3 mol%. The structural and photoluminescence characteristic makes of the reducing agent-free Cu⁺-doped zinc phosphate glasses potentially attractive for blue phosphors and WLEDs applications.

1. Introduction

In recent years, there is a growing interest of finding suitable inorganic photoluminescent materials for many applications. Particularly, metal transition active ions such as Cr³⁺, Ni²⁺ and Mn²⁺, incorporated in glass systems have shown emissions covering the UV-IR range, which have been applied in tuneable solid-state lasers, optical communication, solid state lighting, and so on [1–3]. Among the metal transitions active ions, Cu⁺ ion exhibits emission in the 305–700 nm range, associated with ¹E_g → ¹A_g and ³E_g → ¹A_g transitions [4]. Such emission feature is attractive for W-LED and display technology [4,5]. In this direction, Cu⁺-doped glasses have been prepared by a great variety of methods such as ion implantation [6], sol gel [7], and melt-quenching [8]. The

low-cost melt quenching technique offers a versatile way to synthesize Cu⁺-doped glasses because it allows to obtain wide glass compositions and high doping homogeneity. However, the control of copper valence (Cu⁺) represent a drawback for potential applications. To avoid partially this problem, Sn²⁺ has been incorporated as reducing agent [8–10]. Among the glass host used to be doped with Cu⁺ ions, zinc phosphate glass exhibits properties such as high transparency in UV region, low melting point, high ion solubility among others [11], which are compatible with the Cu⁺ emission and requirements of W-LED technology. Moreover, the maximum host phonon energy (~1370 cm⁻¹) does not affect significantly the Cu⁺ radiative recombination, since it has much less energy than the Cu⁺:¹E_g → ¹A_g (31,055 cm⁻¹) and ³E_g → ¹A_g (20,833 cm⁻¹) transitions. Such fact makes the non-radiative

* Corresponding author.

E-mail address: rlozada@fcfm.buap.mx (R. Lozada-Morales).<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116791>

Received 28 March 2019; Received in revised form 26 September 2019; Accepted 27 September 2019

Available online 28 September 2019

0022-2313/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jlumin>

Tunable white light emission in zinc phosphate glasses activated with Ag_m^{n+} clusters and Sm^{3+}

O. Soriano-Romero^a, R.L. Flores-Cruz^b, R. Lozada-Morales^a, U. Caldiño^c, C. Falcony^d,
S. Cármona-Téllez^e, I. Camarillo^c, A. Méndez-Blas^f, A.N. Meza-Rocha^{e,*}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue, C. P. 72570, Mexico

^b Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue, C. P. 72570, Mexico

^c Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, D.F. 09340, Mexico

^d Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360, Ciudad de México, Mexico

^e CONACYT- Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. 14 sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Mexico

^f Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J -48, 72570, Puebla, Pue, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Ag_m^{n+} cluster emission
 Sm^{3+} emission
Radiative and non-radiative energy transfers
Bluish
Cold and warm white emissions
W-LEDs

ABSTRACT

Zinc phosphate glasses, activated with Ag_m^{n+} clusters and Sm^{3+} , were prepared by the conventional melt-quenching method. The X-ray diffraction patterns revealed that the samples remain amorphous for Ag and Sm^{3+} contents up to 3.0 and 1.0 mol%, respectively. The Raman and FTIR spectra showed that the main vibrational modes are associated with P–O bonds. The absorption coefficient spectrum of the Ag singly doped glass sample displayed a broad band centered at 318 nm, related to Ag_m^{n+} clusters, whereas those co-doped with Sm^{3+} showed, in addition to the Ag_m^{n+} cluster absorption, the well-known Sm^{3+} absorptions at 343, 360, 374, 401, 415, 438, 465 and 477 nm. The photoluminescence excitation spectrum of the Ag singly doped glass sample exhibited a broadband from 3 to 6 eV (207–413 nm), assigned to superposition of the Ag^+ : $4d^{10} \rightarrow 4d^95s$ and Ag_m^{n+} cluster: $S_0 \rightarrow S_1$ transitions, being the excitation into the Ag_m^{n+} clusters attractive for W-LEDs applications. The photoluminescence emission spectra of the Ag singly doped glass sample, upon Ag_m^{n+} cluster excitations at 340, 350 and 360 nm, displayed cold white light tonality, with (0.279, 0.300) CIE1931 chromaticity coordinates of 9453 K and bluish-white light tonality with (0.264, 0.276) and (0.259, 0.270) CIE1931 chromaticity coordinates and correlated color temperature values of 12901 and 14201 K, respectively. The global emission of the Ag and Sm^{3+} co-doped glass samples was, upon 340, 350 and 360 nm excitations, gradually tuned from the bluish and cold white region to the warm white one, as the Sm^{3+} content was increased, with correlated color temperatures in the 14201–2691 K range. The Sm^{3+} emission bands, under excitations at 340 and 350 nm, were attained at expense of radiative and non-radiative energy transfer from the Ag_m^{n+} clusters, as revealed respectively by the sinks mounted on the Ag_m^{n+} cluster emission bands and the emission decay profile shortening in presence of Sm^{3+} . Analysis of the Ag_m^{n+} cluster emission intensity and decay profiles, with the Dexter and Burstein models, showed that Ag_m^{n+} cluster cross-relaxation and/or non-radiative energy transfer to Sm^{3+} might be dominated by an electric quadrupole-quadrupole interaction.

1. Introduction

W-LEDs technology has emerged as an environment-friendly solution to replace the incandescent and Hg-based lighting devices. For this reason, there has been a growing interest in searching red, green and

blue (RGB) phosphors able to be excited with near-ultraviolet (NUV) light [1]. Such phosphors integrated in a W-LED device offer better color rendering index and tunable correlated color temperature (CCT) in comparison with that fabricated with yellow phosphors (YAG: Ce^{3+}) [1, 2]. RGB phosphors are frequently obtained by incorporating

* Corresponding author.

E-mail address: anehemiasme@conacyt.mx (A.N. Meza-Rocha).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117104>

Received 19 August 2019; Received in revised form 6 February 2020; Accepted 7 February 2020

Available online 13 February 2020

0022-2313/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Results in Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/rinp

Survey of optical and fluorescence traits of Tm^{3+} -doped alkali/mixed alkali oxides constituting B_2O_3 - BaO - ZnO - LiF glasses for 0.45 μm laser and 1.46 μm fiber amplifier

G. Lakshminarayana^{a,*}, A.N. Meza-Rocha^b, O. Soriano-Romero^c, E.F. Huerta^d, U. Caldino^d,
A. Lira^e, Dong-Eun Lee^{f,1,*}, Jonghun Yoon^{g,*}, Taejoon Park^{h,2,*}

^a Intelligent Construction Automation Center, Kyungpook National University, 80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Republic of Korea

^b CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Postgrado en Física Aplicada. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18, sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue 72570, Mexico

^c Posgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue 72570, Mexico

^d Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, México, DF 09340, Mexico

^e Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, C.P. 50000 Toluca, Mexico

^f School of Architecture, Civil, Environment and Energy, Kyungpook National University, 1370, Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Republic of Korea

^g Department of Mechanical Engineering, BK21 FOUR ERICA-ACE Center, Hanyang University, 55, Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do 15588, Republic of Korea

^h Department of Robotics Engineering, Hanyang University, 55 Hanyangdaehak-ro, Ansan, Gyeonggi-do 15588, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Keywords:
Borate glasses
 Tm^{3+}
Judd-Ofelt analysis
Luminous efficiency of radiation
Blue laser
S-optical band amplifier

ABSTRACT

For six 1 mol% Tm^{3+} -doped B_2O_3 - BaO - ZnO - LiF glasses containing single and mixed alkali oxides (fabricated by melt-cast approach), optical absorption, and visible and near-infrared (NIR) fluorescence features including visible luminescence decay times were explored. Optical band gaps, Urbach energy, and two-photon absorption coefficients were evaluated for all studied glasses. Judd-Ofelt (J-O) analysis from absorption spectra was performed to compute Tm^{3+} : 4f-4f transitions J-O parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$), and utilizing Ω_2 , Ω_4 and Ω_6 values radiative transition probabilities (A_R), branching ratios (β_R), and radiative lifetimes (τ_R) for all Tm^{3+} ion's excited levels were assessed. For obtained intense blue emission band (454 nm) upon 358 nm excitation, various parameters considered in developing visible laser systems were calculated. Tm^{3+} : Na ions having sample exhibits high A_R , highest peak emission cross-section (σ_{max}^{em}) ($=5.89 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) and gain bandwidth ($\sigma_{max}^{em} \times \Delta\lambda_{eff}$) ($=9.69 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$) for ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ luminescence transition in all glasses for a favorable blue lasing process. All emission decay curves of the ${}^1\text{D}_2$ upper level showed nonexponential nature. Commission Internationale de l'éclairage (CIE) coordinates, color purity, and luminous efficiency of radiation were derived from visible fluorescence spectra, and attained CIE (x,y) coordinates values reflect the purplish-blue light region. Under direct optical pumping of ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ transition using 808 nm laser diode, NIR fluorescence spectra exhibit a wideband within 1.3–1.6 μm spectral range peaked at 1.46 μm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ transition). NIR emissions effective bandwidth ($\Delta\lambda_{eff}$) was varied relying on different alkali oxides. $\Delta\lambda_{eff} \sim 121 \text{ nm}$ was deduced for Tm^{3+} : Li ions comprising glass with large σ_{max}^{em} ($=1.832 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$), high ($\sigma_{max}^{em} \times \Delta\lambda_{eff}$) ($=2.22 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$), and optical gain ($=12.608 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$) for ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ emission transition and its gain profile wraps the entire S-optical communication band range for efficient broadband amplification purpose in wavelength-division multiplexing systems.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: gandham@knu.ac.kr (G. Lakshminarayana), dolee@knu.ac.kr (D.-E. Lee), yoonsmd@gmail.com (J. Yoon), taejoon@hanyang.ac.kr (T. Park).

¹ <https://orcid.org/0000-0001-9205-3836>

² <https://orcid.org/0000-0002-7924-1776>

<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104343>

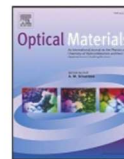
Received 5 April 2021; Received in revised form 6 May 2021; Accepted 13 May 2021

Available online 21 May 2021

2211-3797/© 2021 The Author(s).

Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



Research Article

Down-shifting and down-conversion emission properties of novel CdO–P₂O₅ invert glasses activated with Pr³⁺ and Pr³⁺/Yb³⁺ for photonic applications

W. Romero-Romo^a, S. Carmona-Téllez^b, R. Lozada-Morales^a, O. Soriano-Romero^a, U. Caldiño^c, M.E. Álvarez-Ramos^d, Ma E. Zayas^e, A.N. Meza-Rocha^{b,*}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue C. P., 72570, Mexico

^b CONACYT- Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. 14 sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Mexico

^c Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, México, D.F. 09340, Mexico

^d Departamento de Física, Universidad de Sonora (UNISON), Boulevard Luis Encinas y Rosales s/n, Hermosillo, Sonora, 83000, Mexico

^e Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, Edificio 3I, Blvd. Edificio 5 E, Luís Encinas s/n, Col. Centro, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:

CdO–P₂O₅ invert glass
Down-shifting emission
Down-conversion emission
WLEDs and c-Si solar Cell applications

ABSTRACT

The down-shifting and down-conversion emission properties of novel CdO–P₂O₅ invert glasses activated with Pr³⁺ and Pr³⁺/Yb³⁺ were respectively studied. The down-shifting emission spectra of Pr₆O₁₁ singly doped glasses upon 443 nm excitation (Pr³⁺: ³H₄ → ³P₂), displayed the feature Pr³⁺ transitions in the visible and near-infrared (NIR) regions, reaching the optimum intensity at 0.7 and 0.3 mol% of Pr₆O₁₁, respectively. The emission tonality can be adjusted from the reddish-orange to orange-pink region, depending on the Pr₆O₁₁ content. Such fact coupled with the superposition of the blue light excitation might be attractive for white light-emitting diodes (WLEDs) applications. The cross-relaxation processes involved between Pr³⁺-Pr³⁺ pairs seem to be mediated by an electric quadrupole-quadrupole interaction, as revealed by the Inokuti-Hirayama model. The emission spectra of the Pr₆O₁₁ and Yb₂O₃ doped glasses upon 443 nm excitation showed, in addition to the Pr³⁺ related transitions, a band at 977 nm associated with the Yb³⁺: ²F_{5/2} → ²F_{7/2} transition, which gradually grows at expenses of non-radiative energy transfer from Pr³⁺. This process might lead to a down-conversion (quantum cutting) emission with theoretical quantum efficiencies up to 144%. Analysis complemented by the Inokuti-Hirayama or Dexter model revealed that the non-radiative Pr³⁺ → Yb³⁺ energy transfer process arisen from Pr³⁺: ³P₀ and ¹D₂ levels are most likely dominated by electric dipole-dipole and quadrupole-quadrupole interactions, respectively. The global emission properties suggest that the Pr³⁺ and Pr³⁺/Yb³⁺ activated CdO–P₂O₅ invert glasses might be interesting for WLEDs and crystalline silicon (c-Si) solar cell applications.

1. Introduction

Trivalent lanthanide-based inorganic phosphors have attracted much attention for a wide variety of applications, such as white light-emitting diodes (WLEDs), displays, solar cells, optical communications, thermometric, and so on. Particularly, Pr³⁺ exhibits visible emission bands in the blue, orange, and red region, associated with transitions from ³P₀, ³P₁, and ¹D₂ energy levels, which can be achieved under excitation (443 nm, ³H₄ → ³P₂) compatible with the emission of InGaN chips. Such fact turns Pr³⁺ into interesting for display and W-

LEDs technology [1,2]. The near-infrared (NIR) Pr³⁺: ¹D₂ → (³H₆, ³F₂), ³P₀ → ¹G₄ and ¹D₂ → ³F_{3,4} emissions, are within the optimal absorption of crystalline silicon (c-Si), making Pr³⁺ promissory for c-Si solar cells [3], while the Pr³⁺: ¹D₂ → ¹G₄ one turns Pr³⁺ into attractive for optical amplification as well [4]. Moreover, due to its energy level distribution, Pr³⁺ acts as an excellent Yb³⁺ sensitizer, which can allow by energy transfer, the emission of two NIR photons from Yb³⁺-Yb³⁺ and/or Pr³⁺-Yb³⁺ pairs, upon Pr³⁺ blue excitation [5,6]. Such processes known as quantum cutting, reduce the thermal losses of c-Si solar cells, increasing by this way their overall efficiency. Because of all these

* Corresponding author.

E-mail address: anehemiasme@conacyt.mx (A.N. Meza-Rocha).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111009>

Received 19 November 2020; Received in revised form 6 February 2021; Accepted 8 March 2021

Available online 12 April 2021

0925-3467/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom

Analysis of fluorescence characteristics of Sm³⁺-doped B₂O₃-rich glasses for Orange-light-emitting diodes



G. Lakshminarayana^{a,*}, A.N. Meza-Rocha^b, O. Soriano-Romero^c, E.F. Huerta^d, U. Caldiño^d,
A. Lira^e, Dong-Eun Lee^{f,*}, Jonghun Yoon^{g,*}, Taejoon Park^{h,*}

^a Intelligent Construction Automation Center, Kyungpook National University, 80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Republic of Korea

^b CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Postgrado en Física, Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18, sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. 72570, Mexico

^c Posgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. 72570, Mexico

^d Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O., Box 55-534, Mexico D.F. 09340, Mexico

^e Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, C.P. 50000 Toluca, Mexico

^f School of Architecture, Civil, Environment and Energy, Kyungpook National University, 1370, Sangyeok-dong, Buk-gu, DaeGu 702-701, Republic of Korea

^g Department of Mechanical Engineering, BK21 FOUR ERICA-ACE Center, Hanyang University, 55, Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do 15588, Republic of Korea

^h Department of Robotics Engineering, Hanyang University, 55 Hanyangdaehak-ro, Ansan, Gyeonggi-do 15588, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 May 2021

Received in revised form 30 June 2021

Accepted 5 July 2021

Available online 7 July 2021

Keywords:

Borate glasses

Sm³⁺

Fluorescence traits

Color purity

Luminous efficiency of radiation

Orange LED

ABSTRACT

Optical absorption and visible luminescence aspects including visible emission decay times have been examined for six Sm³⁺ (1 mol%)-doped B₂O₃-rich glasses comprising single and mixed alkali oxides which were synthesized via melting-and-quenching approach. Upon intense $\lambda_{excit.} = 409$ nm, fluorescence spectra displayed four bands peaked at 562 nm, 598 nm, 645 nm, and 706 nm owing to ⁴G_{5/2} upper level to ⁶H_{5/2}, ⁶H_{7/2}, ⁶H_{9/2}, and ⁶H_{11/2} lower levels transitions respectively. Among identified emissions, orange fluorescence (598 nm) is found to be strong in all samples. Moreover Sm³⁺: Li ions having sample exhibits the dominant visible emissions band intensity in all samples, so for this sample, Judd–Ofelt (J–O) analysis was carried out to calculate J–O parameters Ω_t ($t = 2, 4, 6$), and from them, radiative transition probabilities, branching ratios (calculated and experimental), and radiative lifetimes of Sm³⁺: ⁴G_{5/2} level to distinct lower energy states were derived utilizing absorption and emission spectra. CIE (Commission Internationale de l'éclairage) coordinates, correlated color temperature (CCT), color purity, color rendering index, and luminous efficiency of radiation were determined from visible luminescence spectra of all studied glasses, and obtained CIE coordinates and CCT values lie in the reddish-orange light region of CIE diagram, indicating their potential for orange LEDs (light-emitting diodes) application. Here derived CCT values are lower than the typical warm light sources CCT limit (<3200 K). ⁴G_{5/2} state luminescence decay patterns revealed double exponential behavior for assessing the measured lifetimes. Effective bandwidth, stimulated emission cross-section, and gain bandwidth were computed for observed luminescence transitions of Sm³⁺: Li ions possessing sample.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

As alternatives to ceramics and crystals, over the past few decades, optical quality glasses (contains commonly network former, intermediates, and modifiers) because of their unique features like easy fabrication method, low-cost production (relying on the choice of constituent compounds), large compositional varieties, short time to form distinct structures, no grain limits, hardness, good chemical stability, and high fluorescence abilities and stimulated emission

* Corresponding authors.

E-mail addresses: gandham@knu.ac.kr (G. Lakshminarayana),

dolee@knu.ac.kr (D.-E. Lee), yoonsmd@gmail.com (J. Yoon),

tajeoon@hanyang.ac.kr (T. Park).

¹ ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9205-3836>

² ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7924-1776>.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysolSpectroscopic analysis of Nd³⁺-doped cadmium-vanadate invert glasses for near-infrared laser applicationsO. Soriano-Romero^a, M.Y. Espinosa-Cerón^a, S. Carmona-Téllez^b, A. Lira^c, U. Caldiño^d,
R. Lozada-Morales^a, A.N. Meza-Rocha^{b,*}^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue C. P. 72570, México^b CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue C.P. 72570, México^c Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, C.P. 50000 Toluca, Mexico^d Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física, CDMX, 09340, México

ARTICLE INFO

Keywords:

CdO-V₂O₅ invert glasses
Judd-Ofelt analysis
Near infrared laser applications

ABSTRACT

Nd³⁺ activated CdO-V₂O₅ invert glasses were synthesized by the well-established melt quenching technique, using starting proportions of 95.0 and 5.0 mol% of CdO and V₂O₅, respectively. The XRD patterns revealed that the glass system remains amorphous up to 4.0 mol% of Nd³⁺. Such fact was mainly attributed to the low V₂O₅ content, which avoided the segregation of additional phases. The minimal addition of 0.1 mol% of Nd³⁺ reduced the direct and indirect glass bandgap energies from 2.79 to 2.66 eV, and from 2.48 to 2.13 eV, respectively. For higher Nd³⁺ contents, the bandgap energy was recovered, reaching values of 2.78 and 2.40 eV for direct and indirect allowed transitions, respectively. This fact was associated with a Burstein-Moss like effect, observed in semiconductors highly doped. The tail of the absorption edge revealed that the Urbach energy systematically grows with the addition of Nd³⁺, because of the creation of localized states into the bandgap. The Judd-Ofelt (JO) parameters obtained by least-square method from the experimental and theoretical oscillator strengths, were found in the $\Omega_2 = 5.24\text{--}11.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 2.26\text{--}4.47 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, and $\Omega_6 = 2.85\text{--}6.28 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ range. Such values are close to those reported in other popular glass systems. The stimulated emission cross-section peak (σ_p) values calculated for the glass sample doped with 2.0 mol% resulted to be $0.26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}) and $0.81 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2}). The Nd³⁺ emission spectra, recorded upon 585 nm excitation (Nd³⁺: ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2} + ²G_{7/2}), showed the near-infrared Nd³⁺ emission bands at 881 nm (Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}), 1063 nm (Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2}) and 1341 nm (Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{13/2}), being dominated for that coming from the Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} transition. The overall emission reached the optimum intensity at 2.0 mol% of Nd³⁺, with a maximum quantum efficiency (η_{QE}) of 0.23. From the emission spectra important laser parameters such as gain bandwidth ($\sigma_{EMI}(\lambda_p) \times \Delta\lambda_{em}$) and optical gain ($\sigma_{EMI}(\lambda_p) \times \tau_R$), were determined for the sample with the highest η_{QE} value. The $\sigma_{EMI}(\lambda_p) \times \Delta\lambda_{em}$ values resulted to be 11.3 and $32.0 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$ for the Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2} transitions, respectively. The $\sigma_{EMI}(\lambda_p) \times \tau_R$ parameter values were 11.1 and $35.3 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ for Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2} transitions, respectively. The Inokuti-Hirayama model suggested that the Nd³⁺ cross-relaxation process might be dominated by an electric dipole-dipole interaction, inside Nd³⁺-Nd³⁺ clusters.

1. Introduction

The preparation of glasses doped with trivalent lanthanides (Ln³⁺) has shown a growing interest for applications such as broadband laser amplification, optical waveguides, optoelectronic devices, solid state near infrared (NIR) laser [1–7], and so forth. These applications can be

achieved at expense of the isotropic refractive index, high lanthanide solubility, and good chemical stability, possessed by the most glass systems. In this context, Nd³⁺ ion looks attractive for almost all applications previously mentioned due to its strong absorption, narrow emission bandwidth, large cross-section, high oscillator strength, relative long lifetime (⁴F_{3/2} level), and low threshold energy [4]. Moreover,

* Corresponding author.

E-mail address: anehemiasme@conacyt.mx (A.N. Meza-Rocha).<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121085>

Received 23 March 2021; Received in revised form 24 July 2021; Accepted 26 July 2021

Available online 5 August 2021

0022-3093/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Available online at www.sciencedirect.com
jmr&t

Journal of Materials Research and Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmrt

Original Article

Pr³⁺-doped B₂O₃–Bi₂O₃–ZnO–NaF glasses comprising alkali/mixed alkali oxides for potential warm white light generation, blue laser, and E-+S-+C-optical bands amplification applications



G. Lakshminarayana ^{a,*}, A.N. Meza-Rocha ^b, O. Soriano-Romero ^c,
E.F. Huerta ^d, U. Caldiño ^d, A. Lira ^e, Dong-Eun Lee ^{f,**}, Jonghun Yoon ^{g,***},
Taejoon Park ^{h,****}

^a Intelligent Construction Automation Center, Kyungpook National University, 80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu, 41566, Republic of Korea

^b CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue, 72570, México

^c Posgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue, 72570, México

^d Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, México, D.F. 09340, México

^e Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma Del Estado de México, C.P. 50000, Toluca, Mexico

^f School of Architecture, Civil, Environment and Energy, Kyungpook National University, 1370, Sangyeok-dong, Buk-gu, DaeGu, 702-701, Republic of Korea

^g Department of Mechanical Engineering, BK21 FOUR ERICA-ACE Center, Hanyang University, 55, Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

^h Department of Robotics Engineering, Hanyang University, 55 Hanyangdaehak-ro, Ansan, Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 March 2021

Accepted 12 June 2021

Available online 19 June 2021

ABSTRACT

For six 1 mol% Pr³⁺-doped B₂O₃–Bi₂O₃–ZnO–NaF glasses consisting of single and mixed alkali oxides, optical absorption and visible and near-infrared (NIR) luminescence traits including visible fluorescence decay times were investigated. Judd–Ofelt (J–O) analysis from absorption spectra was performed to calculate J–O parameters Ω_λ (λ = 2, 4, 6) by

* Corresponding author.

** Corresponding author.

*** Corresponding author.

**** Corresponding author.

E-mail addresses: gandham@knu.ac.kr (G. Lakshminarayana), dolee@knu.ac.kr (D.-E. Lee), yoonsmd@gmail.com (J. Yoon), taejoon@hanyang.ac.kr (T. Park).

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.037>

2238-7854/© 2021 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Effect of radiative energy transfer and direct excitation on the up-conversion and down-shifting emission properties of Er³⁺-doped Zn₃(VO₄)₂

M.Y. Espinosa-Cerón^a, A.N. Meza-Rocha^b, S. Carmona-Téllez^b, Cecilia Chacón^c,
O. Soriano-Romero^a, R. Lozada-Morales^{a,*}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue, C. P. 72570, Mexico

^b CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue, C. P. 72570, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Mexico

^c CONACYT-Instituto Mexicano Del Petróleo, Centro de Tecnologías para Exploración y Producción (CTEP), Camino de Terracería No. 800, Col. San José Novillero, Boca Del Río, Veracruz, C.P. 94286, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Radiative energy transfer
Up-conversion emission
Down-shifting emission
Vanadate phosphors

ABSTRACT

Er³⁺-doped Zn₃(VO₄)₂ samples were synthesized by solid-state reaction process at 800 °C. The doping level was varied from 1.0 to 4.0 mol%. All samples were analyzed by different techniques such as X-ray diffraction, Raman spectroscopy, optical absorption and photoluminescent spectroscopy. X-ray diffraction patterns revealed a majority presence of Zn₃(VO₄)₂, with residues of Zn₂V₂O₇, Zn₄V₂O₉, ZnO, and ErVO₄. Raman spectroscopy displayed vibrational modes associated with the Zn₃(VO₄)₂ compound. Additionally, vibrational modes with lower intensity related to Zn₂V₂O₇ and ErVO₄ compounds were also present, in concordance with X-ray diffraction patterns. UV-Vis optical absorption spectra showed four bands located at 2.23, 2.37, 2.53 and 2.74 eV which are due to the Er³⁺: ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{7/2} and ⁴F_{5/2} electronic transitions, respectively. The band gap energy (E_g) values were found around 2.75 eV. The visible down-shifting emission spectra of the Zn₃(VO₄)₂ sample upon 350 nm excitation, revealed a broadband from 400 to 800 nm due to the VO₄³⁻ tetrahedron. In presence of Er³⁺, the emission band exhibited sinks, which match well with absorption of the Er³⁺: ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} and ⁴F_{9/2} levels, indicating the existence of radiative energy transfer from the host to Er³⁺. This energy transfer gave rise to the NIR Er³⁺: ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} emission. Non-radiative energy transfer was ruled out by the no shortening of the decay time profiles. The up-conversion emission spectra recorded upon 980 nm diode laser excitation, showed the characteristics Er³⁺ emission bands in the green and red region, which linearly grow with the Er³⁺ content. Such process is dominated by an excited state absorption mechanism. The NIR down-shifting emission spectra upon 980 nm excitation, displayed the NIR Er³⁺ emission band attributed to the Er³⁺: ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} transition. The Stark splitting exhibited by the NIR emission attained upon direct and indirect excitations, revealed the existence of two Er³⁺ sites, which are activated depending on the excitation mechanism.

1. Introduction

Frequently in distorted VO₄³⁻ tetrahedra, the charge transfer mechanism from oxygen 2p orbital to the vanadium 3d orbital is used to produce light in the visible region. This wide emission band often extends in the 400–800 nm range, depending on the ion types that surround the VO₄³⁻ tetrahedron, among them, Mg, Ca, Ba, Zn, etc. [1–3]. Several efforts have been made to improve the intensity and the

efficiency of these materials. Some of them consist in introducing ions with distinct size, since some results show that whereas the ionic radius is smaller, the emission is higher [2]. As phosphor, vanadate compounds offer some advantages related to their chemical stability, ease of fabrication and reproducibility [4]. In the case of amorphous phase, they present good solubility at large ion concentrations and can exhibit intrinsic photoluminescence associated with charge transfer processes within the VO₄³⁻ tetrahedron [4,5]. Moreover, the broad emission

* Corresponding author.

E-mail address: rlozada@fcfm.buap.mx (R. Lozada-Morales).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118239>

Received 26 October 2020; Received in revised form 26 May 2021; Accepted 27 May 2021

Available online 2 June 2021

0022-2313/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Spectroscopic study of Er³⁺ doped borate glass system for green emission device, NIR laser, and optical amplifier applications

Nimitha S. Prabhu^a, A.N. Meza-Rocha^b, O. Soriano-Romero^c, U. Caldiño^d, E.F. Huerta^d,
C. Falcony^e, M.I. Sayyed^{f,g}, Hanan Al-Ghamdi^h, Aljawhara H. Almuqrin^h, Sudha D. Kamath^{a,*}

^a Department of Physics, Manipal Institute of Technology, Manipal Academy of Higher Education, Manipal, Karnataka, India

^b CONACyT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue C.P., 72570, Mexico

^c Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla Pue C. P., 72570, Mexico

^d Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, México, D.F, 09340, Mexico

^e Departamento de Física Del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero, CDMX, 07360, Mexico

^f Department of Nuclear Medicine Research, Institute for Research and Medical Consultations (IRMC), Imam Abdulrahman Bin Faisal University (IAU), P.O. Box 1982, Dammam, 31441, Saudi Arabia

^g Department of Physics, Faculty of Science, Isra University, Amman, Jordan

^h Department of Physics, College of Science, Princess Nourah Bint Abdulrahman University, Riyadh, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Keywords:
Amorphous materials
Glasses
Luminescence
Impedance spectroscopy

ABSTRACT

The 10BaO–20ZnO–20LiF–(50-x)B₂O₃–xEr₂O₃ (x = 0, 0.1, 0.5, 0.7, and 1.0 mol %) glass system was studied for green emission device, NIR laser, and optical amplifier applications. The impact of Er³⁺ doping was assessed through structural, optical, and thermal properties. The Er³⁺ ions behaved as network modifiers and decreased the network rigidity by the transformation of [BO₄]→[BO₃] and Non-Bridging Oxygens. This was consistent with the decrease in the glass transition temperature. Ten absorption peaks of Er³⁺ ion equivalent to transitions from ⁴I_{15/2} to various excited levels were quantified through their oscillator strengths. Through broadband impedance spectroscopy, the insulating property of the glass system was authenticated by the persistence of dc-conductivity in the order of 10⁻¹⁰ Scm⁻¹ up to 523 K. With 378 nm excitation, a violet emission (²H_{9/2}→⁴I_{15/2}) and two intense green emissions (²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}) were noticed. The NIR emission (⁴F_{13/2}→⁴I_{15/2}) was observed at 1531 nm with 378 and 980 nm excitations and the corresponding decay curves were recorded. The Inokuti-Hirayama model indicated the increase in the energy transfer and reduction in critical distance amid the Er³⁺ ions with doping leading to energy migration through cross-relaxations and lifetime quenching. The laser parameters were determined from Fuchtbauer-Ladenburg theory. The color coordinates of the samples were lying in the green region, with purity >89% and CCT >6000 K. The gain coefficient from McCumber theory was positive for a population inversion >50%, with a wide gain between 1460 and 1565 nm, extending the application of the glass system as an optical amplifier in the S + C communication window.

1. Introduction

The lanthanide ions are being extensively researched for their remarkable spectroscopic characteristics. Among them, the luminescence potential of erbium rare-earth ion (Er³⁺) has been greatly contributing to photonics and optoelectronics fields. The ion has many strong absorption peaks for which the pumping sources are available

easily [1]. Another added advantage is that it has characteristic transitions covering a broad range: from IR to visible. Among these, the near-IR 1.5 μm (⁴F_{13/2}→⁴I_{15/2}) broadband emission of Er³⁺ ion is useful in designing lasers, optical fibers, and amplifiers [2–9]. The optical fibers and amplifiers are popularly known as Erbium Doped Fibers (EDFs) and Erbium Doped Fiber Amplifiers (EDFAs), respectively [7–9]. While the radiation resistance of the EDFs has been checked for their

* Corresponding author.

E-mail address: sudha.kamath@manipal.edu (S.D. Kamath).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118216>

Received 17 January 2021; Received in revised form 8 May 2021; Accepted 22 May 2021

Available online 29 May 2021

0022-2313/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Multicolor emission in Ag_m^{n+} clusters and Eu^{3+} activated $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ glasses achieved under near ultraviolet light excitation

O. Soriano-Romero^a, I. Juárez-Rayón^a, S. Carmona-Téllez^b, G. Alarcón-Flores^c,
R. Lozada-Morales^a, U. Caldiño^d, C. Falcony^e, A. Méndez-Blas^f, A.N. Meza-Rocha^{b,*}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue C. P., 72570, Mexico

^b CONACYT Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue C.P., 72570, Mexico

^c Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, Alcaldía Miguel Hidalgo, 11500, Ciudad de México, Mexico

^d Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física, CDMX, 09340, Mexico

^e Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360, Ciudad de México, Mexico

^f Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, 72570, Puebla, Pue, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Zinc phosphate glasses
 Ag_m^{n+} clusters to Eu^{3+} energy transfer
Tunable white light emission
WLEDs

ABSTRACT

The structural and photoluminescence properties of zinc phosphate glasses activated with Ag_m^{n+} clusters and Eu^{3+} are studied. The addition of Ag^+ and Eu^{3+} does not significantly modify the glassy structural properties evaluated by X-ray diffraction (XRD) patterns and Raman spectroscopy. The only change observed by Raman spectroscopy, is ascribed to the creation of molecular oxygen. The photoluminescence spectra, recorded under near ultraviolet (NUV) light excitation, display the feature broad band attributed to Ag_m^{n+} clusters. With the Eu^{3+} addition, Eu^{3+} bands located at 578, 591, 611, 652 and 701 nm, appear on the Ag_m^{n+} cluster emission, achieving the highest intensity at 0.8 mol% of Eu^{3+} . This behavior is accompanied by a gradual reduction of the Ag_m^{n+} cluster emission. Sinks related to Eu^{3+} absorption on Ag_m^{n+} cluster emission and shortening of Ag_m^{n+} cluster: $S_1 \rightarrow S_0$ and $T_1, T_2 \rightarrow S_0$ emission decays, suggest respectively the existence of radiative and non-radiative energy transfers from Ag_m^{n+} clusters to Eu^{3+} . The Burstein model points out that the non-radiative energy transfer processes are predominantly mediated by electric dipole-dipole interaction for the $\text{Ag}_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$ transition. The emission tonality, estimated from the CIE1931 chromaticity coordinates and correlated color temperature (CCT) can be tuned from the cold white region to the warm white one, with effective quantum yield measurements up to 48%, depending on the excitation wavelength and Eu^{3+} doping content. Emission tonalities out of the white light region (orange-pink, purple-pink and pink) are obtained at higher amounts of Eu^{3+} (0.8 and 1.0 mol%) as well.

1. Introduction

Over years, exhaustive research has been devoted to glass systems for applications in diverse fields, standing out radiation shielding [1], catalysis [2], WLEDs [3], optical amplification [4], among others. The wide variety of applications is possible due to glass properties, such as amorphous structure, homogeneous refractive index, abundant sites to host impurities, high ion solubility, chemical durability, etc., which strongly depend on the chemical composition [5]. The abundant sites promoted by the long-range structural disorder, create a propitious

environment to incorporate broadband emitting ions like Bi^{3+} , Ce^{3+} , and Ag^+ . The emission bands of these ions can be modulated by the chemical host composition and ion doping concentration [6–8]. Particularly, anion cavity sites in glasses have been reported to hold efficiently Ag_m^{n+} clusters during the melt-quenching process [9]. Such clusters are composed by aggregation of Ag^0 and Ag^+ species, with theoretical length size in the 2.5–3.0 Å range [10]. An important feature of Ag_m^{n+} clusters is their excitation and emission bands, which spread in the 200–400 nm and 400–900 nm ranges, respectively [11]. These properties offer the opportunity of probing glass systems activated with Ag_m^{n+}

* Corresponding author.

E-mail address: anehemiasme@conacyt.mx (A.N. Meza-Rocha).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111833>

Received 2 July 2021; Received in revised form 10 October 2021; Accepted 22 November 2021

Available online 4 December 2021

0925-3467/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- [1] Davy, H. (1815). LXXXII. On the fire-damp of coal-mines, and on methods of lighting the mines so as to prevent its explosion. *The Philosophical Magazine*, 46(212), 444-458.
- [2] Murdoch, W. (1808). X. An account of the application of the gas from coal economical purposes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (98), 124-132.
- [3] Radwański, A. B. (2009). The Ignacy Łukasiewicz Memorial Museum of Oil and Gas Industry in Bóbrka and historical monuments of petroleum and salt industries in the vicinity of Krosno (the Polish Outer Carpathians). *Geotourism/Geoturystyka*, (18), 51-51.
- [4] Houston, E. J. (1884). Notes on phenomena in incandescent lamps. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, 1(1), 11-18.
- [5] Schade, P. (2010). 100 years of doped tungsten wire. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(6), 648-660.
- [6] Davies, L. J., Ruff, H. R., & Scott, W. J. (1942). Fluorescent lamps. *Journal of the Institution of Electrical Engineers-Part II: Power Engineering*, 89(11), 447-465.
- [7] Whitaker, E. E. (1994). *The Mirror and the Halogen Bulb: A Review Essay*. *South Atlantic Review*, 59(2), 113-124.
- [8] de Groot, J. J., & Van Vliet, J. A. J. M. (1986). *The high-pressure sodium lamp*. Macmillan International Higher Education.
- [9] Craford, M. G., Holonyak Jr, N., & A. Kish Jr, F. (2001). In pursuit of the ultimate lamp. *Scientific American*, 284(2), 62-67.
- [10] Nakamura, S., Mukai, T., & Senoh, M. (1994). Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13), 1687-1689.
- [11] Kamei, T., Osada, K., Hayashi, M., & Ikeda, S. (1980). Compact fluorescent lamp for incandescent lamp socket, Neo Ball. *Toshiba Rev., Int. Ed.:(Japan)*, 129.

BIBLIOGRAFÍA

- [12] Narukawa, Y., Narita, J., Sakamoto, T., Yamada, T., Narimatsu, H., Sano, M., & Mukai, T. (2007). Recent progress of high efficiency white LEDs. *physica status solidi (a)*, 204(6), 2087-2093.
- [13] Nance, P., Patterson, J., Willis, A., Foronda, N., & Dourson, M. (2012). Human health risks from mercury exposure from broken compact fluorescent lamps (CFLs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 62(3), 542-552.
- [14] Ling, J., Zhou, Y., Xu, W., Lin, H., Lu, S., Wang, B., & Wang, K. (2020). Red-emitting YAG: Ce, Mn transparent ceramics for warm WLEDs application. *Journal of Advanced Ceramics*, 9(1), 45-54.
- [15] Hu, S., Lu, C., Zhou, G., Liu, X., Qin, X., Wang, S., & Xu, Z. (2016). Transparent YAG: Ce ceramics for WLEDs with high CRI: Ce³⁺ concentration and sample thickness effects. *Ceramics international*, 42(6), 6935-6941.
- [16] Vijayakumar, M., & Marimuthu, K. (2016). Effect of Tb³⁺ concentration on Sm³⁺ doped leadfluoro-borophosphate glasses for WLED applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 447, 45-54.
- [17] Cheng, Y., Shen, C., Shen, L., Xiang, W., & Liang, X. (2018). Tb³⁺, Eu³⁺ co-doped CsPbBr₃ QDs glass with highly stable and luminous adjustable for white LEDs. *ACS applied materials & interfaces*, 10(25), 21434-21444.
- [18] Luminescent characteristics of Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ tri-doped phosphate transparent glass ceramics for white LEDs
- [19] Tischendorf, B., Otaigbe, J. U., Wiench, J. W., Pruski, M., & Sales, B. C. (2001). A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 282(2-3), 147-158.
- [20] Richard, K. B. (2000). Review: the structure of simple phosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*, 263, 1-28.
- [21] Brow, R. K., Tallant, D. R., Myers, S. T., & Phifer, C. C. (1995). The short-range structure of zinc polyphosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191(1-2), 45-55.

BIBLIOGRAFÍA

- [22] Pascuta, P., Borodi, G., Jumate, N., Vida-Simiti, I., Viorel, D., & Culea, E. (2010). The structural role of manganese ions in some zinc phosphate glasses and glass ceramics. *Journal of alloys and compounds*, 504(2), 479-483.
- [23] Xu, X., Zhao, J., Luo, X., Ma, R., Qian, J., Qiao, X., ... & Fan, X. (2019). Stabilization of Fluorescent [Ag m] n+ Quantum Clusters in Multiphase Inorganic Glass-Ceramics for White LEDs. *ACS Applied Nano Materials*, 2(5), 2854-2863.
- [24] Soriano-Romero, O., Flores-Cruz, R. L., Lozada-Morales, R., Caldiño, U., Falcony, C., Cármona-Téllez, S., ... & Meza-Rocha, A. N. (2020). Tunable white light emission in zinc phosphate glasses activated with Agmn+ clusters and Sm3+. *Journal of Luminescence*, 222, 117104.
- [25] Soriano-Romero, O., Juárez-Rayon, R. L., Lozada-Morales, R., Caldiño, U., Falcony, C., Cármona-Téllez, S., ... & Meza-Rocha, A. N. Multicolor emission in Agmn+ cluster and Eu3+ activated ZnO-P2O5 glasses achieved under near ultraviolet light excitation. *Optical Materials*.
- [26] Ma, R., Gao, J., Xu, Q., Cui, S., Qiao, X., Du, J., & Fan, X. (2016). Eu2+ promoted formation of molecule-like Ag and enhanced white luminescence of Ag/Eu-codoped oxyfluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432, 348-353.
- [27] Kittel, C. (2021). *Introduction to solid state physics* Eighth edition.
- [28] Hofmann, P. (2015). *Solid state physics: an introduction*. John Wiley & Sons.
- [29] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid state physics*.
- [30] Navarro, J. M. F. (2003). *El vidrio* (Vol. 6). Editorial CSIC-CSIC Press.
- [31] Fernández Navarro, J. M. (1989). Características de las materias primas para la fusión de diferentes tipos de vidrios. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 28(6), 449-459.
- [32] Van Wazer, J. R. (1958). *Phosphorus and its Compounds*.

BIBLIOGRAFÍA

- [33] Fletcher, L. B., Witcher, J. J., Troy, N., Reis, S. T., Brow, R. K., Vazquez, R. M., ... & Krol, D. M. (2011). Femtosecond laser writing of waveguides in zinc phosphate glasses. *Optical Materials Express*, 1(5), 845-855.
- [34] Walsh, B. M. (2006). Judd-Ofelt theory: principles and practices. In *Advances in spectroscopy for lasers and sensing* (pp. 403-433). Springer, Dordrecht.
- [35] Hehlen, M. P., Brik, M. G., & Krämer, K. W. (2013). 50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. *Journal of Luminescence*, 136, 221-239.
- [36] M. Halka & B. Nordstrom. (2011). Periodic table of the elements, Transition Metals.
- [37] Dubrovin, Victor D., et al. "Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses." *Optical Materials* 36.4 (2014): 753-759.
- [38] Griffiths, D. J. (2021). *INTRODUCTION TO ELECTRODYNAMICS* Fourth Edition.
- [39] Jackson, J. D. (1999). *Classical electrodynamics*.
- [40] Mooney, J., & Kambhampati, P. (2013). Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra.
- [41] Alberto Requena & José Zuñiga Román, *Espectroscopía*. Pearson Prentice Hall. (2004).
- [42] Levine, I. N. (2001). *Química cuántica*. Pearson educación.
- [43] Martínez, N., & Camposano, L. (2000). *Caracterización química y radiométrica de secciones estratigráficas de las formaciones Barco y Mirador, San Pedro del Río, estado Táchira*.
- [44] Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- [45] McCreery, R. L. (2005). *Raman spectroscopy for chemical analysis* (Vol. 225). John Wiley & Sons.
- [46] Bernath, P. F. (2020). *Spectra of atoms and molecules*. Oxford university press.
- [47] Kuzmany, H. (2009). *Solid-state spectroscopy: an introduction*. Springer Science & Business Media.

BIBLIOGRAFÍA

- [48] Young, A. T. (1982). Rayleigh scattering. *Phys. Today*, 35(1), 42-48.
- [49] Castro Ramos, J., Villanueva Luna, A. E., & Ortiz Lima, C. M. (2013). Raman spectroscopy and its applications. *Optica Pura y Aplicada*, 46(1), 83-95.
- [50] Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- [51] Van Loon, A. T. (2012). *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. Elsevier.
- [52] Shimadzu Corporation (2021), UV-Vis Frequently Asked Questions - Instrument Design [Imagen]. Recuperado de: <https://www.ssi.shimadzu.com/products/uv-vis-spectrophotometers/faqs/instrument-design.html>
- [53] Garcia-Campana, A. M. (2001). *Chemiluminescence in analytical chemistry*. CRC Press.
- [54] Wilson, T., & Hastings, J. W. (1998). Bioluminescence. *Annual review of cell and developmental biology*, 14(1), 197-230.
- [55] Bos, A. J. (2006). Theory of thermoluminescence. *Radiation measurements*, 41, S45-S56.
- [56] Walton, A. J., & Reynolds, G. T. (1984). Sonoluminescence. *Advances in physics*, 33(6), 595-660.
- [57] Zink, J. I. (1978). Triboluminescence. *Accounts of Chemical Research*, 11(8), 289-295.
- [58] Henisch, H. K. (1964). Electroluminescence. *Reports on Progress in Physics*, 27(1), 369.
- [59] Nowotny, R. (2007). Radioluminescence of some optical fibres. *Physics in Medicine & Biology*, 52(4), N67.
- [60] Ronda, C. R. (Ed.). (2007). *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons.
- [61] Pelant, I., & Valenta, J. (2012). *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford University Press.

BIBLIOGRAFÍA

- [62] Gaft, M., Reisfeld, R., & Panczer, G. (2015). *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer.
- [63] de la Cruz Laso, C. (1996). *Fundamentos atómicos de espectroscopía*. Universidad Veracruzana.
- [64] Fries, F., & Reineke, S. (2019). Statistical treatment of photoluminescence quantum yield measurements. *Scientific reports*, 9(1), 1-6.
- [65] Garduño-Wilches, I. A., Alarcón-Flores, G., Carmona-Téllez, S., Guzmán, J., & Aguilar-Frutis, M. (2019). Luminescent properties of Y (OH) 3: Tb nanopowders synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Nanoparticle Research*, 21(5), 1-12.
- [66] Millington, E. C. (1942). History of the Young-Helmholtz theory of colour vision. *Annals of Science*, 5(2), 167-176.
- [67] Schubert, E. F. (2018). *Light-emitting diodes*. E. Fred Schubert.
- [68] Krishnaiah, K. V., Kumar, K. U., & Jayasankar, C. K. (2013). Spectroscopic properties of Dy³⁺-doped oxyfluoride glasses for white light emitting diodes. *Materials Express*, 3(1), 61-70.
- [69] Kaewnuam, E., Wantana, N., Kim, H. J., & Kaewkhao, J. (2017). Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy³⁺ for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 464, 96-103.
- [70] McCamy, C. S. (1992). Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 17(2), 142-144.
- [71] Schanda, J. (2016). CIE chromaticity diagrams, CIE purity, CIE dominant wavelength. *Encyclopedia of color science and technology*, ed. MR Luo. New York: Springer Science+ Business Media, 1-6.
- [72] Erdogan, T. (2013). How to calculate luminosity, dominant wavelength, and excitation purity. *Semrock White Paper Series*, 2-3.

BIBLIOGRAFÍA

- [73] Ohno, Y. (2004, October). Color rendering and luminous efficacy of white LED spectra. In Fourth International Conference on Solid State Lighting (Vol. 5530, pp. 88-98). International Society for Optics and Photonics.
- [74] Ohno, Y. (2005). Spectral design considerations for white LED color rendering. *Optical Engineering*, 44(11), 111302.
- [75] Houser, K., Mossman, M., Smet, K., & Whitehead, L. (2016). Tutorial: color rendering and its applications in lighting. *Leukos*, 12(1-2), 7-26.
- [76] Soriano-Romero, O., Lozada-Morales, R., Caldiño, U., Méndez-Blas, A., Falcony, C., Álvarez, E., ... & Meza-Rocha, A. N. (2019). Spectroscopic evaluation a new and novel Nd³⁺/Yb³⁺ co-doped CdO-V₂O₅ glass system for 1 μm laser application. *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 886-893.
- [77] Soriano-Romero, O., Lozada-Morales, R., Meza-Rocha, A. N., Carmona-Téllez, S., Caldiño, U., Flores-Desirena, B., & Palomino-Merino, R. (2020). Cold bluish white and blue emissions in Cu⁺-doped zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 217, 116791.
- [78] Inokuti, M., & Hirayama, F. (1965). Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The journal of chemical physics*, 43(6), 1978-1989.
- [79] Meza-Rocha, A. N., Speghini, A., Lozada-Morales, R., & Caldino, U. (2016). Blue and white light emission in Tm³⁺ and Tm³⁺/Dy³⁺ doped zinc phosphate glasses upon UV light excitation. *Optical Materials*, 58, 183-187.
- [80] A. I. Burshtein, *Sov. Phys. JETP* 35, 882 (1972)
- [81] Caldiño, U., Jaque, D., Martín-Rodríguez, E., Ramírez, M. O., Solé, J. G., Speghini, A., & Bettinelli, M. (2008). Nd³⁺→Yb³⁺ resonant energy transfer in the ferroelectric Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb₂O₆ laser crystal. *Physical Review B*, 77(7), 075121.
- [82] Haouari, M., Slimen, F. B., Maaoui, A., & Gaumer, N. (2018). Structural and spectroscopic properties of Eu³⁺ doped tellurite glass containing silver nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 743, 586-596.

BIBLIOGRAFÍA

- [83] Rodríguez-Carvajal, D. A., Meza-Rocha, A. N., Caldiño, U., Lozada-Morales, R., Álvarez, E., & Zayas, M. E. (2016). 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 Sciences*, 61, 70-76.
- [84] Caldino, U., Hernández-Pozos, J. L., Flores, C., Speghini, A., & Bettinelli, M. (2005). Photoluminescence of Ce^{3+} and Mn^{2+} in zinc metaphosphate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(46), 7297.
- [85] Jiménez, J. A. (2021). Sensitized red emission from Mn^{2+} ions in phosphate glass via silicon-induced defects. *Journal of Luminescence*, 231, 117771.
- [86] Kesavulu, C. R., Silva, A. C. A., Dousti, M. R., Dantas, N. O., De Camargo, A. S. S., & Catunda, T. (2015). Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb^{3+} ions in zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 165, 77-84.
- [87] Juárez-Batalla, J., Meza-Rocha, A. N., Camarillo, I., & Caldiño, U. (2016). Luminescence properties of Tb^{3+} -doped zinc phosphate glasses for green laser application. *Optical Materials*, 58, 406-411.
- [88] He, D., Fang, Y., Liao, M., Zhao, G., Sun, Y., Yu, F., ... & Liu, Y. (2021). Luminescence properties and energy transfer behavior of $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped phosphate glasses with high moisture-resistance and thermal stability for W-LEDs. *Journal of Luminescence*, 236, 118087.
- [89] Lakshminarayana, G., Caldiño, U., Meza-Rocha, A. N., Lira, A., Rao, P. V., Singh, V., ... & Park, T. (2019). Fluorescence features of Tm^{3+} -doped multicomponent borosilicate and borotellurite glasses for blue laser and S-band optical amplifier applications. *Optical Materials*, 96, 109354.
- [90] Lakshminarayana, G., Meza-Rocha, A. N., Soriano-Romero, O., Huerta, E. F., Caldiño, U., Lira, A., ... & Park, T. (2021). Survey of optical and fluorescence traits of Tm^{3+} -doped alkali/mixed alkali oxides constituting $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO-LiF}$ glasses for 0.45 μm laser and 1.46 μm fiber amplifier. *Results in Physics*, 26, 104343.

BIBLIOGRAFÍA

- [91] Srinivas S., Salian U.A., Jellinek J. (2000) Theoretical Investigations of Silver Clusters and Silver-Ligand Systems.
- [92] Fournier, R. (2001). Theoretical study of the structure of silver clusters. *The Journal of chemical physics*, 115(5), 2165-2177.
- [93] Harb, M., Rabilloud, F., Simon, D., Rydlo, A., Lecoultre, S., Conus, F., ... & Félix, C. (2008). Optical absorption of small silver clusters: Ag_n ($n=4-22$). *The Journal of chemical physics*, 129(19), 194108.
- [94] Guha, S., & Bojarczuk, N. A. (1998). Ultraviolet and violet GaN light emitting diodes on silicon. *Applied Physics Letters*, 72(4), 415-417.
- [95] Nishida, T., Ban, T., & Kobayashi, N. (2003). 340–350 nm GaN-free UV-LEDs. *physica status solidi (a)*, 200(1), 106-109.
- [96] Pinos, A., Marcinkevičius, S., & Shur, M. S. (2011). High current-induced degradation of AlGaIn ultraviolet light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 109(10), 103108.
- [97] Tomassoni, R., Galetta, G., & Treglia, E. (2015). Psychology of light: How light influences the health and psyche. *Psychology*, 6(10), 1216.
- [98] Boray, P. F., Gifford, R., & Rosenblood, L. (1989). Effects of warm white, cool white and full-spectrum fluorescent lighting on simple cognitive performance, mood and ratings of others. *Journal of Environmental Psychology*, 9(4), 297-307.
- [99] Lakshminarayana, G., Meza-Rocha, A. N., Soriano-Romero, O., Huerta, E. F., Caldiño, U., Lira, A., ... & Park, T. (2021). Analysis of fluorescence characteristics of Sm^{3+} -doped B_2O_3 -rich glasses for Orange-light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 884, 161076.
- [100] Cruz Flores, R. L. (2020). Generación de luz blanca modulable en el sistema vítreo fosfato de zinc activado con Ag^+ y Sm^{3+} (Bachelor's thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).

BIBLIOGRAFÍA

- [101] Juárez Rayón, I., & JUAREZ RAYON, I. V. A. N. (2020). Generación de luz blanca mediante la síntesis del sistema binario ZnO-P2O5 tri-dopada con Ag⁺; Eu³⁺ y Dy³⁺ (Bachelor's thesis).
- [102] Francisco-Rodriguez, H. I., Lira, A., Soriano-Romero, O., Meza-Rocha, A. N., Bordignon, S., Speghini, A., ... & Caldiño, U. (2018). Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Tb³⁺ and Tb³⁺/Eu³⁺ for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications. *Optical Materials*, 79, 358-365.
- [103] Huerta, E. F., Soriano-Romero, O., Meza-Rocha, A. N., Bordignon, S., Speghini, A., & Caldiño, U. (2020). Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Sm³⁺, Sm³⁺/Eu³⁺ and Sm³⁺/Tb³⁺ for reddish-orange and white light generation. *Journal of Alloys and Compounds*, 846, 156332.
- [104] Cervantes-Juárez, E., Meza-Rocha, A. N., Carmona-Téllez, S., Palomino-Ovando, M., Zelaya-Angel, O., Zayas, M. E., ... & Lozada-Morales, R. (2020). Burstein Moss effect in CdO–V2O5–P2O: Er³⁺ glasses, and the Yb³⁺ concentration effect on up conversion and downshifting emissions. *Journal of Alloys and Compounds*, 834, 154966.
- [105] Romero-Romo, W., Carmona-Téllez, S., Lozada-Morales, R., Soriano-Romero, O., Caldiño, U., Álvarez-Ramos, M. E., ... & Meza-Rocha, A. N. (2021). Down-shifting and down-conversion emission properties of novel CdO–P2O5 invert glasses activated with Pr³⁺ and Pr³⁺/Yb³⁺ for photonic applications. *Optical Materials*, 116, 111009.
- [106] Soriano-Romero, O., Espinosa-Cerón, M. Y., Carmona-Téllez, S., Lira, A., Caldiño, U., Lozada-Morales, R., & Meza-Rocha, A. N. (2021). Spectroscopic analysis of Nd³⁺-doped cadmium-vanadate invert glasses for near-infrared laser applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 572, 121085.
- [107] Lakshminarayana, G., Meza-Rocha, A. N., Soriano-Romero, O., Huerta, E. F., Caldiño, U., Lira, A., ... & Park, T. (2021). Pr³⁺-doped B2O3-Bi2O3-ZnO-NaF glasses comprising alkali/mixed alkali oxides for potential warm white light generation, blue laser, and E-+ S-+ C-optical bands amplification applications. *Journal of Materials Research and Technology*.

BIBLIOGRAFÍA

[108] Espinosa-Cerón, M. Y., Meza-Rocha, A. N., Carmona-Téllez, S., Chacón, C., Soriano-Romero, O., & Lozada-Morales, R. (2021). Effect of radiative energy transfer and direct excitation on the up-conversion and down-shifting emission properties of Er³⁺-doped Zn₃(VO₄)₂. *Journal of Luminescence*, 118239.

[109] Prabhu, N. S., Meza-Rocha, A. N., Soriano-Romero, O., Caldiño, U., Huerta, E. F., Falcony, C., ... & Kamath, S. D. (2021). Spectroscopic Study of Er³⁺ doped Borate Glass System for Green Emission Device, NIR Laser, and Optical Amplifier Applications. *Journal of Luminescence*, 118216.