



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Generación de luz blanca mediante la síntesis del sistema  
binario  $ZnO - P_2O_5$  tri-dopada con  $Ag^+$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Dy^{3+}$

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA**

por

Iván Juárez Rayón

Asesorado por

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha

M.C. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.  
Agosto de 2020





Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Generación de luz blanca mediante la síntesis del sistema binario  $ZnO - P_2O_5$  tri-dopada con  $Ag^+$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Dy^{3+}$

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA**

por

Iván Juárez Rayón

Asesorado por

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha

M.C. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.  
Agosto de 2020



**Título:** Generación de luz blanca mediante la síntesis del sistema binario  $ZnO - P_2O_5$  tri-dopada con  $Ag^+$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Dy^{3+}$

**Estudiante:** IVÁN JUÁREZ RAYÓN

COMITÉ

---

Dr. Rosendo L. Lozada Morales  
Presidente

---

Dr. Salvador Carmona Téllez  
Secretario

---

Dr. José J. Gervacio Arciniega  
Vocal

---

M.C. Omar Soriano Romero  
Asesor

---

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha  
M.C. Omar Soriano Romero  
Asesor



# Agradecimientos

Agradezco a mi madre por su apoyo incondicional, ya que todo lo que he logrado es gracias a sus enseñanzas.

Agradezco al Dr. Rosendo L. Morales Lozada por todo el apoyo brindado durante los años de conocerlo.

Agradezco al Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha por aceptar dirigir esta tesis, por su paciencia y el apoyo brindado.

Agradezco al M.C Omar Soriano Romero por asesorar esta tesis, compartir su conocimiento y su apoyo.

Agradezco a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas por el conocimiento brindado y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado para este trabajo con número de referencia 29881.



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>XIII</b>
<b>Introducción</b>	<b>XV</b>
<b>1. § Fundamentos teóricos</b>	<b>1</b>
1.1. Interacción de la radiación con la materia . . . . .	1
1.2. Lantánidos y metales de transición . . . . .	4
1.3. Caracterización estructural . . . . .	5
1.3.1. Difracción de rayos X . . . . .	5
1.3.2. Espectroscopía Raman y FTIR . . . . .	6
1.4. Caracterización óptica . . . . .	10
1.4.1. Espectro de absorción (UV-VIS) . . . . .	10
1.5. Luminiscencia . . . . .	12
1.5.1. Espectros de excitación . . . . .	13
1.5.2. Espectros de emisión . . . . .	13
1.6. Diagramas de cromaticidad . . . . .	13
1.6.1. Índice de Reproducción Cromática . . . . .	14
1.6.2. Temperatura de Color Correlacionada . . . . .	14
1.6.3. Eficacia Luminosa de la Radiación . . . . .	14
1.7. Tiempos de vida . . . . .	15
1.7.1. Modelo de Dexter . . . . .	15
1.7.2. Aproximación de Reisfeld . . . . .	17
1.7.3. Modelo de Inokuti Hirayama . . . . .	18
1.7.4. Modelo de Burshtein . . . . .	19
<b>2. § Desarrollo experimental</b>	<b>21</b>
2.1. Equipos y reactivos . . . . .	21
2.2. Metodología experimental . . . . .	21
2.3. Características físicas de las muestras . . . . .	24
<b>3. § Resultados y discusión</b>	<b>27</b>
3.1. Difracción de rayos X . . . . .	27
3.2. Espectros Raman . . . . .	28
3.3. Espectroscopía UV-Vis . . . . .	30
3.4. Luminiscencia . . . . .	33
3.4.1. Espectros de excitación . . . . .	33
3.4.2. Espectros de emisión . . . . .	35
3.5. Coordenadas de cromaticidad . . . . .	41
3.6. Intensidad de la luminiscencia . . . . .	53
3.7. Tiempos de vida . . . . .	55

VIII

*ÍNDICE GENERAL*

**Conclusiones**

**59**

**Bibliografía**

**63**

# Índice de figuras

1.1. Niveles de energía del Eu. . . . .	5
1.2. Representación gráfica de la ley de Bragg. . . . .	6
1.3. Diagrama de los estados vibracionales, se presentan los distintos efectos de la dispersión bajo radiación infrarroja y visible. . . . .	7
1.4. Polarización de la molécula. . . . .	7
1.5. Esquema de un espectrometro Raman . . . . .	8
1.6. Interferometro de Michaelson. . . . .	9
1.7. Diagrama general de un espectrofotómetro. . . . .	11
1.8. Diagrama de Jablonski . . . . .	12
2.1. Muestras bajo la inspección de una lámpara con longitud de onda $\lambda = 363nm$ . . .	24
2.2. Transparencia cualitativa. . . . .	25
3.1. Difracción de rayos X para: a) $E_{3i} (3Ag-xEu)$ y b) $D_{3i} (3Ag-xDy)$ . . . . .	27
3.2. Espectros Raman de los grupos: a) $E_{1i} (1Ag - xEu)$ , b) $E_{2i} (2Ag - xEu)$ , c) $E_{3i} (3Ag - xEu)$ y d) $E_{4i} (4Ag - xEu)$ . . . . .	28
3.3. Espectros Raman de los grupos: a) $D_{1i} (1Ag - xDy)$ , b) $D_{2i} (2Ag - xDy)$ , c) $D_{3i} (3Ag - xDy)$ y d) $D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	29
3.4. Espectros de absorción de los grupos: a) $E_{1i} (1Ag - xEu)$ , b) $E_{2i} (2Ag - xEu)$ , c) $E_{3i} (3Ag - xEu)$ y d) $E_{4i} (4Ag - xEu)$ . . . . .	30
3.5. Espectros de absorción de los grupos: a) $D_{1i} (1Ag - xDy)$ , b) $D_{2i} (2Ag - xDy)$ , c) $D_{3i} (3Ag - xDy)$ y d) $D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	31
3.6. Integral de absorción para los grupos: a) $E_{1i} (1Ag - xEu) - E_{4i} (4Ag - xEu)$ y b) $D_{1i} (1Ag - xDy) - D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	32
3.7. a)Espectro de excitación de la muestra con $3mol\%$ de $Ag$ monitoreando la emisión en $\lambda = 460nm$ b)Espectro de emisión de la muestra con $3mol\%$ de $Ag$ bajo excitación de $\lambda = 350nm$ . . . . .	33
3.8. Espectro de excitación de la muestra con $3mol\%$ de $Ag$ y $0,6mol\%$ de $Eu^{3+}$ . . .	33
3.9. Espectro de excitación de la muestra con $3mol\%$ de $Ag$ y $0.6 mol\%$ $Dy^{3+}$ . . . .	34
3.10. Espectros de emisión con excitación de $\lambda = 297nm$ para: a) $E_{1i} (1Ag - xEu)$ , b) $E_{2i} (2Ag - xEu)$ , c) $E_{3i} (3Ag - xEu)$ y d) $E_{4i} (4Ag - xEu)$ . . . . .	35
3.11. Espectros de emisión con excitación de $\lambda = 350nm$ para: a) $E_{1i} (1Ag - xEu)$ , b) $E_{2i} (2Ag - xEu)$ , c) $E_{3i} (3Ag - xEu)$ y d) $E_{4i} (4Ag - xEu)$ . . . . .	36
3.12. Espectros de emisión con excitación de $\lambda = 361nm$ para: a) $E_{1i} (1Ag - xEu)$ , b) $E_{2i} (2Ag - xEu)$ , c) $E_{3i} (3Ag - xEu)$ y d) $E_{4i} (4Ag - xEu)$ . . . . .	37
3.13. Espectros de emisión con excitación de $\lambda = 310nm$ para: a) $D_{1i} (1Ag - xDy)$ , b) $D_{2i} (2Ag - xDy)$ , c) $D_{3i} (3Ag - xDy)$ y d) $D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	38
3.14. Espectros de emisión con excitación de $\lambda = 350nm$ para: a) $D_{1i} (1Ag - xDy)$ , b) $D_{2i} (2Ag - xDy)$ , c) $D_{3i} (3Ag - xDy)$ y d) $D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	39

3.15. Espectros de emisión con excitación de $\lambda = 363nm$ para: a) $D_{1i} (1Ag - xDy)$ , b) $D_{2i} (2Ag - xDy)$ , c) $D_{3i} (3Ag - xDy)$ y d) $D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	40
3.16. Diagramas de cromaticidad bajo excitación de $\lambda = 297nm$ para: a) $E_{1i} (1Ag - xEu)$ , b) $E_{2i} (2Ag - xEu)$ , c) $E_{3i} (3Ag - xEu)$ y d) $E_{4i} (4Ag - xEu)$ . . . . .	41
3.17. Diagramas de cromaticidad bajo excitación de $\lambda = 350nm$ para: a) $E_{1i} (1Ag - xEu)$ , b) $E_{2i} (2Ag - xEu)$ , c) $E_{3i} (3Ag - xEu)$ y d) $E_{4i} (4Ag - xEu)$ . . . . .	43
3.18. Diagramas de cromaticidad bajo excitación de $\lambda = 361nm$ para: a) $E_{1i} (1Ag - xEu)$ , b) $E_{2i} (2Ag - xEu)$ , c) $E_{3i} (3Ag - xEu)$ y d) $E_{4i} (4Ag - xEu)$ . . . . .	45
3.19. Diagramas de cromaticidad bajo excitación de $\lambda = 310nm$ para: a) $D_{1i} (1Ag - xDy)$ , b) $D_{2i} (2Ag - xDy)$ , c) $D_{3i} (3Ag - xDy)$ y d) $D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	47
3.20. Diagramas de cromaticidad bajo excitación de $\lambda = 350nm$ para: a) $D_{1i} (1Ag - xDy)$ , b) $D_{2i} (2Ag - xDy)$ , c) $D_{3i} (3Ag - xDy)$ y d) $D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	49
3.21. Diagramas de cromaticidad bajo excitación de $\lambda = 363nm$ para: a) $D_{1i} (1Ag - xDy)$ , b) $D_{2i} (2Ag - xDy)$ , c) $D_{3i} (3Ag - xDy)$ y d) $D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	51
3.22. Intensidad de las emisiones de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ con respecto al contenido de $Eu$ para los grupos: a) $E_{1i} (1Ag - xEu)$ , b) $E_{2i} (2Ag - xEu)$ , c) $E_{3i} (3Ag - xEu)$ y d) $E_{4i} (4Ag - xEu)$ . . . . .	53
3.23. Intensidad de las emisiones de ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ con respecto al contenido de $Dy$ para los grupos: a) $D_{1i} (1Ag - xDy)$ , b) $D_{2i} (2Ag - xDy)$ , c) $D_{3i} (3Ag - xDy)$ y d) $D_{4i} (4Ag - xDy)$ . . . . .	54
3.24. Tiempos de decaimiento para el conjunto de muestras $E_{3i}$ , con $i = 0, 5$ . . . . .	55
3.25. Ajuste de los tiempos de decaimiento para la muestra $E_{35}$ . . . . .	55
3.26. Tiempos de decaimiento para el conjunto de muestras $E_{3i}$ con $i = 1, 5$ . . . . .	56
3.27. Ajuste de los tiempos de decaimiento para el conjunto de muestras $E_{3i}$ . . . . .	56
3.28. a) Dependencia de $I_{Ag}/I_{Ag+Eu}$ en $(C_{Ag+Eu})^{8/3}$ , b) Dependencia de $I_{Ag}/I_{Ag+Eu}$ en $(C_{Ag+Eu})^{6/3}$ y c) $(C_{Ag+Eu})^{10/3}$ . . . . .	58
3.29. a) Dependencia de $I_{Ag}/I_{Ag+Dy}$ en: a) $(C_{Ag+Dy})^{6/3}$ b) $(C_{Ag+Dy})^{8/3}$ y c) $(C_{Ag+Dy})^{10/3}$ . . . . .	59
3.30. Diagrama de energía de los clústers $Ag_m^{n+}$ con: a) $Eu^{3+}$ y b) $Dy^{3+}$ . . . . .	60

# Índice de tablas

1.1. Características del $Eu$ y $Dy$ . . . . .	4
2.1. Reactivos y propiedades . . . . .	21
2.2. Instrumentos de manufactura y medición . . . . .	21
2.3. Grupo $E_{1i}$ . . . . .	22
2.4. Grupo $E_{2i}$ . . . . .	22
2.5. Grupo $E_{3i}$ . . . . .	22
2.6. Grupo $E_{4i}$ . . . . .	23
2.7. Grupo $D_{1i}$ . . . . .	23
2.8. Grupo $D_{2i}$ . . . . .	23
2.9. Grupo $D_{3i}$ . . . . .	24
2.10. Grupo $D_{4i}$ . . . . .	24
3.1. Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras $E_{1i} - E_{4i}$ bajo una excitación de $\lambda = 297 \text{ nm}$ . . . . .	42
3.2. Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras $E_{1i} - E_{4i}$ bajo una excitación de $\lambda = 350 \text{ nm}$ . . . . .	44
3.3. Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras $E_{1i} - E_{4i}$ bajo una excitación de $\lambda = 361 \text{ nm}$ . . . . .	46
3.4. Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras $D_{1i} - D_{4i}$ bajo una excitación de $\lambda = 310 \text{ nm}$ . . . . .	48
3.5. Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras $D_{1i} - D_{4i}$ bajo una excitación de $\lambda = 350 \text{ nm}$ . . . . .	50
3.6. Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras $D_{1i} - D_{4i}$ bajo una excitación de $\lambda = 363 \text{ nm}$ . . . . .	52
3.7. Intensidad de la emisión $I_0$ , parámetros $A$ y $B$ , tiempos de vida largos, cortos y promedio, eficiencia de la energía de transferencia. . . . .	57
3.8. Concentración de los iones de $Eu^{3+}$ y parámetros $\gamma_{10}, K_D$ . . . . .	57
3.9. Intensidad de la emisión $I_0$ , parámetros $A$ y $B$ , tiempos de vida largos, cortos y promedio, eficiencia de la energía de transferencia. . . . .	57
3.10. Concentración de los iones de $Dy^{3+}$ y parámetros $\gamma_{10}, K_D$ . . . . .	58



# Resumen

En la presente tesis se muestra el análisis del sistema vítreo fosfato de zinc dopado con  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  y  $Ag^+$ . La síntesis de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de fundido y enfriamiento rápido empleando los reactivos  $ZnO$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $EuN_3O_9$  y  $AgCl$  como precursores de  $ZnO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  y  $Ag^{3+}$ , respectivamente. Se sintetizaron muestras con variaciones de 1.0 a 4.0 mol % de  $Ag$ , de  $Dy$  de 0.2-1.0 mol % y  $Eu$  de 0.2 a 1.0 mol %.

Las técnicas de caracterización arrojaron los siguientes resultados: mediante la difracción de rayos X se comprobó que el material obtenido es un amorfo (vítreo), los espectros Raman muestran modos de vibración debido a enlaces:  $\delta(P-O-Zn)$ ,  $\nu_s(P-O-P)$ ,  $\nu_s(PO_2)$ ,  $\nu_{as}(PO_2)$  para el conjunto de muestras con  $Ag$  y  $Dy$ ; las muestras con  $Ag$  y  $Eu$  mostraron adicionalmente el modo  $\nu_s(P=O)$ . Los espectros de absorción mostraron las bien conocidas bandas de absorción de  $Eu$  en 355, 360, 365, 380, 418, 460, 525 y 530 nm correspondientes a ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ), ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ ), ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ ), ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ), ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ ), ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ), ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ) y ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ). Las bandas de absorción correspondientes al  $Dy$  son 337, 350, 370, 380, 425, 455 y 470 nm para ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^4D_{5/2}$ ), ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ ), ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ ), ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ), ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ ), ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) y ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ ). Para la plata se obtuvo  $[Ag_m]^{n+}$  en 318 nm.

Se obtuvieron los espectros de excitación para la muestra 3mol % de  $Ag$  monitoreando la emisión en 460 nm obteniendo las transiciones debidas a los clusters de plata  $Ag_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$  y  $Ag^+ : 4d^{10} \rightarrow 4d^9s$ , de igual manera se encontraron los espectros de excitación para (3 mol % de  $Ag$  y 0.6 mol % de  $Eu$ ) y (3 mol % de  $Ag$  y 0.6 mol % de  $Dy$ ) para determinar la región óptima de excitación. En función de los resultados obtenidos en los espectros de excitación se realizaron mediciones para obtener los espectros de emisión, los cuales corresponden a  $\lambda_{ext} = 297, 350$  y  $361$  nm en el caso de  $Eu$  y  $\lambda_{ext} = 230, 310, 350, 363$  y  $385$  nm para  $Dy$ . De los espectros de emisión se obtuvieron coordenadas de cromaticidad CIE1931: (0.328,0.294), (0.333,0.291), (0.387,0.382), (0.323, 0.354) y (0.327,0.361), para las muestras (1 mol % de  $Ag$  y 0,8 mol % de  $Eu$ ), (2 mol % de  $Ag$  y 0,8 mol % de  $Eu$ ), (3 mol % de  $Ag$  y 0,2 mol % de  $Eu$ ), (1 mol % de  $Ag$  y 1 mol % de  $Dy$ ) y (2 mol % de  $Ag$  y 1 mol % de  $Dy$ ) por mencionar algunas, respectivamente.

De igual manera se presentan los resultados correspondientes a los tiempos de decaimiento, mostrando en general que con el aumento de los iones lantánidos los tiempos decrecen. Se realizó un ajuste al decaimiento mediante el modelo de Burshtein mostrando que la mejor aproximación corresponde a las interacciones *cuadrupolo-cuadrupolo*. Finalmente para determinar los mecanismos de transferencia se muestran las dependencias  $I_{Ag}/I_{Ag+Eu}$  y  $I_{Ag}/I_{Ag+Dy}$ , los cuales con el modelo de Dexter muestran que el mejor ajuste corresponde a interacciones electrostáticas *cuadrupolo-cuadrupolo*.

Todo lo anterior se hizo con el objetivo de fabricar vidrios luminiscentes con emisiones en el blanco, las implicaciones tecnológicas de estos materiales son de gran interés, por ejemplo, aplicaciones en sistemas ópticos como láseres, almacenamiento óptico, fibras ópticas, así como el reemplazo de lámparas incandescentes y fluorescentes.

**Palabras clave:** Luminiscencia, iones lantánidos, emisiones de  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , luz blanca.



# Introducción

Los grandes desafíos de la humanidad han conllevado al desarrollo de la ciencia y la tecnología, pero eventualmente se llegan a puntos de inflexión que cambian drásticamente el funcionamiento del mundo. Actualmente se está viviendo uno de esos periodos, denominado: la cuarta revolución industrial [1], la cual está alcanzando una escala y una complejidad no prevista por la sociedad; de esta manera los avances en la tecnología exigen el desarrollo y la innovación de materiales capaces de satisfacer las demandas tecnológicas, siendo la generación de luz una de las más importantes.

La generación y manipulación de la luz por medios artificiales ha marcado, desde sus inicios en 1879 [2], un hito en la evolución del hombre. El impacto actual no ha sido menor, puesto que las aplicaciones luminosas representan en promedio el 17% del consumo energético de los hogares [3]. La investigación científica ha develado usos muy variados, entre los más destacados se tienen: tratamientos y diagnósticos médicos [4], almacenamiento óptico [5], iluminación de estado sólido [6], displays [7], fibra óptica [8], W-LEDs [9], fotónica [10], sensores [11], láseres [12], e incluso la base para las computadoras cuánticas [13].

En función de lo prescrito anteriormente se han encontrado diversos materiales para la fabricación de matrices vítreas con aplicaciones en tecnologías de iluminación, entre los más destacados se tienen a los silicatos ( $SiO_2$ ) [14], boratos ( $B_2O_3$ ) [15], fosfatos ( $P_2O_5$ ) [16] y teluratos ( $TeO_2$ ) [17], por mencionar algunos. Considerando la optimización en la fabricación de vidrios luminiscentes resultan de gran interés los fosfatos [18], teniendo éstos aplicaciones en guías de onda [19], amplificadores ópticos [20], láseres de estado sólido [21] etc.

Los fosfatos tienen propiedades interesantes, a saber: gran transparencia en el UV, baja transmisión en el dominio infrarrojo, un rango amplio para ajustar su coeficiente de expansión térmica [22], baja temperatura de fusión [23], son buenos huéspedes para alojar grandes cantidades de activadores luminosos [24], además de ser económicos, energéticamente eficientes y seguros con el medio ambiente [25], que a diferencia de otros materiales como los silicatos, éstos presentan una menor temperatura de transición vítrea ( $T_g \leq 300^\circ C$ ) [23,26], y un bajo índice de dispersión [18]. La gran versatilidad de estos compuestos radica en su estructura molecular tetraédrica ( $PO_4$ ) [27], además que la pentavalencia del fósforo permite un doble enlace en uno de los oxígenos, permitiendo la introducción de óxidos modificadores de hasta en un 50 mol%. En particular, es bien entendido que el  $P_2O_5$  es un excelente formador de red [28,29]

Varios estudios han referido que los vidrios de fosfatos tienen una baja durabilidad química, una forma de revertir este inconveniente es formando un sistema binario; dos de los sistemas más estudiados para este fin son los fosfatos de aluminio [30,31] y los fosfatos de zinc [32], siendo estos últimos los de interés en este trabajo. Los óxidos de zinc pueden fungir como óxidos formadores o como óxidos modificadores de red [29]. Las propiedades que le confieren a los vidrios son: una disminución del coeficiente de dilatación, que como consecuencia aumenta la resistencia al choque térmico, mejora la resistencia hidrolítica, ayuda a la elevación del índice de refracción, baja la temperatura de transición, tiene una nula toxicidad y claramente aumenta la durabilidad química [33,34].

La iluminación de estado sólido, en particular los W-LEDs son actualmente producidos a partir la combinación de LEDs azules y fosfatos que emiten en el amarillo [35,36], pero su diferente degradación causa una aberración cromática y una baja calidad de luz blanca. Por ello se han

ideado métodos como el dopamiento de vidrios de fosfato con iones de tierras raras (REI por sus siglas en inglés) para mejorar las emisiones de luz blanca, las ventajas de usar REI radica precisamente en la homogeneidad de la luz emitida, bajos costos de producción y buena estabilidad térmica [35]. Sin embargo, los vidrios con iones de REI no pueden ser excitados eficientemente con longitudes de onda en el ultravioleta o en el visible debido que la sección transversal de absorción de las REI es pequeña [36], por ello se han desarrollado métodos para mejorar su luminiscencia, como lo es el co-dopaje con iones de plata.

Se han reportado numerosos trabajos sobre el tratamiento de vidrios dopados con REI y algunas especies de plata, siendo el trabajo de Malta [37] uno de los más importantes. Los trabajos indican que el potencial aumento en las emisiones de los vidrios se debe a la transferencia de energía de los clusters de plata, es decir, la plata combina las intensas emisiones de las REI con la amplia banda de las emisiones de las especies de plata  $Ag^+$  y  $[Ag_m]^{n+}$ , en otras palabras la plata sirve como sensibilizador de los iones los lantánidos [36,38]. Por tal motivo en el presente trabajo de tesis se propone un estudio exhaustivo de las propiedades luminiscentes y estructurales de vidrios de fosfato de zinc dopados con  $Ag^+$ ,  $Dy^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , con el fin de evaluar sus propiedades luminiscentes para potenciales aplicaciones en dispositivos W-LEDs.

# Capítulo 1

## § Fundamentos teóricos

### 1.1. Interacción de la radiación con la materia

La materia es constituida por partículas subatómicas, las cuales se rigen bajo las leyes de la mecánica cuántica. Resulta de interés entender los procesos que siguen de la interacción de la radiación electromagnética con la materia; para ello primero es menester entender cómo se comporta la radiación. Se define a una onda electromagnética plana mediante la expresión [39]:

$$E = E_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (1.1)$$

donde  $E_0$  corresponde a la amplitud,  $\mathbf{k}$  es el vector de onda,  $\mathbf{r}$  es la dirección de la propagación y  $\omega$  la frecuencia angular igual a  $2\pi\nu$ , siendo  $\nu$  la frecuencia. Algunas relaciones importantes son las siguientes,  $k = 2\pi/\lambda = 2\pi\tilde{\nu} = n\omega c_0$ . Siendo  $\lambda$  la longitud de onda,  $\tilde{\nu}$  el número de onda,  $n$  el índice de refracción y  $c_0$  la velocidad de la luz en el vacío.

Una onda plana es una representación ideal del comportamiento de una onda electromagnética lejos de las fuentes generadoras de los campos, pero en la realidad éstas son creadas a partir de cargas aceleradas. Como ejemplo más sencillo se tiene al dipolo eléctrico, pudiendo corresponder a la oscilación de una molécula; este sistema se puede modelar de la siguiente manera: considere dos cargas opuestas conectadas por un alambre, ahora suponga que las cargas se mueven de un extremo a otro a la frecuencia  $q(t) = q \cos(\omega t)$ , calculando el campo de la onda del dipolo  $E_D$  se tiene: [39,40]:

$$E_D = -\frac{\mu\mu_0}{4\pi r} q\omega^2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)(e_r \times (e_D \times e_r)) \quad (1.2)$$

donde  $e_D$  corresponde a la dirección del momento dipolar y  $e_r$  es la dirección radial. Esta expresión es válida para distancias grandes y en particular resulta muy útil para aplicaciones en espectroscopía.

Es importante mencionar que las consideraciones siguientes son aplicables para sólidos cristalinos y para vidrios, a pesar de que la constitución molecular de éstos últimos no tenga un orden de largo alcance. Regresando al planteamiento inicial, ¿qué sucede cuando una onda electromagnética interacciona con la materia?. La onda puede generar una perturbación en el estado de la materia provocando transiciones entre estados energéticos, en general se pueden clasificar en los siguientes tres procesos [41]: i) absorción inducida, ii) emisión inducida o iii) emisión espontánea.

Para analizar los tres casos mencionados, considere la probabilidad de que se de una transición del estado  $n$  al estado  $m$ , la probabilidad está dada como [42]:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{mn}(t') \exp i(\omega_{mn}t') dt' \right|^2 \quad (1.3)$$

**CAPÍTULO 1. § FUNDAMENTOS TEÓRICOS**  
**1.1. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA**

---

donde  $H'_{mn}(t) = \langle \Psi_m^{(0)} | H'(x, t) | \Psi_n^{(0)} \rangle$  siendo  $H'(x, t)$  el hamiltoniano del sistema y  $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$  es la diferencia de energía entre los niveles  $m$  y  $n$ .

Por otro lado, a partir de considerar el potencial de interacción de una onda plana en la dirección  $z$  y un conjunto de partículas cargadas se obtiene:

$$V_{int} = -p_x E_{0x} \cos(\omega t) \quad (1.4)$$

donde  $p_x$  es el momento dipolar eléctrico que en general se escribe como  $\mathbf{p} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$ . Note que la parte espacial de la onda no es tomada en cuenta, esto se explica porque al buscar transiciones de energía es necesario que  $\lambda$  sea mayor que la distancia  $d$  entre moléculas, además que por la relación  $kz = 2\pi z/\lambda \ll 1$  con  $z \leq d$  se asegura que la interacción del campo  $E$  sobre las partículas cargadas sea mínima.

Una vez conocida la energía potencial de interacción es posible escribir el hamiltoniano.

$$H'(t) = -p_x E_{0x} \cos(\omega t) \quad (1.5)$$

Sustituyendo la expresión para el hamiltoniano en la ecuación (1.4) se obtiene la probabilidad de que exista una transición de  $n$  a  $m$ ,

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{1}{4\hbar^2} |E_{0x}|^2 |\langle m | p_x | n \rangle|^2 \left| \frac{\exp i(\omega_{mn} + \omega)t - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{\exp i(\omega_{mn} - \omega)t - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad (1.6)$$

Para asegurar que hay una transición de energía se debe garantizar que ninguno de los términos de ésta la ecuación son nulos, garantizando que  $E_{0x}$  y  $\langle m | p_x | n \rangle$  son diferentes de cero, basta analizar el último término de la ecuación (1.8) para clasificar los tres tipos de transiciones.

**i) Absorción inducida:**

En este proceso, la partícula en el estado  $n$  absorbe radiación que le permite pasar a un estado de energía más alto. Este proceso se puede entender de la siguiente forma; a partir de la ecuación (1.6) y suponiendo que  $\omega$  toma valores muy próximos a  $\omega_{mn}$  se llega a que la probabilidad es:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |E_{0x}|^2 |\langle m | p_x | n \rangle|^2 \frac{\text{sen}^2(\omega_{mn} - \omega)t/2}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \quad (1.7)$$

teniendo como probabilidad máxima cuando  $\omega = \omega_{mn}$ , sustituyendo los valores de  $\omega = 2\pi\nu$  y  $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$  se obtiene:  $E_m - E_n = h\nu$ , dado que siempre se define a la energía de radiación como positiva entonces:  $E_m > E_n$ , siendo entonces un proceso de absorción.

**ii) Emisión inducida:**

A partir de la ecuación (1.6) se considera el caso cuando  $\omega$  toma valores cercanos a  $-\omega_{mn}$  y calculando la probabilidad se obtiene:

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |E_{0x}|^2 |\langle m | p_x | n \rangle|^2 \frac{\text{sen}^2(\omega_{mn} + \omega)t/2}{(\omega_{mn} + \omega)^2} \quad (1.8)$$

Con valores máximos en  $\omega = \omega_{mn}$ , sustituyendo a  $\omega = 2\pi\nu$  y  $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$  se obtiene:  $E_n - E_m = h\nu$ . Pero en este caso se obtiene un caso de emisión ya que el valor de la energía final  $E_m$  es inferior a la inicial  $E_n$ , i.e. el valor es negativo.

**iii) Emisión espontánea:**

La materia también puede emitir fotones aunque ésta no sea sometida a ningún tipo de radiación electromagnética, este proceso se explica por la radiación del vacío. Para cuantificar este proceso se pueden usar los coeficientes de Einstein [41]:

Suponiendo igualmente que se tienen solo dos estados energéticos, se tiene que la razón de cambio de las transiciones de las poblaciones variando el tiempo es:

$$\frac{dN_n}{dt} = -A_{mn}N_m \quad (1.9)$$

Donde  $A_{mn}$  es un coeficiente de Einstein.

Cabe destacar que este tratamiento también es aplicable para los procesos de emisión y absorción espontáneos, teniendo entonces

$$\frac{dN_n}{dt} = B_{mn}\rho(\tilde{\nu})N_m \quad (1.10)$$

Correspondiente a la absorción y para la emisión se tiene

$$\frac{dN_n}{dt} = -B_{mn}\rho(\tilde{\nu})N_n \quad (1.11)$$

con  $\rho(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi\hbar c\tilde{\nu}^3}{\exp(\hbar c\tilde{\nu}/kT) - 1}$ , término deducido de la distribución de Boltzman.

En las siguientes subsecciones se retomarán algunos de los aspectos antes mencionados, ya que las técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la radiación de determinada longitud de onda con la materia; igualmente es de importancia mencionar que los niveles de energía se expresan en número de onda en lugar de la longitud de onda, ya que  $\tilde{\nu}$  es proporcional a la energía [41,43]

## 1.2. Lantánidos y metales de transición

Los lantánidos o tierras raras como también se les conoce, son un conjunto de elementos con la particularidad de que sus átomos llenan la capa electrónica  $4f$ , por tal motivo están ubicados en el periodo 6 de la tabla periódica, comenzando con el  $La$  ( $4f^0$ ) y terminando con el  $Lu$  ( $4f^{14}$ ). En general los lantánidos presentan una preferencia por el estado de oxidación (+III), a excepción del  $Ce$  que también acepta estados (+IV) y del  $Eu$  e  $Yb$  con estados de oxidación (+II) y (+III). Siendo todos muy estables salvo por el  $Pm$  que es radiactivo [44]. Los  $n$  electrones se pueden distribuir de diferente forma sobre la capa  $4f$  la cual tiene siete orbitales, de tal manera que si hay dos electrones sobre la misma capa experimentarían una repulsión, ésta repulsión de Coulomb es diferente para cada configuración ya que los orbitales  $4f$  tienen diferente forma.

Los niveles de energía de átomos polielectrónicos se pueden estudiar a partir de considerar los números cuánticos totales, es decir, de los números  $n, l, m_l, s$  y  $m_s$  se obtienen [45]:

$$L = \sum_i l_i, \quad S = \sum_i s_i, \quad s_i = 1/2, \quad J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (1.12)$$

correspondiendo al momento angular total, al espín total y al acoplamiento del espín-órbita también conocido como acoplamiento Russell Saunders, respectivamente. Estos números cuánticos totales son usados para obtener la expresión que indica las órbitas de los estados, a saber:

$$^{2S+1}L_J \quad (1.13)$$

Donde  $2S + 1$  es llamado la multiplicidad del espín. A los términos de  $L=0,1,2,3,\dots$  se les denota mediante las letras  $S, P, D, F, G, \dots$ . En la Tabla 1,1 se presentan algunas características de los lantánidos 63 y 66 [46]. En la Figura 1.1 se muestran los niveles de energía del europio [47].

Elemento	Configuración de valencia	Términos atómicos	Configuración de valencia $Ln^{III}$	Término atómico del $Ln^{III}$
63-Eu	$[Xe]4f^76s^2$	$^8S_{7/2}$	$[Xe]4f^6$	$^7F_0$
66-Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$^5I_8$	$[Xe]4f^9$	$^6H_{15/2}$

Tabla 1.1: Características del  $Eu$  y  $Dy$ .

En general, las tierras raras basan su comportamiento en la órbita  $4f$  y sus transiciones de tal manera que haciendo una aproximación mediante un sistema de fuerzas centrales y aumentando interacciones electrostáticas y acoplamientos spin-órbita como perturbaciones se puede obtener un modelo adecuado [45,46].

Por otro lado la plata pertenece a los metales de transición; tiene iones monovalentes  $d^{10}$  y presenta luminiscencia a temperatura ambiente. Las transiciones son asociadas a  $d^9s - d^{10}$  ligadas a transferencia de carga [47].

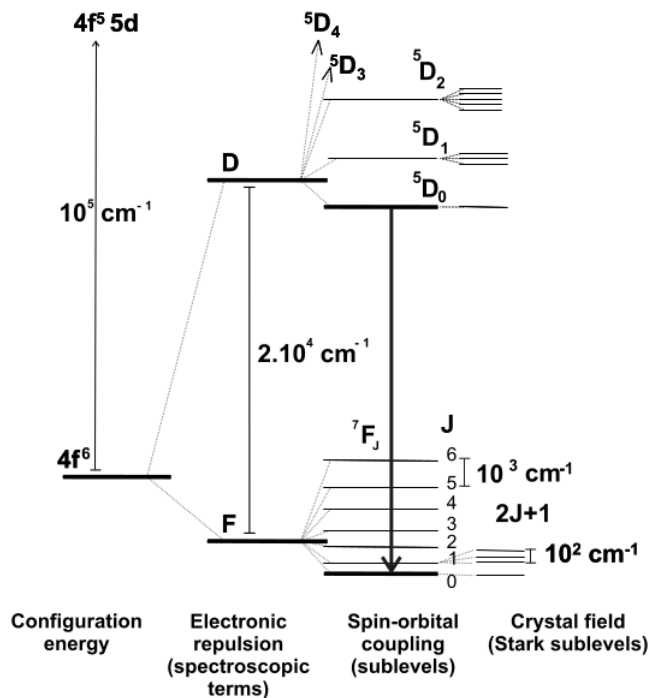


Figura 1.1: Niveles de energía del Eu.

### 1.3. Caracterización estructural

Para determinar la estructura de un material es útil usar técnicas de caracterización como la difracción de rayos X y espectroscopía Raman, para dilucidar la estructura atómica y modos de vibración, respectivamente. Las muestras presentadas en este trabajo son estudiadas mediante estas tres técnicas.

#### 1.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica usada para determinar la estructura atómica de los sólidos. Funciona a partir de hacer incidir haces de luz con una longitud de onda que está en el rango de 0.7 a 3 nm, ya que las longitudes de onda son comparables con las longitudes de los enlaces del material. A continuación se enuncia el fundamento físico de ésta técnica: la ley de Bragg.

La ley de Bragg surge de considerar la incidencia de dos haces de luz, con la misma longitud de onda, sobre un material, el cual se supone homogéneo, liso y plano. De tal manera que los haces incidentes se reflejan especularmente. Suponiendo que los planos del material son paralelos y están separados por una distancia  $d$ , como se muestra en la Figura 1.2, se puede ver que la diferencia de camino óptico corresponde a [48]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{1.14}$$

Donde  $n$  es un número entero, y  $\lambda$  la longitud de onda.

El interés de este fenómeno radica en la diferencia de fase, es decir, si  $n$  es entero, la interferencia es constructiva, de lo contrario, cuando hay una diferencia de fase  $n\lambda/2$  la interferencia es

destruictiva.

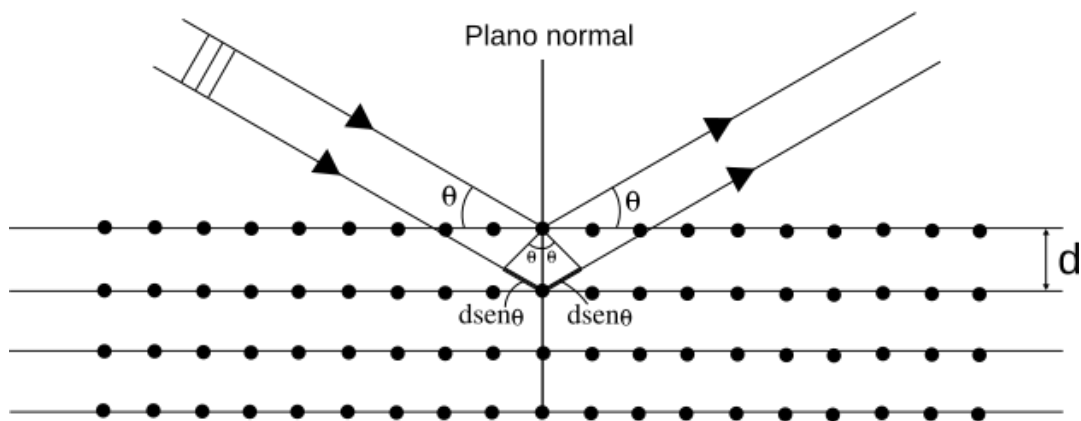


Figura 1.2: Representación gráfica de la ley de Bragg.

Para los materiales vítreos, dada su estructura molecular poco ordenada no se espera que se presenten los patrones de difracción característicos de los materiales cristalinos, por el contrario, se espera obtener un espectro abultado y poco definido.

### 1.3.2. Espectroscopía Raman y FTIR

#### Raman

El estado intrínseco de la materia es el movimiento. Una técnica de caracterización que emplea este hecho es la espectroscopía Raman. Esta técnica espectroscópica consiste en hacer incidir sobre la muestra radiación con una longitud de onda en el visible, la cual es dispersada, dependiendo de la frecuencia con la que es dispersada se puede obtener información de la molécula en cuestión.

Los fotones que son irradiados sobre la muestra pueden ser absorbidos, transmitidos o dispersados; si los haces de luz son transmitidos, la energía rotacional y vibracional de la molécula se conservan, ya que puede verse como una colisión elástica, donde  $\nu_0$  no cambia, a este fenómeno se le llama *dispersión Rayleigh* [49]. Por otro lado, si el choque es inelástico, los haces de luz son dispersados y esto implica que la energía de la molécula cambia y en consecuencia la frecuencia de los fotones, dando lugar a la *dispersión Raman* [49,50]. Generalmente la frecuencia de los fotones incidentes son mayores que la frecuencia de vibración de las moléculas, pero menores que la frecuencia electrónica.

La energía de un fotón esta dada como  $E_p = h\nu_p$ , suponiendo la colisión de éste con una molécula y considerando que ésta lo absorbe se obtiene un cambio en la energía de la molécula, por conservación de la energía se obtiene

$$\Delta E_m = h\nu_p \quad (1.15)$$

El cambio en la energía de la molécula depende del cambio de la frecuencia, i.e,  $h\nu_i - h\nu_d = \Delta E_m$ , siendo  $\nu_i$  la frecuencia incidente y  $\nu_d$  la frecuencia dispersada. Si la diferencia es positiva, la molécula gana energía y se le denomina *dispersión de Stokes*, por el contrario, si la molécula pierde energía se le denomina *dispersión anti Stokes*. En la Figura 1.3 se presenta un esquema de este proceso.

**CAPÍTULO 1. § FUNDAMENTOS TEÓRICOS**  
**1.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

---

Físicamente estos procesos dependen de con qué objeto interaccione el haz de fotones, si el haz interacciona con la nube electrónica, el choque se considera elástico. Por otro lado, si el núcleo interviene en el proceso, se obtiene la dispersión Raman,

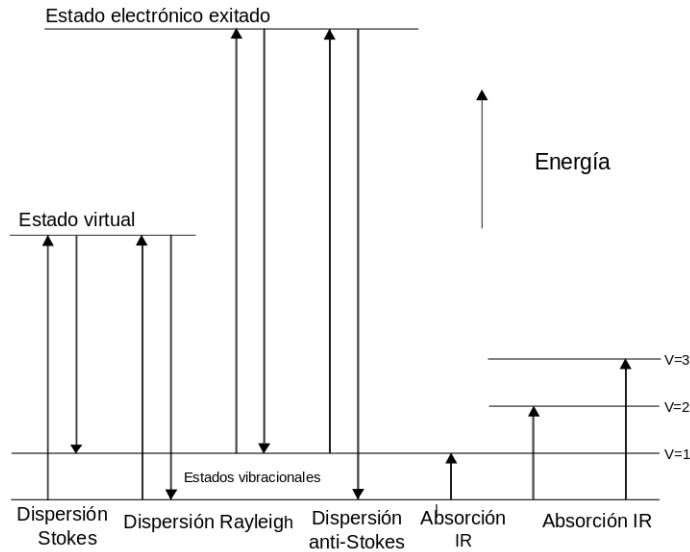


Figura 1.3: Diagrama de los estados vibracionales, se presentan los distintos efectos de la dispersión bajo radiación infrarroja y visible.

El fundamento físico bajo el cual opera esta técnica se enuncia de la siguiente manera: cuando la radiación ilumina a la molécula el campo eléctrico de la onda induce una polarización la cual hace que absorba y/o emita radiación con determinada frecuencia, en la Figura 1.4 se presenta una idea del proceso antes descrito [51].

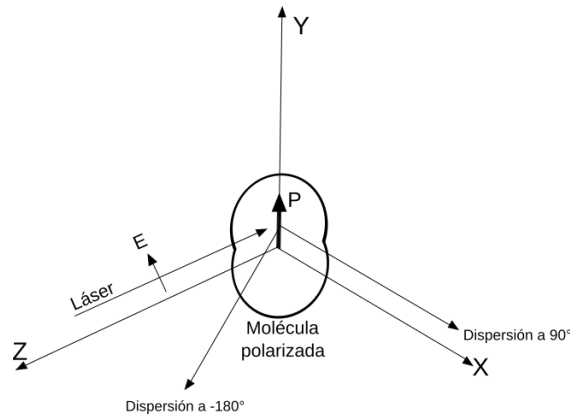


Figura 1.4: Polarización de la molécula.

La polarización es expresada como:

$$P = \alpha E \tag{1.16}$$

**CAPÍTULO 1. § FUNDAMENTOS TEÓRICOS**  
**1.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

---

donde el campo eléctrico esta dado como

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1.17)$$

Considerando que los modos de vibración de la molécula son

$$Q_j = Q'_j \cos 2\pi\nu_j t \quad (1.18)$$

con  $\nu_j$  la frecuencia característica de los modos normales de la  $j$ -ésima molécula. Por otro lado, la polarización de los electrones en la molécula están dados como

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\delta\alpha}{\delta Q_j} \right) Q_j + \dots \quad (1.19)$$

Sustituyendo las expresiones anteriores se obtiene que la polarización esta dada como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{E_0 Q'_j}{2} \left( \frac{\delta\alpha}{\delta Q_j} \right) (\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_j)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_j)t) \quad (1.20)$$

De este resultado se pueden clasificar las tres frecuencias de dispersión, es decir, cuando la frecuencia es la misma que la del láser se obtiene la dispersión de Rayleigh, cuando la frecuencia es  $\nu_0 + \nu_j$  la dispersión es anti-Stokes y finalmente si la frecuencia es  $\nu_0 - \nu_j$  es Stokes.

El funcionamiento general de un equipo de espectroscopía Raman es el siguiente:

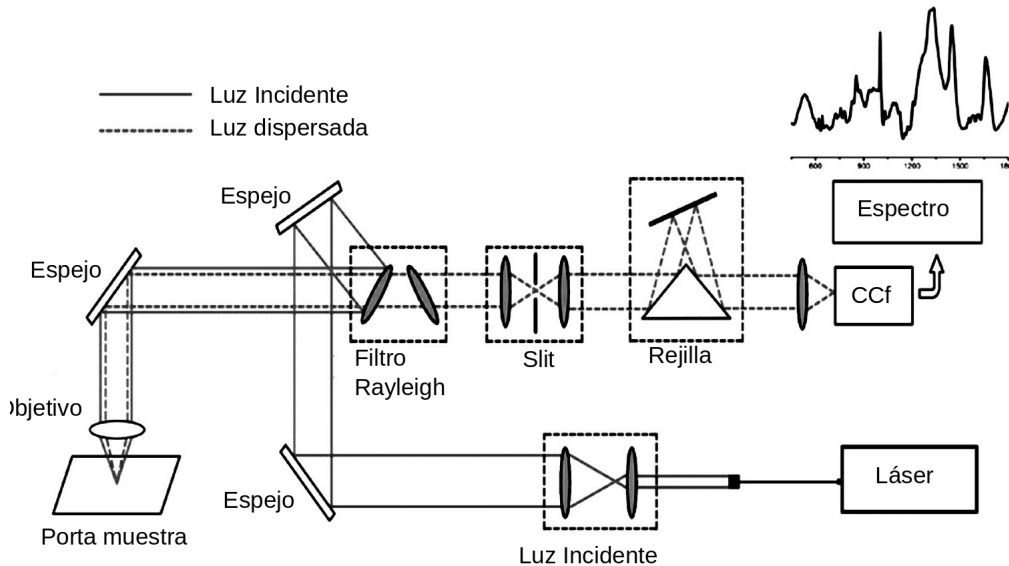


Figura 1.5: Esquema de un espectrometro Raman .

### Espectroscopía FTIR

La espectroscopía infrarroja es una técnica de caracterización que basa su método en la vibración de las moléculas; la absorción de la radiación infrarroja determina las características estructurales del material: como la fuerza y distancia de los enlaces, así como los grupos funcionales [43,52].

El espectro infrarrojo es dividido en tres secciones, el infrarrojo lejano ( $< 400cm^{-1}$ ), medio ( $4000 - 400cm^{-1}$ ) y cercano ( $13,000 - 4000cm^{-1}$ ). Siendo de mayor interés los dos primeros, ya que en estos intervalos se presentan las vibraciones de las moléculas. Los enlaces que se forman tienen  $3n - 6$  grados vibracionales, los cuales están relacionados con los  $3n$  grados de libertad, las tres direcciones traslacionales y los tres grados de rotación, obteniendo únicamente los grados relacionados con la vibración [52].

Como ya se mencionó anteriormente, los espectros de absorción infrarroja se obtienen de la interacción de la radiación incidente con la materia, pero para que este proceso se lleve a cabo es necesario que el momento dipolar eléctrico de la molécula cambie, de esta manera se asocia este cambio con las vibraciones y rotaciones. Entre mayor sea el cambio mayor será la banda de absorción. Para cuantificar los cambios en las vibraciones es necesario considerar un coeficiente de elasticidad y las masas de las moléculas, usando para esto la masa reducida.

El método experimental usado es el FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), por sus siglas en inglés. Este es un sistema basado en la interferencia entre dos haces para producir un interferograma. El interferómetro que usualmente es usado es el interferómetro de Michelson [53], vea la Figura [1,6].

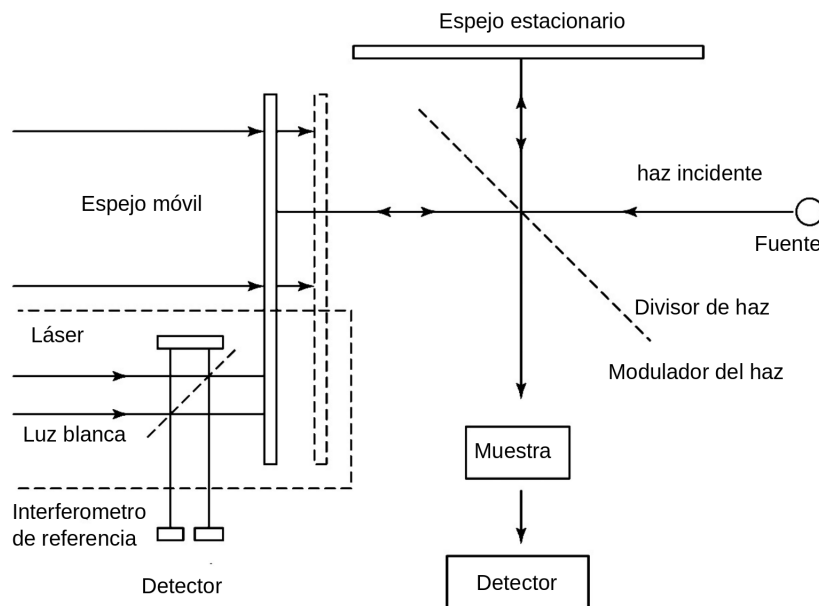


Figura 1.6: Interferómetro de Michaelson.

En general un dispositivo FTIR tiene los siguientes componentes; una fuente, un interferómetro, muestra, detector, amplificador, convertidor de análogo a digital y una computadora. Para relacionar la intensidad medida por el detector  $I(\delta)$  y la densidad de potencia espectral para un determinado  $\tilde{\nu}$ , dado como  $B(\tilde{\nu})$ , se tiene [53]:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (1.21)$$

además que

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (1.22)$$

ambas ecuaciones son transformadas de Fourier. La primera representa la variación de la densidad en función de la diferencia de la longitud de la trayectoria la cual corresponde al patrón de interferencia. La segunda ecuación muestra la variación de la densidad en función del número de onda.

El análisis de los espectros se realiza en función de los grupos de frecuencias que asocian determinada banda con una parte de la molécula, para simplificar el proceso se hacen subdivisiones del espectro infrarrojo. Para la región media ( $4000 - 400\text{cm}^{-1}$ ) se subdivide en cuatro regiones, a saber, región X-H de elongación ( $4000 - 2500\text{cm}^{-1}$ ), región de triple enlace ( $2500 - 2000\text{cm}^{-1}$ ), región de doble enlace ( $2000 - 1500\text{cm}^{-1}$ ) y la región de la huella dactilar comprendida en ( $1500 - 600\text{cm}^{-1}$ ). La región del infrarrojo cercano está principalmente conformada por la superposición de varias bandas de baja intensidad. Finalmente para la región del infrarrojo lejano ( $400 - 150\text{cm}^{-1}$ ) se puede hallar información sobre moléculas con átomos pesados, torsiones moleculares y vibraciones de la red. En general se pueden enumerar algunos puntos útiles para identificar la estructura de la molécula [52].

- Identificar el intervalo en el que se encuentra el espectro y vea a cuáles bandas les corresponde el número de onda más alto.
- Usar el extremo inferior del número de onda del espectro para identificar posibles elementos.
- Los sistemas tienen un grupo funcional específico.
- El espectro es aditivo, es decir, suma los espectros individuales.
- La intensidad del espectro está en función de la concentración del compuesto.

Finalmente es importante mencionar que algunos efectos que pueden modificar la forma del espectro son la combinación y acoplamiento de bandas, la resonancia de Fermi.

## 1.4. Caracterización óptica

### 1.4.1. Espectro de absorción (UV-VIS)

La interacción de la radiación UV (200-400 nm) y VIS (400-800 nm) con la materia brinda información sobre las transiciones electrónicas de los átomos y moléculas. La absorción óptica es una técnica que mide la absorción de la radiación en función de la frecuencia o longitud de onda. Para cuantificar la absorción de un material se usa la ley de Bouguer Lambert Beer [41,47], la cual establece una relación entre la intensidad de la luz irradiada sobre la muestra  $I_0$  y la que sale de ella  $I$ , i.e.  $dI(\lambda)/d\lambda = -\alpha I(\lambda)$ , siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción; resolviendo la ecuación se obtiene

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha t) \quad (1.23)$$

Suponiendo que se tienen dos estados, el estado excitado  $N'$  y el estado base  $N$ , se puede escribir el coeficiente de absorción como  $\alpha(\nu) = \sigma(\nu)(N - N')$ . Siendo  $\sigma$  la sección transversal de la transición. Experimentalmente se considera un haz de intensidad baja, de tal manera que  $N \gg N'$ , entonces el coeficiente de absorción se puede escribir como  $\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N$  donde  $\sigma(\nu)$  [ $\text{cm}^2$ ] representan la habilidad de nuestro sistema para absorber la radiación con frecuencia  $\nu$ .

De esta manera se puede definir la absorbancia como

**CAPÍTULO 1. § FUNDAMENTOS TEÓRICOS**  
**1.4. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA**

---

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon CL \quad (1.24)$$

donde  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar, L al ancho de la muestra y C a la concentración de la sustancia. Note que la absorbancia es proporcional a la concentración molar de la muestra, y de manera análoga se define la transmitancia como :

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (1.25)$$

Las reglas de selección para esta técnica son las siguientes

1.  $\Delta S = 0$  en el cual se permiten las transiciones  $S \rightarrow S$  y  $T \rightarrow T$  pero se prohíben las  $S \rightarrow T$  y  $T \rightarrow S$
2.  $\Delta I = \pm 1$  Regla de Laporte

A partir de la absorbancia se puede encontrar información sobre el sistema, como la intensidad de una banda electrónica, la energía de la banda prohibida  $Eg$ , ya sea directa o indirecta.

De las integrales de la intensidad tanto experimentales como las calculadas teóricamente es posible determinar la intensidad de una banda electrónica

$$f = \frac{\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}_{obs}}{\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}_{cal}} = \frac{4\epsilon_0 m c^2 \log 10}{N_L e^2} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}_{obs}$$

Siendo  $f$  fuerza de oscilación, la cual modela como un electrón excitado es atraído al núcleo de la molécula;  $m$  es la masa del electrón,  $N_L$  es el número de Loschmidt,  $c$  es la velocidad de la luz,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica y  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar que se reduce a  $\int \epsilon(\tilde{\nu}) \approx \Delta\tilde{\nu}_{1/2}$

El arreglo experimental típico consiste en una fuente, un monocromador, porta muestra, detector y amplificador, vea la figura siguiente [54]

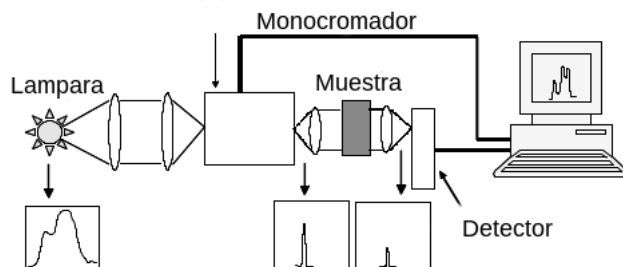


Figura 1.7: Diagrama general de un espectrofotómetro.

## 1.5. Luminiscencia

La luminiscencia se define como la emisión de luz de un material debido a la excitación energética de un medio externo, el cual puede ser: luz, calor, electrones, energía mecánica, rayos X, entre otros [47, 55]. En particular, si la excitación se realiza con fotones recibe el nombre de fotoluminiscencia, la cual se divide en fosforescencia y fluorescencia, correspondiente al tiempo  $\tau$  que se tarda entre la excitación y la luminiscencia. Para el primer proceso  $\tau > 10^{-6}s$  y tiene la característica de que el material continúa emitiendo aún cuando la fuente es removida, por el contrario para procesos fluorescentes  $\tau < 10^{-6}s$  y la emisión cesa inmediatamente después de que la fuente es retirada [55,56].

Los materiales fotoluminiscentes por lo general absorben radiación UV y la transforman en radiación VIS. Este fenómeno surge de la excitación de electrones, dando lugar a transiciones radiativas  $S_1 \rightarrow S_0$ , es decir, de estados electrónicos excitados con la misma multiplicidad que el estado base. Para tener una buena eficiencia es necesario que las transiciones radiativas predominen sobre las no radiativas. Estas transiciones se pueden ilustrar mediante el diagrama de Jablonski [57], Figura 1.8, el cual representa los niveles de energía y el proceso de emisión. Si la emisión del fotón es de una menor energía que la de excitación corresponde a un proceso de Stokes, en el caso contrario es Anti-Stokes.

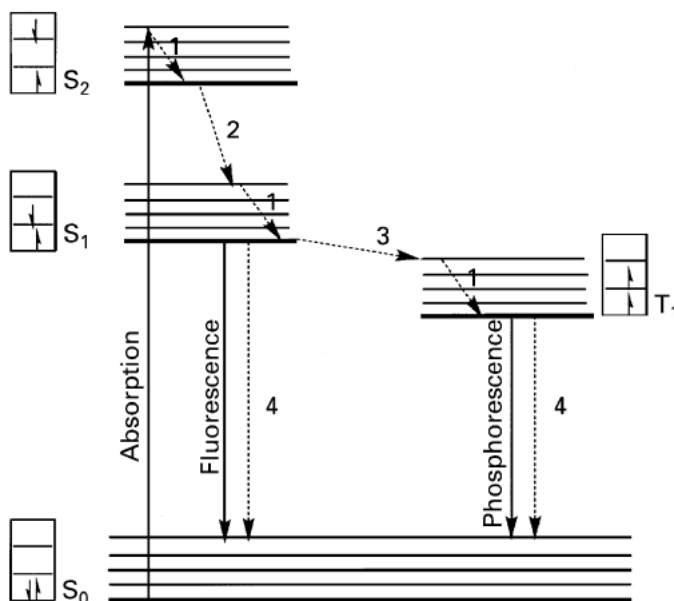


Figura 1.8: Diagrama de Jablonski

La fabricación de materiales con fines luminiscentes generalmente se hace a partir de la introducción de impurezas, como lo pueden ser los lantánidos trivalentes, metales de transición, etc. A este proceso se le llama luminiscencia extrínseca. Las emisiones del material dependen de la concentración y de las propiedades del dopante. Dentro de los procesos luminiscentes se puede clasificar un proceso denominado *luminiscencia sensibilizada* [58], en la cual los activadores o impurezas al tener una absorción de poca eficiencia en el UV hacen uso de la transferencia de energía o de procesos de la propia matriz para la emisión de luz. Para cuantificar los procesos luminiscentes se estudian los espectros de emisión y excitación descritos a continuación.

### 1.5.1. Espectros de excitación

Los espectros de excitación corresponden a la intensidad de la luminiscencia en la muestra debido a la radiación de la fuente con un intervalo de longitudes de onda y medido respecto de una longitud de onda en particular. Esta técnica brinda información sobre la estructura de los estados electrónicos por encima del estado fundamental.

### 1.5.2. Espectros de emisión

Los espectros de emisión representan la intensidad de la luz emitida en varias longitudes de onda debido a las transiciones radiativas de los electrones, en función de la excitación de una longitud de onda determinada; esta longitud de onda se determina a partir de la máxima absorbancia de la muestra. Para la medición de los espectros de excitación y emisión se usa un espectrofluorímetro, el cual contiene monocromadores tanto para los procesos de emisión como los de excitación. Las técnicas de emisión y excitación son complementarias ya que al identificar la longitud máxima de emisión, ésta es usada para encontrar cuál es la longitud de excitación óptima.

## 1.6. Diagramas de cromaticidad

Para cuantificar los estímulos cromáticos de las emisiones se usa el sistema CIE 1931 por sus siglas en francés (Commission Internationale de l'Eclairage). En el cual se establece que para generar todos los colores basta usar la combinación de tres colores primarios, rojo, verde y azul (RGB). El proceso consiste en parametrizar dos coordenadas de color ( $x, y$ ) y la luminosidad ( $Y$ ). Este proceso está fundamentado en el hecho de que fisiológicamente el ojo humano tiene tres tipos de conos sensibles al color.

Para definir la cromaticidad es necesario considerar varios factores como: la fuente luminosa, la absorción del material y la percepción del ojo humano. Para obtener los valores objetivos de los tres estímulos se hace una ponderación de la distribución del espectro de emisión y se integra sobre las longitudes de onda visibles. Vea que para los valores de los triestímulos es necesario conocer el espectro de energía de la fuente  $S(\lambda)$ , el espectro de transmisión de los lentes  $T(\lambda)$  y las funciones  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  y  $\bar{z}$ . Entonces los valores son calculados como [59,60]:

$$X = k \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \quad (1.26)$$

$$Y = k \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \quad (1.27)$$

$$Z = k \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \quad (1.28)$$

donde  $k = 100 \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)d\lambda$  que permite a  $Y$  ser un buen lente difusor.

Para describir el color solo es necesario usar dos estímulos de referencia, a la relación de  $X, Y$  y  $Z$  con  $x, y$  y  $z$  da lugar a las coordenadas de color, las cuales siempre suman 1 y se definen como [60]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1.29)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1.30)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (1.31)$$

Generalmente las coordenadas  $(x, y)$  son usadas para representar el color.

### 1.6.1. Índice de Reproducción Cromática

Por otro lado el CRI Índice de Reproducción Cromática (por sus siglas en inglés) permite conocer la calidad de la luz, se puede entender como la habilidad de la luz para reproducir los colores del objeto que ilumina, escalando esta habilidad hasta 100, siendo este la mejor reproducción. Para determinar el valor del CRI primero se debe calcular la diferencia  $\Delta E_i$  de 14 muestras Munsell iluminadas con una luz de referencia y con la de interés, todo bajo un espacio de color CIEUVW. La radiación de referencia es Planckiana si el valor CCT < 500 K o luz natural para el caso contrario [61,62].

El índice de reproducción especial  $R_i$  para el color de cada muestra se obtiene de:

$$R_i = 100 - 4,6\Delta E_i, \quad i = 1, \dots, 14 \quad (1.32)$$

Entonces el valor CRI ( $R_a$ ) se calcula como:

$$R_a = \sum_{i=1}^8 \frac{R_i}{8} \quad (1.33)$$

### 1.6.2. Temperatura de Color Correlacionada

La Temperatura de Color Correlacionada (CCT), es un parámetro que permite caracterizar el color en una escala lineal. A diferencia del color real que es determinado por una distribución de energía. Este valor es útil para clasificar los tipos de aplicaciones, para valores pequeños de CCT se tienen temperaturas cálidas (más rojos) mientras que para valores altos se tienen temperaturas frías (más azules). Para calcular este valor, considere un punto central del diagrama de cromaticidad  $(x_e, y_e)$ , tome una línea de este punto a un punto  $(x, y)$  a través del camino Planckiano, la cual representa una temperatura de color  $T$ . La tangente del ángulo entre el eje  $y$  y la línea trazada es la recíproca a la pendiente [63]:

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e} \quad (1.34)$$

Note que se usa el valor recíproco porque es un valor finito, mientras que la pendiente es discontinua en 90 grados. La temperatura de color correlacionada se calcula a partir de la siguiente función polinomial.

$$T = an^3 + bn^2 + cn + d \quad (1.35)$$

A partir de la aproximación de McCamy's [63,64] se puede escribir la ecuación para los valores de CCT como:

$$T = 449n^3 + 3525n^2 + 6823,3n + 5520,33 \quad (1.36)$$

### 1.6.3. Eficacia Luminosa de la Radiación

La Eficacia Luminosa de la Radiación (LER) mide la eficiencia de la conversión de la radiación en luz, las unidades usadas son lúmenes por watt [lm/W] [61,62].

$$LER = K_m \frac{\int_{\lambda} V(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda} S(\lambda)d\lambda} \quad (1.37)$$

Donde  $K_m$  corresponde al máximo valor de LER,  $V(\lambda)$  es la función estándar para visión fotópica y  $S(\lambda)$  es el espectro de emisión normalizada.

## 1.7. Tiempos de vida

Los tiempos de vida corresponden al lapso de tiempo que tardan los electrones en regresar del estado excitado al estado base. Los procesos ocurren frecuentemente en una escala de tiempo de nanosegundos a milisegundos por lo que ésta técnica provee información sobre los procesos de recombinación electrónica.

Experimentalmente se pueden medir los tiempos de vida mediante dos técnicas [65]: la primera denominada *fase-modulación o armónica* y la segunda *medición de pulso*, siendo la segunda la usada en este trabajo. En este proceso la muestra es excitada con un pulso breve de luz y se mide el tiempo de decaimiento de la intensidad de la fluorescencia.

Como ya se mencionó, se hace incidir sobre la muestra un pulso corto, suponiendo que hay una población  $N_0$  de electrones en el estado excitado, la tasa de decaimiento se expresa como  $dN/dt = -(\gamma + \kappa)N$ , (con  $N(t) = N_0$  en  $t = 0$ ), resolviendo la ecuación se obtiene  $N(t) = N_0 \exp(-t/\tau)$ , donde  $N$  es el número de moléculas excitadas al tiempo  $t$  y  $\tau$  corresponde al tiempo de vida.

$$\tau = \frac{1}{\gamma + \kappa} \quad (1.38)$$

Donde  $\gamma$  y  $\tau$  son las razones de decaimiento radiativo y no radiativo, respectivamente.

Otra forma de cuantificar los tiempos de vida es considerando el promedio del tiempo que el material tarda en los estados excitados [66-68],

$$\tau = \frac{\sum_i t_i N_i(t)}{\sum_i N_i(t)} \quad (1.39)$$

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt} \quad (1.40)$$

Resulta de interés ver que la intensidad luminiscente se puede calcular en función de los tiempos de vida media y la densidad de los centros luminosos en estado excitado, la expresión que marca dicha relación es:

$$I = \frac{N}{\tau} \quad (1.41)$$

### 1.7.1. Modelo de Dexter

La explicación teórica de los procesos luminiscentes resulta de gran complejidad, en particular al aplicarse en el mecanismo por el cual la energía de excitación es transferida a los sensibilizadores o a los activadores, así como la eficiencia en función de la temperatura y de la concentración de los dopantes. Es por ello que el modelo de Dexter explica los procesos de transferencia [58].

Sean  $x_s$  las impurezas sensibilizadoras y  $x_a$  los activadores; considere bajas concentraciones para  $x_s$  y  $x_a$ , de tal manera que no hay interacción mutua, de igual manera la probabilidad de transferencia de un sensibilizador a otro es despreciable. Las interacciones entre las vibraciones de la matriz y los  $x_s$ ,  $x_a$  se mide experimentalmente. Además se considera que no hay fotoconductividad.

El proceso de transferencia y emisión se puede dividir en los siguientes pasos: primero los sensibilizadores absorben la energía de los fotones  $E_0$ ; en seguida los alrededores de los sensibilizadores se relajan de modo que la energía eléctrica disponible en una transición radiativa sea  $E_1 < E_0$ , este proceso ocurre en  $10^{-13} s$  o más y el exceso de energía se disipa en fonones; en tercer lugar se da la transferencia de energía de  $E_1$  al activador, el tiempo que tarda este proceso depende de la concentración de  $x_a$ ; el cuarto proceso puede ser dividido en dos casos: a) los alrededores del activador se pueden relajar con una energía disponible para una transferencia radiativa tal que  $E_2 < E_1$ . b) los alrededores del activador se relajan a un estado similar sin excitar. Finalmente como último paso se da la emisión de energía  $E_2$ .

Para modelar el fenómeno considere la función de onda que describe el proceso. De la teoría de perturbaciones se tiene que la probabilidad de transición es  $2\pi/\hbar|\langle H_1 \rangle|^2\rho_e$  donde  $\rho_e$  es la densidad de los estados,  $\langle H_1 \rangle$  es la matriz hamiltoniana con elementos de perturbación entre los estados iniciales y finales. El estado inicial  $\Psi_I$  corresponde al estado en el que el sensibilizador S está excitado  $\psi'_s$  y el activador A está en el estado base  $\psi_a$ . El estado final  $\Psi_F$  es aquel en que el sensibilizador S está en el estado base  $\psi_s$  y A está excitado  $\psi'_a$ . Entonces la probabilidad de que la energía sea transferida de un sensibilizador S a un activador A es

$$P_{sa} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_e \left| \int \Psi_I^* H_1 \Psi_F d\tau \right|^2 \quad (1.42)$$

En general las transiciones entre los estados inicial y final dependen de la polarización,  $\langle H_1(\omega'_s, \omega_a; \omega_s, \omega'_a) \rangle_{IF}$ , es decir  $\Psi_I(\omega'_s, \omega_a)$  y  $\Psi_F(\omega_s, \omega'_a)$ . La energía de excitación de los electrones en S en el estado  $\Psi_I$  es  $E = \omega'_s - \omega_s$  y la energía en el activador en el estado  $\Psi_F$  es  $E = \omega'_a - \omega_a$

Para obtener la probabilidad total de la energía transferida de S a A, es necesario considerar el principio de Franck Condon [79], el cual establece que hay una probabilidad pequeña de que la energía de una transición electrónica sea disipada en la matriz. Por ello es necesario que la probabilidad de transición contenga una función delta de Dirac, obteniendo entonces:

$$P_{sa} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_I \sum_F (g'_s g_a)^{-1} \int d\omega'_a \int d\omega_s \int d\omega_a P_a(\omega_a) \int d\omega'_s P'_s(\omega'_s) |\langle H_1(\omega'_s, \omega_a; \omega_s, \omega'_a) \rangle_{IF}|^2 \delta[(\omega'_s - \omega_s) - (\omega'_a - \omega_a)] \quad (1.43)$$

donde los factores  $g'_s$  y  $g_a$  corresponden a la degeneración de los niveles de excitación de un átomo o una molécula de S y A, respectivamente. La suma sobre  $I$  y  $F$  representan la suma sobre todas las posibles transiciones que pueden contribuir a la transferencia, estas sumas son sobre  $i_s, i_a, f_s$  y  $f_a$ .

Si el estado base A es no degenerado, las sumas sobre  $i_a$  deben ser removidas y  $g_a$  debe ser la unidad y  $E = \omega'_a - \omega_a = \omega'_s - \omega_s$ ; de esta manera la probabilidad es

$$P_{sa} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_I \sum_F (g'_s g_a)^{-1} \int dE \int d\omega_a P_a(\omega_a) \int d\omega'_s P'_s(\omega'_s) |\langle H_1(\omega'_s, \omega_a; \omega_s - E, \omega_a + E) \rangle_{IF}|^2 \quad (1.44)$$

Para determinar la probabilidad  $P_{sa}$  es necesario conocer  $H_1$ , es decir, la interacción entre S y A. Esta interacción se expresa como la suma de todas las interacciones de Coulomb, entre los electrones exteriores y los que están en el centro de A. Haciendo una expansión de Taylor se obtiene  $H_1$  en términos de las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo e interacciones de orden superior, tomando únicamente el primer término (dipolo-dipolo) y sustituyendo en la ecuación (anterior) se obtiene

$$P_{sa}(dd) = \frac{4\pi e^4}{3\hbar k^2 R^6 g'_s g_a} \sum_I \sum_F \int dE \int d\omega'_s P'_s(\omega'_s) |\langle r_s(\omega'_s, \omega'_s - E) \rangle|^2 \int d\omega_a P_a(\omega_a) |\langle r_s(\omega_a, \omega_a + E) \rangle|^2 \quad (1.45)$$

La ecuación anterior se puede expresar considerando parametros experimentales y tomando la probabilidad de una transición radiativa espontánea de un átomo aislado de un estado inicial  $i$  a un estado final  $f$ ,  $A(if) = \frac{4e^2 E^3}{3\hbar^4 c^3} |\langle \mathbf{r}_{if} \rangle|^2$  como:

$$A(E) = \sum_i \sum_f \frac{4e^{2E^3}}{3\hbar^4 c^3 g'} \left( \frac{\xi_c}{\xi} \right)^2 n^3 \int |\langle r_{if}(\omega', \omega' - E) \rangle|^2 p'(\omega') d\omega' \quad (1.46)$$

donde  $(\xi_c/\xi)^2$  cooresponde a la relación entre el campo dentro del cristal y un átomo aislado,  $n$  es el índice de refracción. Considerando que la forma de la función  $A(E)$  esta determinada por el espectro de emisión y la relación  $\int A(E)dE = 1/\tau$  se normaliza se puede establecer la relación

$$\sum_i \sum_f \int |\langle r_{if}(\omega', \omega' - E) \rangle|^2 p'(\omega') d\omega' = \frac{3\hbar^4 c^3 g'}{4n^3 e^2 E^3} \left( \frac{\xi}{\xi_c} \right)^2 \frac{1}{\tau} f(E) \quad (1.47)$$

### 1.7.2. Aproximación de Reisfeld

La probabilidad de la transferencia de energía por una interacción dipolo-dipolo eléctrico considerando la aproximación de Born Oppenheimer y el modelo de Dexter se tiene [58, 80]:

$$P_{da}(dd) = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_a}{4\pi R^6 n^4 \tau_d} \left( \frac{\epsilon}{k^{1/2} \epsilon_0} \right)^4 \int \frac{f_d(E) F_a(E)}{E^4} dE \quad (1.48)$$

siendo  $R$  la separación entre dos núcleos,  $\epsilon_c$  es el campo eléctrico dentro del cristal,  $\epsilon$  es el campo eléctrico en el vacío,  $n$  es el índice de refracción,  $f_d(E)$  es la forma de la banda de emisión normalizada a la unidad,  $\int f_d(E)d = 1E$ ,  $E$  es la energía y los subíndices  $d$  y  $a$  indican a los sensibilizadores y a los activadores.

La ecuación 1.48 puede escribirse como

$$P_{da}(dd) = \frac{3\hbar c^4 Q_a Q_d}{4\pi^3 R^6 n^2} \left( \frac{g_d}{g'_d} \right) \left( \frac{\epsilon}{k^{1/2} \epsilon_0} \right)^4 \int \frac{f_d(E) F_a(E)}{E^4} dE \quad (1.49)$$

donde  $g_d$  es la degeneración del estado base del sensibilizador y  $g'_d$  del activador.  $Q_d$  es el área de absorción debajo de la curva. La ecuación 1.49 se puede escribir en función de los resultados experimentales del sistema a tratar.

El rendimiento de la energía de transferencia  $\eta_t$  se define como [58]:

$$\eta = P_{da} \tau_d (1 + P_{da} \tau_d) \quad (1.50)$$

Con  $\tau_d$  la constante de decaimiento para un sensibilizador. La eficiencia de transferencia de energía por la interacción de un dipolo-dipolo se expresa como:

$$\eta_t = 1 - \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1.51)$$

donde  $\eta$  es el rendimiento de la fluorescencia en presencia de un activador,  $\eta_0$  es el rendimiento sin la presencia de un activador. Es importante mencionar que la fuerza de transición de un cuadripolo es más débil que la del dipolo por un factor de  $(a/\lambda_{abs})^2$

### 1.7.3. Modelo de Inokuti Hirayama

La transferencia de energía entre moléculas ha sido un tema de gran estudio, experimentalmente se ha observado de la luminiscencia que las moléculas sensibilizadoras son excitadas en función de las moléculas activadoras y el tiempo de decaimiento de los sensibilizadores depende de la concentración de los activadores.

Para considerar un modelo teórico considere a dos tipos de moléculas, activadoras y sensibilizadores, las cuales están en un medio inerte. Además suponga que los dos tipos de moléculas tienen solo un estado excitado en una región de energía adecuada. Para éste estudio es necesario suponer los siguientes tres puntos: a) El movimiento Browniano traslacional de todas las moléculas es lento de tal manera que cada proceso individual de transferencia de energía ocurre a una distancia definida. b) La variación constante de la transferencia de energía es independiente de la orientación de la molécula. c) La transferencia de energía solo ocurre de un sensibilizador a un activador.

A partir de algunas posibles configuraciones se puede calcular la probabilidad  $\rho(t)$  de encontrar un activador en un estado excitado, a) si el sensibilizador está excitado a un tiempo  $t = 0$  y no hay activadores presentes, la probabilidad  $\rho(t)$  es

$$\rho(t) = \exp(-t/\tau_0) \quad (1.52)$$

donde  $\tau_0$  es el recíproco del cambio constante de desactivación. b) si los activadores están presentes la probabilidad decrece más rápidamente, teniendo

$$\rho(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \prod_{k=1}^N \exp[-tn(R_k)] \quad (1.53)$$

donde  $N$  es el número total de activadores en un volumen finito cerca del sensibilizador,  $n(R_k)$  es el cambio constante de energía transferida de un sensibilizador  $D$  a un activador a una distancia  $R_k$ . El modelo de decaimiento  $\rho(t)$  depende del medio a considerar, macroscópicamente se ve como el promedio de  $\phi(t)$  de  $\rho(t)$  sobre un número infinitamente grande de sensibilizadores. Si  $\omega(R)$  es la distribución de probabilidad de la distancia  $R$  de los activadores-sensibilizadores en un volumen  $V$ , se puede escribir

$$\phi(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \left[ \int_V \exp(-tn(R)) \omega(R) dV \right]^N \quad (1.54)$$

El volumen considerado sobre el cual se hace la integral debe ser considerado lo suficientemente grande para contener el suficiente número de activadores, tales que  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  y  $N/V$ . Considerando que los activadores se encuentran distribuidos aleatoriamente alrededor de los sensibilizadores, se puede tomar a  $\omega(R)dV = 4\pi R^2 dR/V$  y tomar el volumen como una esfera de radio  $R_v$  ( $V = 4\pi R_v^3/3$ ), obteniendo entonces

$$\phi(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \left[ 4\pi/V \int_0^{R_v} \exp(-tn(R)) R^2 dR \right]^N \quad (1.55)$$

La función  $\phi(t)$  es proporcional a la intensidad de los sensibilizadores luminiscentes.

Para conocer el comportamiento de la función de decaimiento es conveniente usar los tiempos de decaimiento; hay varias formas de definir los tiempos de decaimiento, a saber [66, 68]:

$$\tau_m = \frac{\int_0^\infty t\phi(t)dt}{\int_0^\infty \phi(t)dt} \quad (1.56)$$

$$\phi(\tau_e) = \frac{1}{e} \quad (1.57)$$

donde  $\tau_e$  es la raíz de la ecuación 1.51.

Si la función de decaimiento es únicamente exponencial entonces  $\tau_m$  y  $\tau_e$  coinciden. Si el sistema ha sido excitado por  $\tau_0$  durante un largo tiempo y la excitación se apaga en  $t = 0$ , la intensidad de la luminiscencia después de un tiempo  $t$  es proporcional a

$$\int_t^\infty \phi(t') dt' \quad (1.58)$$

donde  $\phi(t')$  es la función de decaimiento para una excitación instantánea. Conviene considerar

$$\phi_s(t) = \frac{\int_t^\infty t\phi(t') dt'}{\int_t^\infty \phi(t') dt'} \quad (1.59)$$

Considerando que  $\phi_s(0) = 1$ . Vea que  $\tau_{ms}$  puede ser evaluada directamente de  $\phi(t)$

$$\tau_{ms} = \frac{\frac{1}{2} \int_0^\infty t^2 \phi(t) dt}{\frac{1}{2} \int_0^\infty t \phi(t) dt} \quad (1.60)$$

El rendimiento relativo de  $\eta/\eta_0$  de un sensibilizador luminiscente se define como el rendimiento del radio de luminiscencia en presencia del activador, que se expresa como:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \tau_0^{-1} \int_0^\infty \phi(t) dt \quad (1.61)$$

Entonces la eficiencia de la transferencia está dada como

$$1 - \frac{t}{t_0} \quad (1.62)$$

#### 1.7.4. Modelo de Burshtein

El modelo de Inokuti Hirayama corresponde a la interacción entre sensibilizadores y activadores debido a transferencias de energía, en este modelo las transferencias de sensibilizador a sensibilizador son despreciables. Para concentraciones altas de iones lantánidos este modelo resulta poco viable, ya que se producen interacciones de entre sensibilizadores que no pueden despreciarse. El modelo de Burshtein permite ampliar el modelo de Inokuti Hirayama, de tal manera que se consideran las interacciones entre sensibilizadores [82]. Para bajas concentraciones de sensibilizadores, la energía de transferencia entre sensibilizadores y activadores se puede escribir como [82,83]:

$$I(t) = I_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi}{3} N_A \Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right) (C_{DA} t)^{3/s} \right] \quad (1.63)$$

correspondiente al modelo de Inokuti Hirayama, donde  $N_A$  corresponde a la concentración del activador,  $\Gamma$  es la función gama,  $s$  es el parametro de interacción (para  $s = 6$  se tienen interacciones dipolo-dipolo) y  $C_{DA}$  es el parametro de la energía macroscópica de transferencia entre el activador y el sensibilizador.

El modelo de Burshtein establece que la excitación entra como una esfera alrededor del activador, el cual está dado por el radio de Foster. En el borde de la esfera, la excitación de un sensibilizador tiene la misma probabilidad tanto de ser atrapado por el activador que de emigrar fuera de la esfera. bajo la condición de que

$$\frac{C_{DA}}{C_{DD}} \ll N_D^{(m_{DD}-m_{DA})/2} \quad (1.64)$$

Donde  $N_D$  es la concentración de sensibilizadores. Si  $m_{DD} - m_{DA} = 6$  entonces  $C_{DD}/C_{DA} \ll 1$ . De tal manera que el modelo de Burshtein se expresa como:

$$I(t) = I_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi}{3} N_A \Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right) (C_{DA}t)^{3/s} - W_m t \right] \quad (1.65)$$

donde  $W_m$  es llamado el parametro de migración y cooresponde a:

$$W_m = \pi \left( \frac{2\pi}{3} \right)^{5/2} (C_{CA}C_{DD})^{1/2} N_D N_A \quad (1.66)$$

El parametro  $C_{DX}$  con  $X = A, D$  es intrinseco del material estudiado y se puede calcular su valor como:

$$C_{DX} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_{em}^D(\lambda) \sigma_{abs}^X(\lambda) d\lambda \quad (1.67)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $n$  es el índice de refracción,  $\sigma_{em}^D(\lambda)$ ,  $\sigma_{abs}^X(\lambda)$  son la sección transversal de la absorción y emisión de los activadores y sensibilizadores, respectivamente.

## Capítulo 2

### § Desarrollo experimental

#### 2.1. Equipos y reactivos

Las muestras se fabricaron a partir de los reactivos presentados en la tabla 1, obtenidos de la marca Sigma-Aldrich.

Reactivo	Pureza (%)	Punto de fusión(°C)
ZnO	99.0	1,975
$NH_4H_2PO_4$	98.5	190
$Dy_2O_3$	99.9	2,408
$EuN_3O_9$	99.9	
$AgCl$	99.0	455

Tabla 2.1: Reactivos y propiedades

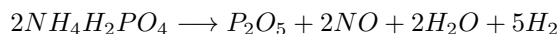
Los instrumentos para la manufactura y medición de las muestras fueron los siguientes.

Equipo	Marca	modelo
Báscula	A and D company	HR-202
Horno	Across International	CF1700
Espectrómetro de Luminiscencia	Edinburg Instruments	FLS1000
Difractometro de rayos X	Bruker	D8 Discover
Raman	Horiba Lab Raman	HR
FTIR	Bruker optic GmbH	vertex 70
UV-VIS	Cary	5000

Tabla 2.2: Instrumentos de manufactura y medición

#### 2.2. Metodología experimental

Para la fabricación de la matriz ( $40ZnO-60P_2O_5$ ) se parte de los reactivos ZnO(99.0%) y  $NH_4H_2PO_4$  (98.5%), este último utilizado como fuente de  $P_2O_5$ . El mecanismo de reacción que permite la obtención de  $P_2O_5$  queda explicado en la siguiente ecuación:



Para la fabricación de la matriz se propone una razón molar de 40/60%mol. Para la razón molar establecida, se generan los cálculos pertinentes para obtener sus valores en gramos, ponderando

**CAPÍTULO 2. § DESARROLLO EXPERIMENTAL**  
**2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

---

con un peso total de reactivos de 15.5 g. Esta cantidad relativamente grande en peso es propuesta por la alta volatilidad del reactivo  $NH_4H_2PO_4$ .

Los polvos reactantes se pesaron en una báscula electrónica HR-202, posteriormente fueron vertidos en un mortero de ágata, enseguida se pulverizaron de forma rigurosa hasta obtener una mezcla homogénea y se vierten en un crisol tipo copela, la cual no tuvo ninguna preparación previa. Posteriormente se llevó a cabo el proceso de fusión, para ello se introdujo la copela en un horno eléctrico CF1700 a una temperatura de 1200 °C en una atmósfera de aire. Las muestras permanecen dentro 50 min. Posteriormente se vierte la sustancia en un molde de acero en forma de disco, y se aplano con dos piezas de acero inoxidable con el fin de forzar la valencia +1 en los iones de plata y evitar su oxidación.

Las proporciones de los dopantes están medidas en relación a su peso molar, ya que los compuestos adicionales de los reactantes son evaporados en el proceso de fundición. A continuación se presentan los grupos de las muestras con los porcentajes de los dopantes.

Muestra	Ag(%mol)	Eu (%mol)
$E_{10}$	1	0.0
$E_{11}$	1	0.2
$E_{12}$	1	0.4
$E_{13}$	1	0.6
$E_{14}$	1	0.8
$E_{15}$	1	1.0

Tabla 2.3: Grupo  $E_{1i}$

Muestra	Ag(%mol)	Eu (%mol)
$E_{20}$	2	0.0
$E_{21}$	2	0.2
$E_{22}$	2	0.4
$E_{23}$	2	0.6
$E_{24}$	2	0.8
$E_{25}$	2	1.0

Tabla 2.4: Grupo  $E_{2i}$

Muestra	Ag(%mol)	Eu (%mol)
$E_{30}$	3	0.0
$E_{31}$	3	0.2
$E_{32}$	3	0.4
$E_{33}$	3	0.6
$E_{34}$	3	0.8
$E_{35}$	3	1.0
$E_{36}$	0	0.6

Tabla 2.5: Grupo  $E_{3i}$

**CAPÍTULO 2. § DESARROLLO EXPERIMENTAL**  
**2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

---

Muestra	Ag(%mol)	Eu (%mol)
$E_{40}$	4	0.0
$E_{41}$	4	0.2
$E_{42}$	4	0.4
$E_{43}$	4	0.6
$E_{44}$	4	0.8
$E_{45}$	4	1.0

Tabla 2.6: Grupo  $E_{4i}$

Muestra	Ag(%mol)	Dy (%mol)
$D_{10}$	1	0.0
$D_{11}$	1	0.2
$D_{12}$	1	0.4
$D_{13}$	1	0.6
$D_{14}$	1	0.8
$D_{15}$	1	1.0

Tabla 2.7: Grupo  $D_{1i}$

Muestra	Ag(%mol)	Dy (%mol)
$D_{20}$	2	0.0
$D_{21}$	2	0.2
$D_{22}$	2	0.4
$D_{23}$	2	0.6
$D_{24}$	2	0.8
$D_{25}$	2	1.0

Tabla 2.8: Grupo  $D_{2i}$

**CAPÍTULO 2. § DESARROLLO EXPERIMENTAL**  
**2.3. CARÁCTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS MUESTRAS**

Muestra	Ag(%mol)	Dy (%mol)
$D_{30}$	3	0.0
$D_{31}$	3	0.2
$D_{32}$	3	0.4
$D_{33}$	3	0.6
$D_{34}$	3	0.8
$D_{35}$	3	1.0
$D_{36}$	0	0.6

Tabla 2.9: Grupo  $D_{3i}$

Muestra	Ag(%mol)	Dy (%mol)
$D_{40}$	4	0.0
$D_{41}$	4	0.2
$D_{42}$	4	0.4
$D_{43}$	4	0.6
$D_{44}$	4	0.8
$D_{45}$	4	1.0

Tabla 2.10: Grupo  $D_{4i}$

### 2.3. Características físicas de las muestras

Las muestras obtenidas fueron sometidas a un control de calidad mediante una lámpara de mercurio con una longitud de onda de 250 y 360 nm, con el fin de verificar su homogeneidad. En la Figura 2.1 se muestran tres vidrios correspondientes a cada grupo, se observa una homogeneidad favorable. Los vidrios presentan una gran transparencia, (ver Figura 2.2), Las dimensiones para cada muestra son: 3 cm de diámetro con 3 mm de grosor.

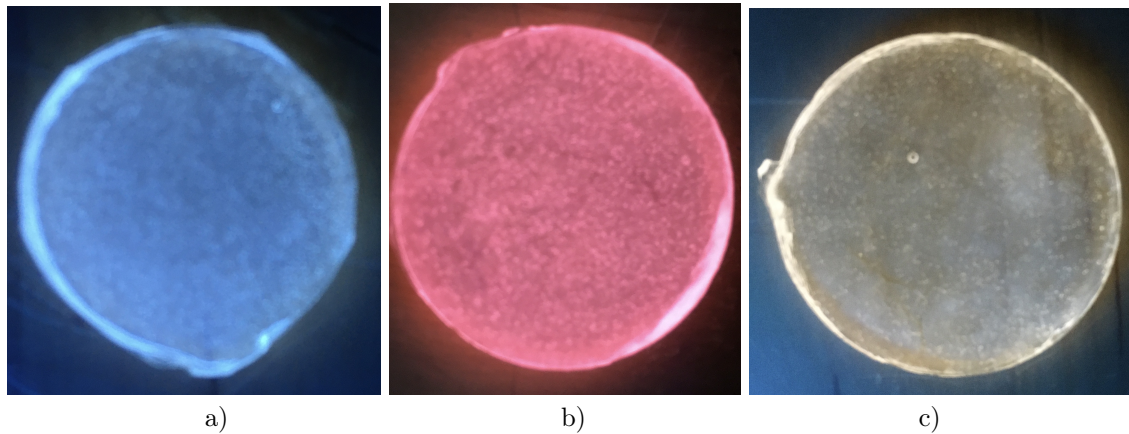


Figura 2.1: Muestras bajo la inspección de una lámpara con longitud de onda  $\lambda = 363nm$ .

Las muestras colocadas corresponden a la matriz dopada con  $Dy/Ag$ ,  $Eu/Ag$  y  $Dy/Eu/Ag$  respectivamente. Se observa que la muestra dopada con  $Dy$  tiene un tono azulado blanquecino mientras que las muestras con  $Eu$  presentan un tono rojizo característico, por otro lado, los vidrios con  $Dy/Eu/Ag$  tienen un tono más cálido pero no una emisión blanca.

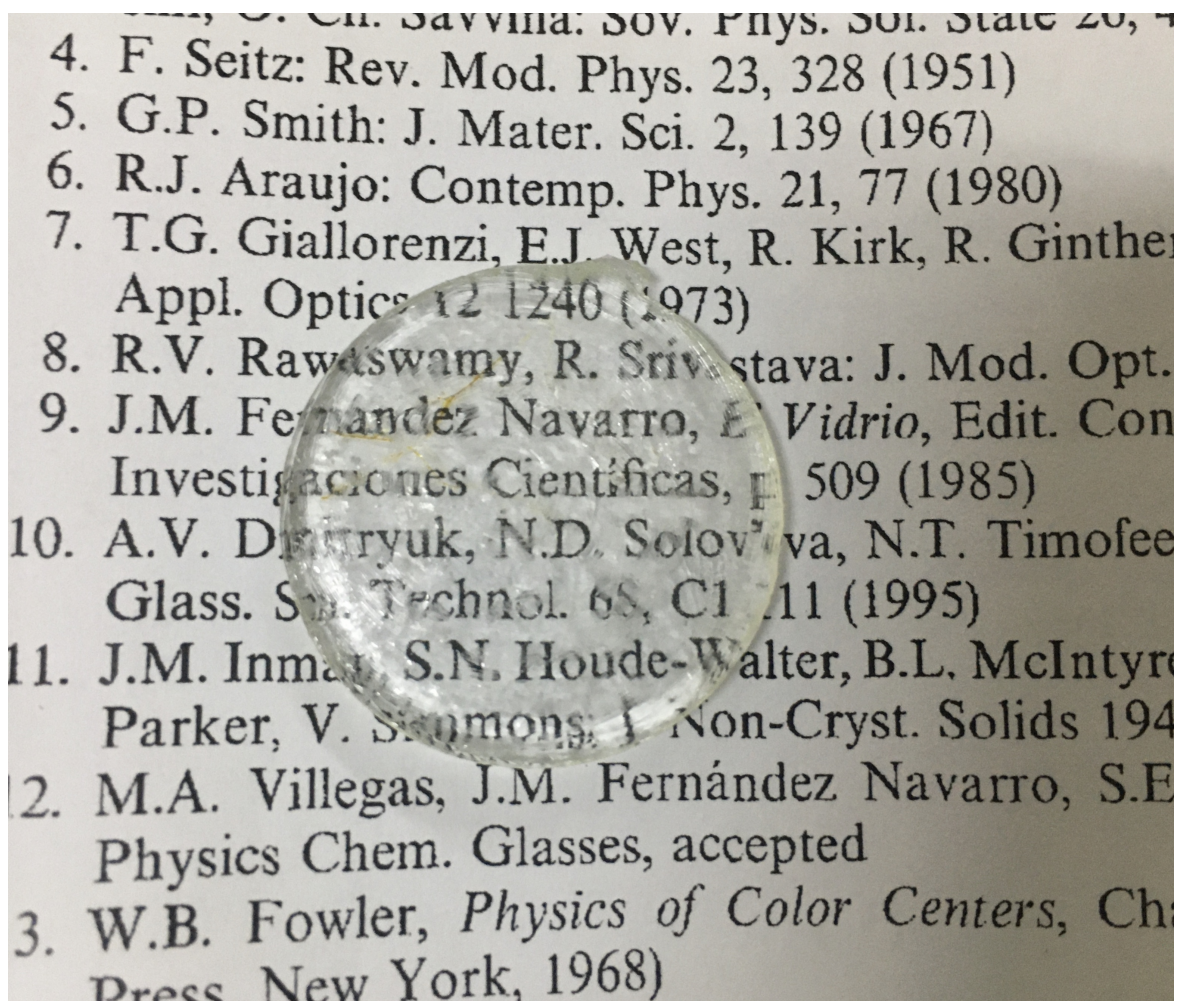


Figura 2.2: Transparencia cualitativa.



## Capítulo 3

### § Resultados y discusión

#### 3.1. Difracción de rayos X

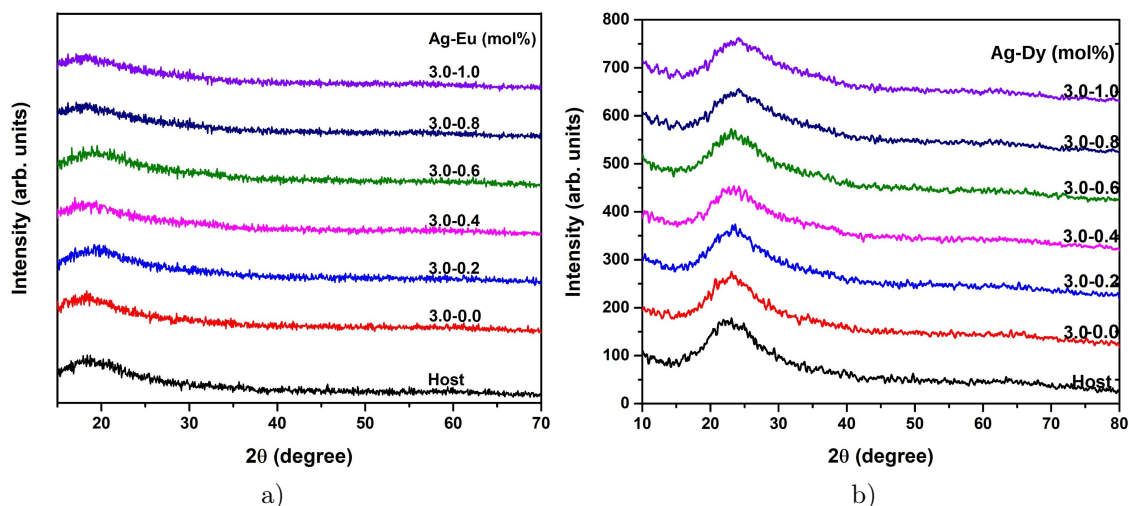


Figura 3.1: Difracción de rayos X para: a)  $E_{3i}$  ( $3Ag-xEu$ ) y b)  $D_{3i}$  ( $3Ag-xDy$ ).

En la Figura 3.1 a) y b) se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras  $E_{3i}$  ( $3Ag-xEu$ ) y  $D_{3i}$  ( $3Ag-xDy$ ). Se observa para las muestras con  $Eu$  que no hay picos correspondientes a un ordenamiento cristalino. Para las muestras con variaciones de  $Dy$  hay un ligero pico en  $2\theta = 23$  lo cual implica un ordenamiento de corto alcance, como se ha reportado [69, 70]. Note que mientras la concentración de  $Dy$  aumenta el pico sufre un ligero corrimiento hacia la derecha. El comportamiento vítreo se puede atribuir a las altas concentraciones del fosfato. En general, al aumentar las concentraciones de  $Eu$  y  $Dy$  no hay una modificación en la estructura del vidrio, dentro de la resolución del equipo.

### 3.2. Espectros Raman

Los espectros Raman correspondientes a las muestras con variaciones de europio y plata son presentados en las siguientes figuras:

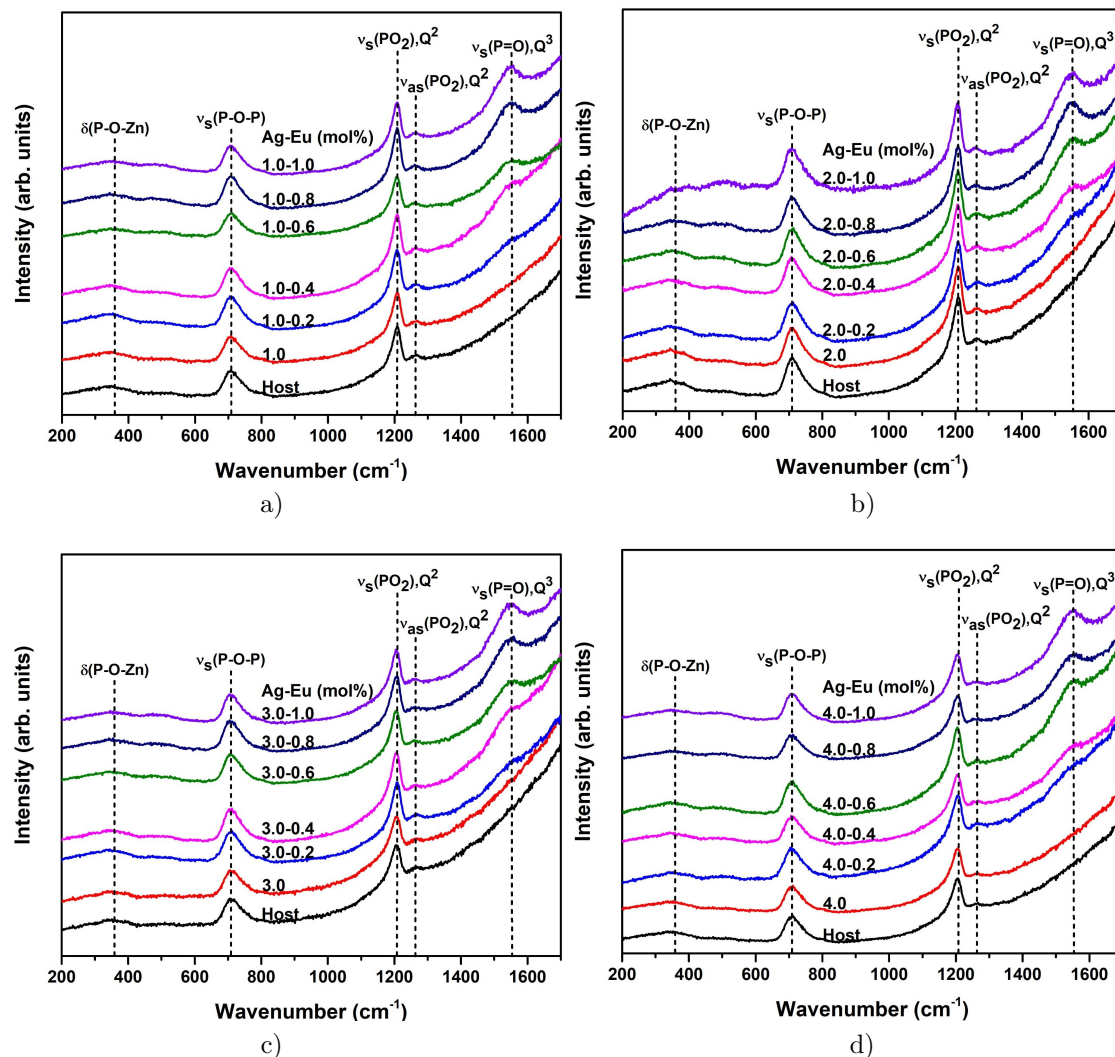


Figura 3.2: Espectros Raman de los grupos: a)  $E_{1i}$  ( $1Ag - xEu$ ), b)  $E_{2i}$  ( $2Ag - xEu$ ), c)  $E_{3i}$  ( $3Ag - xEu$ ) y d)  $E_{4i}$  ( $4Ag - xEu$ ).

En las Figuras 3.2 a)-d) se muestran los espectros Raman de los grupos  $E_{1i} - E_{4i}$ . Se observa una uniformidad general en los modos de vibración correspondientes a  $P - O - Zn$  en  $360cm^{-1}$ ,  $P - O - P$  en  $705cm^{-1}$  [71], así como  $PO_2$  en  $1200$  y  $1280cm^{-1}$  debido a estiramientos simétricos y antisimétricos respectivamente, igualmente se encontraron modos de  $P = O$  en  $1560cm^{-1}$  los cuales incrementan su intensidad al aumentar las concentraciones de  $Eu$  [72]. Las muestras de los grupos  $E_{2i}$  y  $E_{3i}$  muestran un óptimo en  $1200cm^{-1}$  con respecto a los grupos no enunciados.

Por otro lado, para las muestras con Dy se tienen los siguientes espectros:

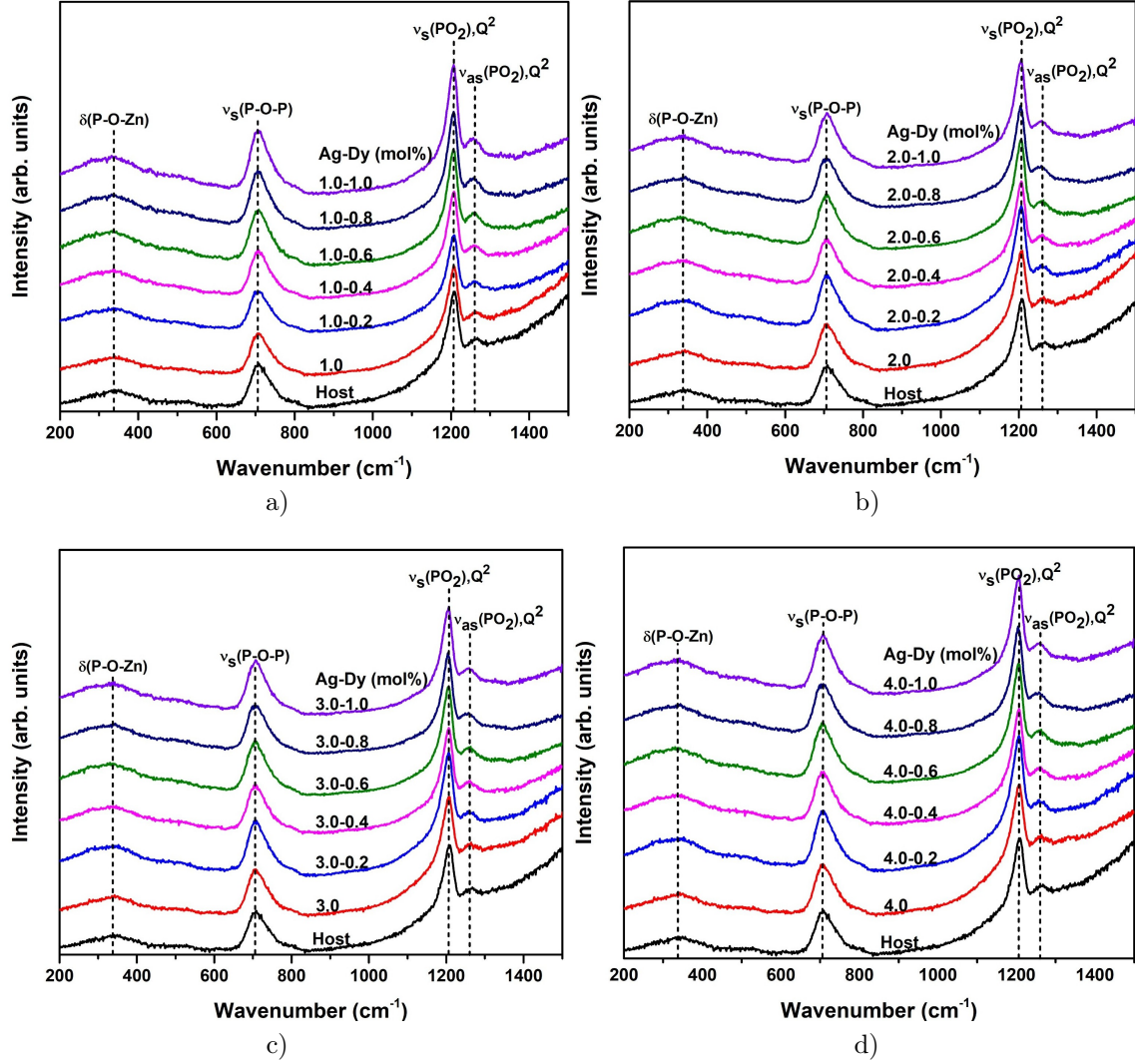


Figura 3.3: Espectros Raman de los grupos: a)  $D_{1i}$  ( $1\text{Ag} - x\text{Dy}$ ), b)  $D_{2i}$  ( $2\text{Ag} - x\text{Dy}$ ), c)  $D_{3i}$  ( $3\text{Ag} - x\text{Dy}$ ) y d)  $D_{4i}$  ( $4\text{Ag} - x\text{Dy}$ ).

Para los grupos  $D_{1i} - D_{4i}$ , (Figuras 3.3 a-d)), se presentan los modos en  $360, 710, 1200$  y  $1280\text{cm}^{-1}$  los cuales son asociados a grupos de fosfatos. La primera banda corresponde a  $\text{P-O-Zn}$  con  $\text{Zn}$  como modificador, los modos  $\text{P-O-P}$  y  $\text{PO}_2$  corresponden a estiramientos simétricos y finalmente se tienen los enlaces de tipo  $\text{PO}_2$  antisimétricos, coincidentes con la literatura [38,73]. El intervalo de vibración es de  $360$  a  $1280\text{cm}^{-1}$ , notando así que los modos  $\text{P=O}$  son promovidos por el  $\text{Eu}$ . Los picos de los espectros no cambian con el aumento de la concentración de plata y disprosio.

### 3.3. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis arrojó los siguientes resultados:

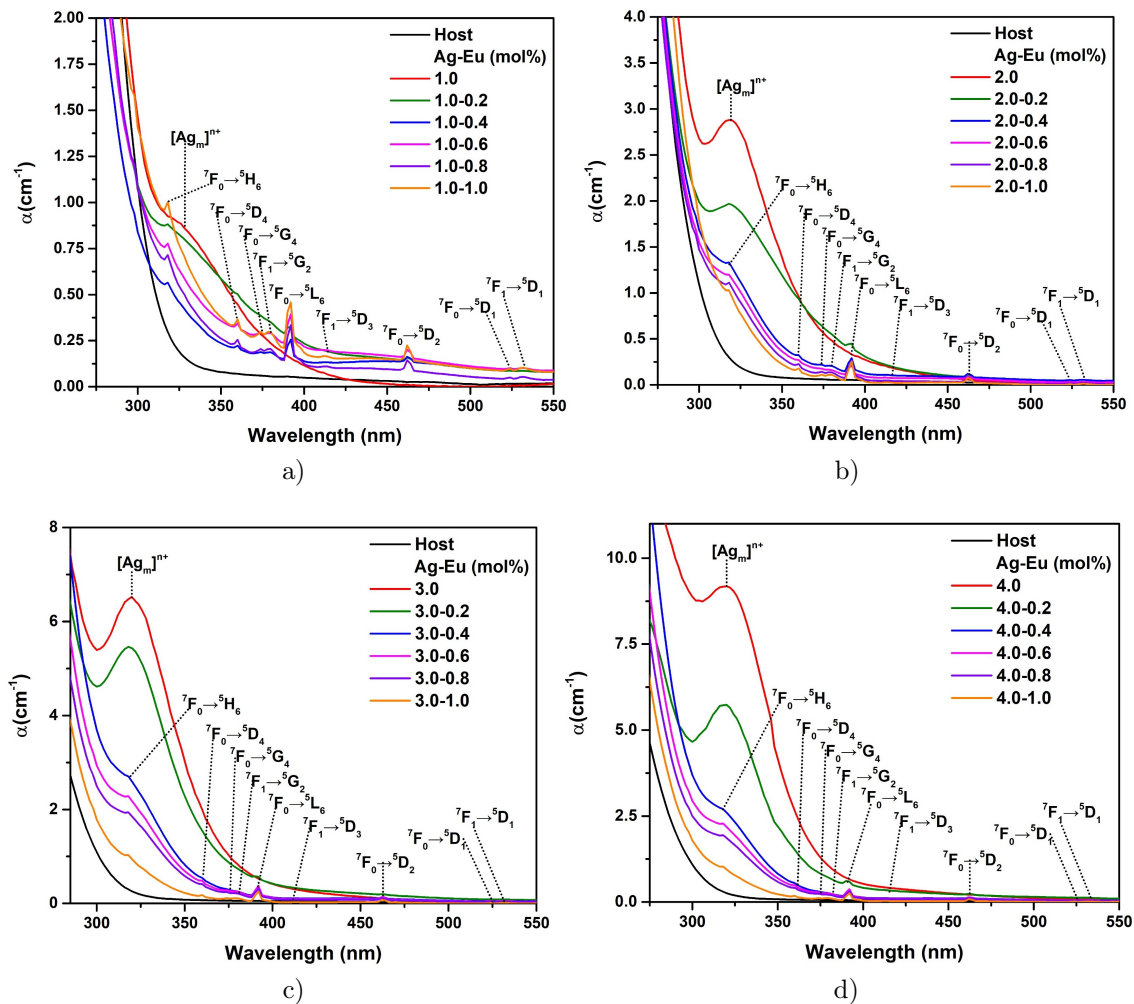


Figura 3.4: Espectros de absorción de los grupos: a)  $E_{1i}$  ( $1Ag - xEu$ ), b)  $E_{2i}$  ( $2Ag - xEu$ ), c)  $E_{3i}$  ( $3Ag - xEu$ ) y d)  $E_{4i}$  ( $4Ag - xEu$ ).

Los espectros de absorción para los grupos  $E_{1i} - E_{4i}$  se muestran en la Figura 3.4 a)-d). Las mediciones se realizaron en el intervalo de 250 a 550nm obteniendo los siguientes resultados: en 318 nm se aprecia la banda debida a la absorción de los clusters de  $[Ag_m]^{n+}$  [74], 324nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ), 355nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ), 360nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ ), 365nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ ), 380nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ), 418nm ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ ), 460nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ), 525nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ) y 530nm ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ) [72], vea que a medida que las concentraciones de  $Eu^{3+}$  aumentan la absorción en 355nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ) es más prominente, igual comportamiento se obtiene en 380nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ).

El estudio del sistema con  $Dy^{3+}$  arrojó los siguientes espectros:

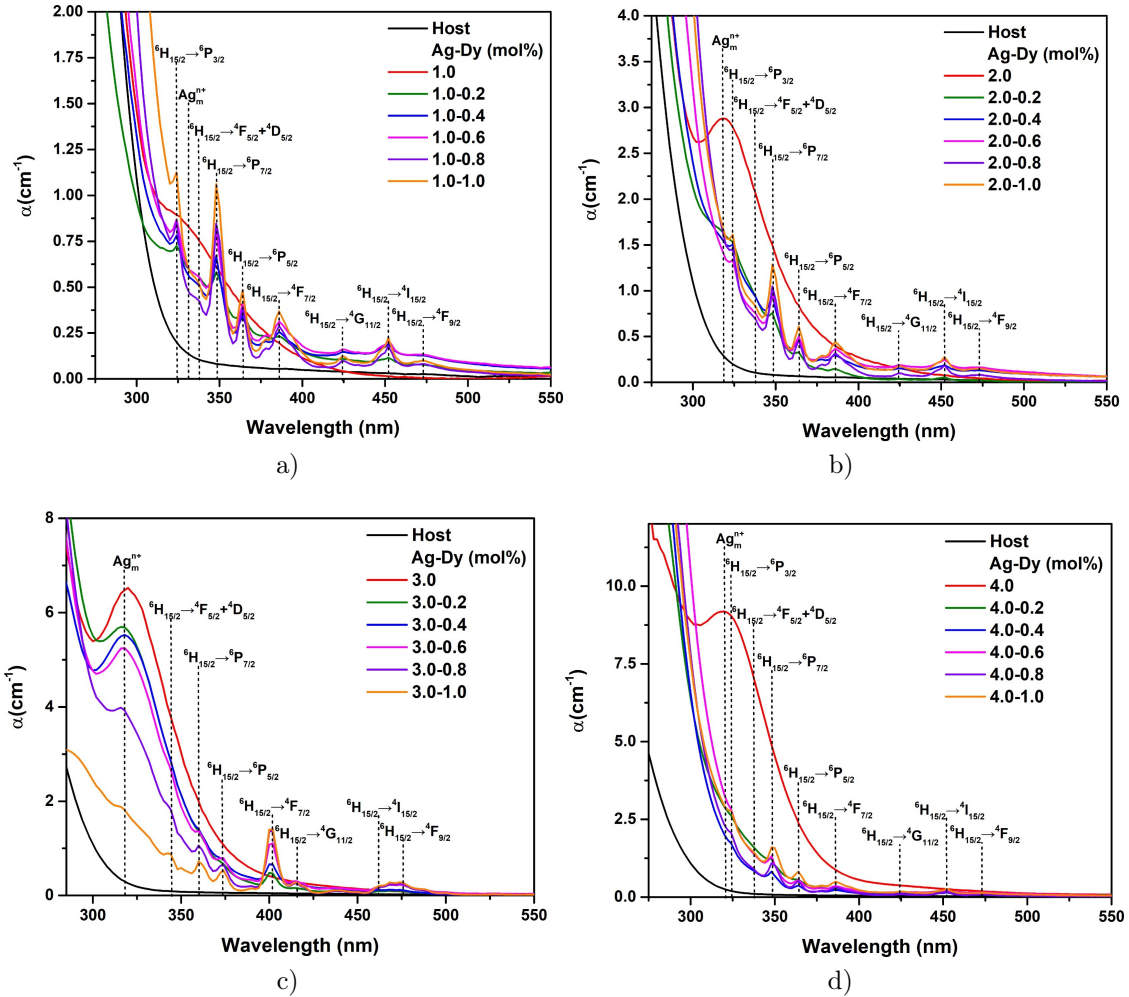


Figura 3.5: Espectros de absorción de los grupos: a)  $D_{1i}$  ( $1Ag - xDy$ ), b)  $D_{2i}$  ( $2Ag - xDy$ ), c)  $D_{3i}$  ( $3Ag - xDy$ ) y d)  $D_{4i}$  ( $4Ag - xDy$ ).

De la Figura 3.6 a)-d) se observa que las bandas de absorción son:  $318nm$  ( $[Ag_m]^{n+}$ ) [74, 75],  $324nm$  ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ ),  $337nm$  ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^4D_{5/2}$ ),  $350nm$  ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ ),  $370nm$  ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ ),  $380nm$  ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ),  $425nm$  ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ ),  $455nm$  ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) y  $470nm$  ( ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ ) [60]. Los picos más pronunciados de  $Dy$  se obtienen con la concentración más baja de plata. La absorción de los clústeres de  $Ag$  se reduce a medida que se incrementa el contenido de  $Dy$ .

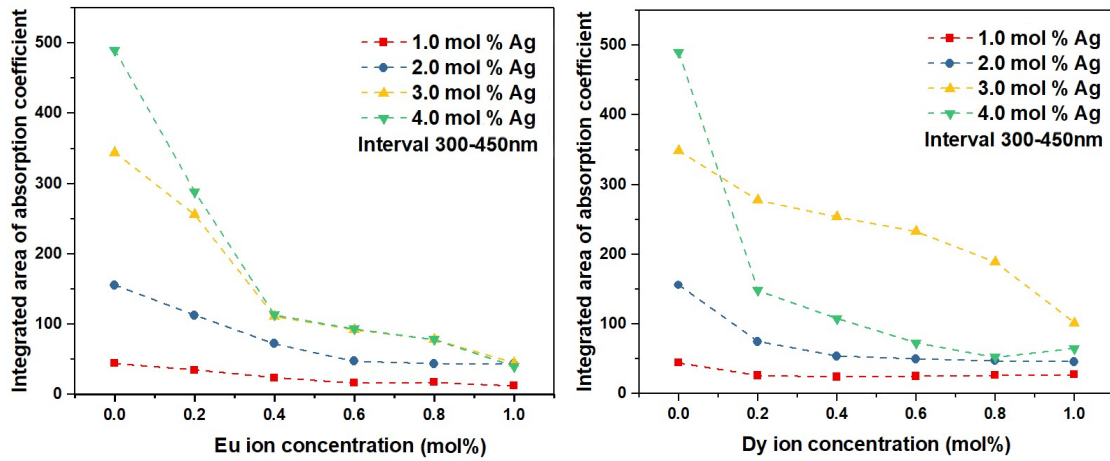


Figura 3.6: Integral de absorción para los grupos: a)  $E_{1i} (1Ag - xEu) - E_{4i} (4Ag - xEu)$  y b)  $D_{1i} (1Ag - xDy) - D_{4i} (4Ag - xDy)$ .

En la Figura 3.6a) y b) se muestra la integral de la absorción de los clusters de *Ag* en función a la concentración de *Eu* y *Dy*, respectivamente. El intervalo de medición es de 300-450 nm. La absorción decrece con la concentración de los iones de *Eu*. En ambos casos se observa que la incorporación de *Eu* y *Dy*, reduce sistemáticamente la absorción de clusters de *Ag*, lo cual sugiere que se inhibe su formación conforme se incorpora un dopante adicional. Tal efecto podría influir en la emisión de tales especies.

### 3.4. Luminiscencia

#### 3.4.1. Espectros de excitación

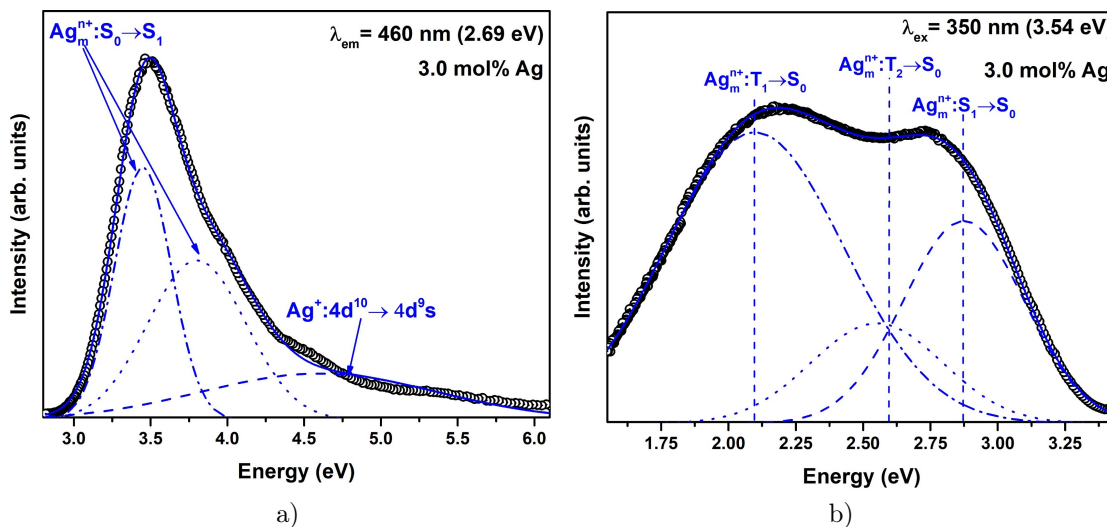


Figura 3.7: a) Espectro de excitación de la muestra con 3 mol % de Ag monitoreando la emisión en  $\lambda = 460\text{nm}$  b) Espectro de emisión de la muestra con 3 mol % de Ag bajo excitación de  $\lambda = 350\text{nm}$

El espectro de excitación mostrado en la Figura 3.7 a), corresponde a la matriz dopada con 3 mol % monitoreando la emisión en  $\lambda = 460\text{nm}$ . Note que el espectro de excitación es presentado en energía vs intensidad con el objetivo de mostrar de forma más precisa la deconvolución de las especies que conforman el espectro. Se pueden ver tres gaussianas centradas en 3.45, 3.80 y 4.6 eV, respectivamente. Las transiciones asociadas son  $Ag_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$  en 3.45 y 3.80 eV, así como  $Ag^+ : 4d^{10} \rightarrow d^9 s$  en 4.6 eV. En la Figura 3.7 b) se muestra el espectro de emisión bajo excitación de  $\lambda = 350\text{nm}$ , el cual muestra las transiciones  $Ag_m^{n+} : T_1 \rightarrow S_0$  en 2.10 eV,  $Ag_m^{n+} : T_2 \rightarrow S_0$  en 2,60 nm y  $Ag_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$  en 2.87 nm [74,75].

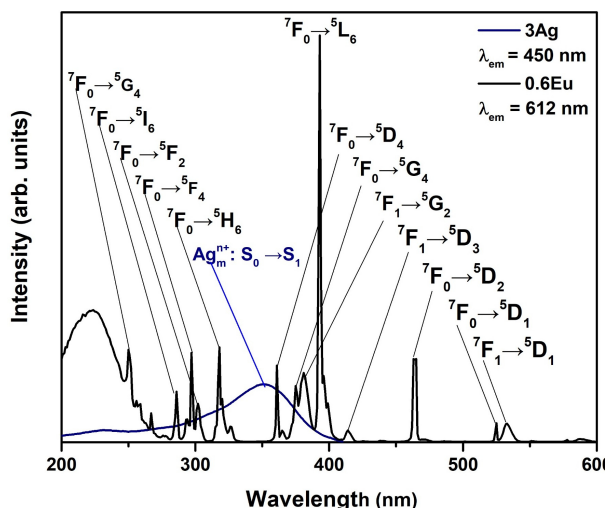


Figura 3.8: Espectro de excitación de la muestra con 3 mol % de Ag y 0,6 mol % de  $Eu^{3+}$

Los espectros de excitación para las muestras:  $E_{30}$  (dopada únicamente con plata) y para la muestra  $E_{36}$  (dopada con 3 mol % de  $Ag$  y 0,6 mol % de  $Eu$ ) se ilustran en la Figura 3.8. La muestra dopada solamente con plata despliega una banda ancha en el rango de 200-400 nm, asociada a las transiciones descritas en la Figura 3.7 a). Al monitoriar la emisión en  $\lambda = 450nm$ , las muestras dopadas solamente con  $Eu$  despliegan bandas en 250 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ ), 288 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5I_6$ ), 298nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_4$ ), 310nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_2$ ), 325nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ), 360 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ), 370 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$ ), 375 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ ), 415 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ), 465 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ), 525 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ) y 535 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ) [72]. Este análisis permite identificar las longitudes de onda óptima para modular la emisión de las muestras co-dopadas con  $Ag$  y  $Eu$ .

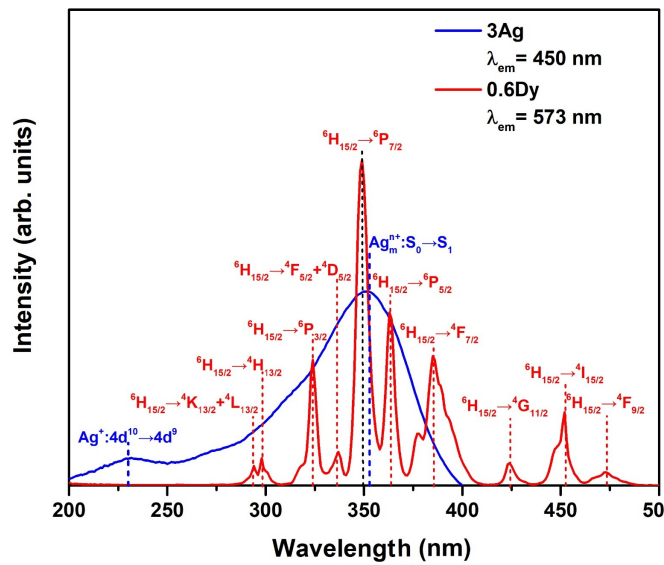


Figura 3.9: Espectro de excitación de la muestra con 3mol % de  $Ag$  y 0.6 mol %  $Dy^{3+}$

En la Figura 3.9 se muestran las bandas de excitación para las muestras dopadas con  $Ag$  y  $Dy$  las cuales se estudiaron con una emisión de  $\lambda = 450 nm$  y  $\lambda = 573 nm$ , respectivamente. Las bandas de excitación asociadas a 280, 298, 324, 335, 350, 365, 378, 424, 455 y 474 nm corresponden a las transiciones de  $Dy$ :  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4K_{13/2} + {}^4L_{13/2}$ ,  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4H_{13/2}$ ,  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ ,  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^4D_{5/2}$ ,  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ ,  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ ,  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ,  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ ,  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ , respectivamente. [60, 70] y para la muestra con  $Ag$ , se obtuvo que en 230 nm  $Ag^+ : 4d^{10} \rightarrow 4d^9$  y en 355 nm  $Ag_m^{n+} : S_0 \rightarrow S_1$ . En la siguiente sección se excitará en regiones donde las bandas coincidan y en donde predomine cada una por separado.

### 3.4.2. Espectros de emisión

En la presente sección se presentan los espectros de emisión de los grupos  $E_{ji}$  y  $D_{ji}$  con  $j = 1, 2, 3, 4$  e  $i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ . Para las muestras con variaciones de  $Eu^{3+}$  se analizaron tres casos, cuando se excita únicamente al europio, cuando se excita solamente a la plata y a ambos, correspondientes a 297, 350 y 361 nm.

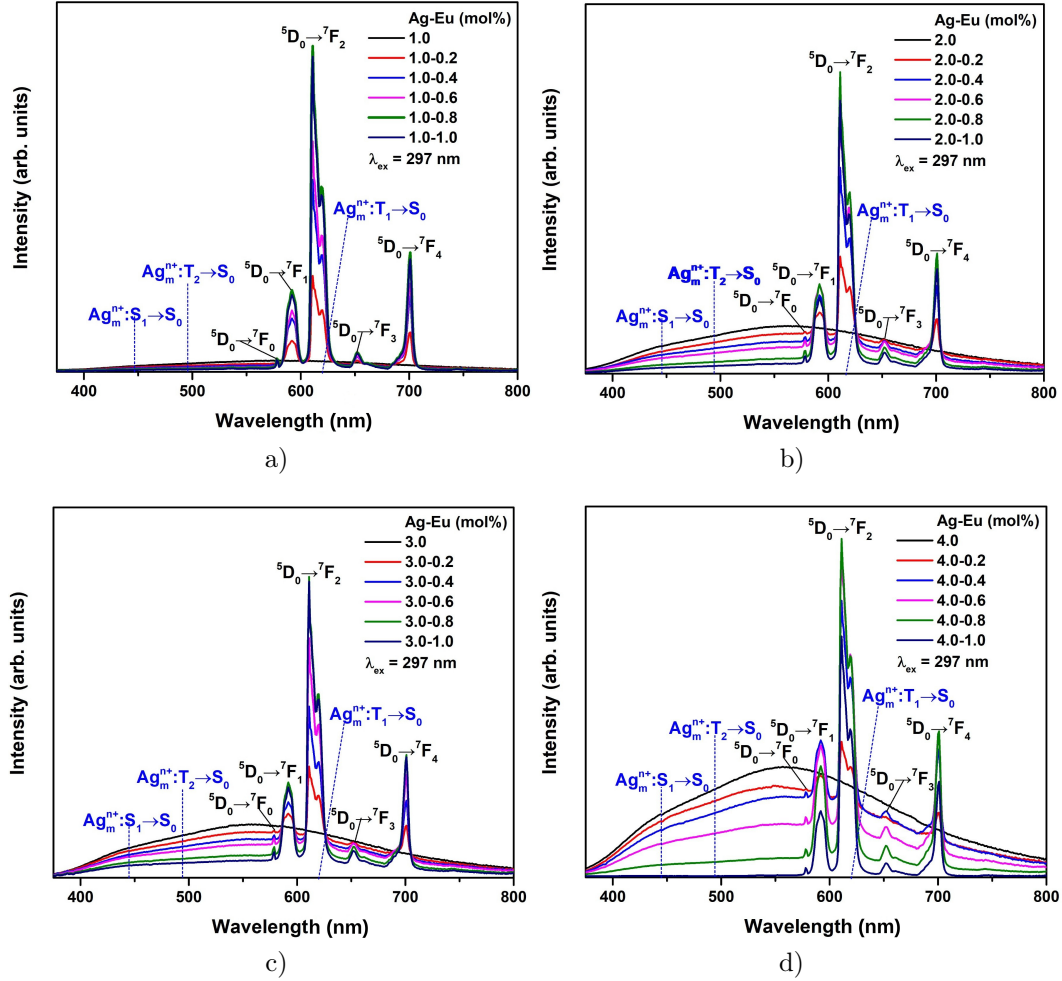


Figura 3.10: Espectros de emisión con excitación de  $\lambda = 297$  nm para: a)  $E_{1i}$  ( $1Ag - xEu$ ), b)  $E_{2i}$  ( $2Ag - xEu$ ), c)  $E_{3i}$  ( $3Ag - xEu$ ) y d)  $E_{4i}$  ( $4Ag - xEu$ ).

En las Figuras 3.10 a)-d) aparecen los espectros de los grupos  $E_{1i}$  - $E_{4i}$  correspondientes a las emisiones que se producen con una excitación de  $\lambda = 297$  nm. Note que esta longitud de excitación se eligió porque se excita primordialmente al  $Eu^{3+}$  donde  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_4$ . Las emisiones encontradas son  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , centradas en 580, 590, 615, 655 y 701 nm, respectivamente [72]. Vea que las emisiones de la plata aumentan conforme incrementa su concentración, las cuales alcanzan un máximo en 0.8 mol % de  $Eu$ . Para concentraciones mayores la emisión decrece.

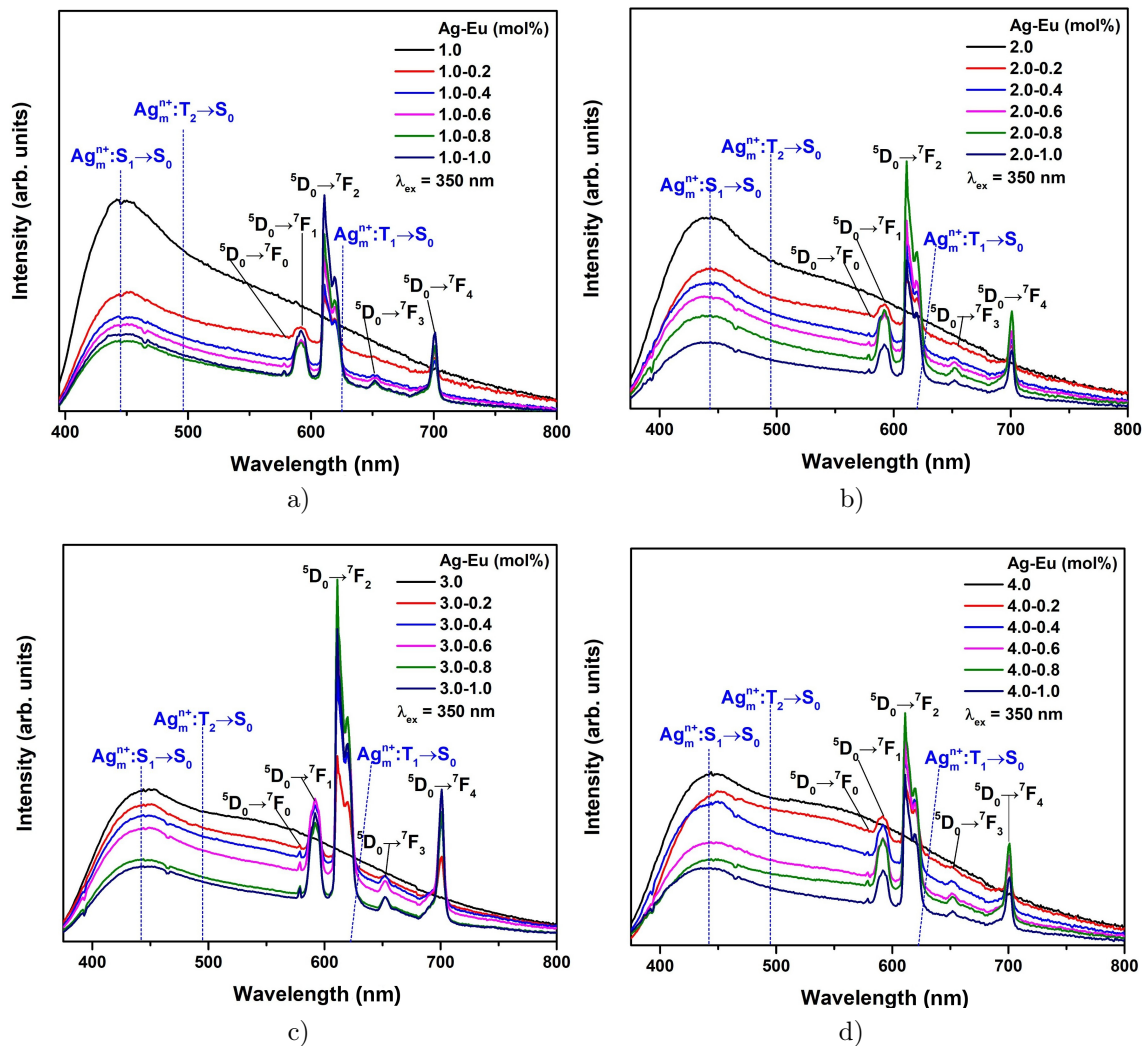


Figura 3.11: Espectros de emisión con excitación de  $\lambda = 350\text{nm}$  para: a)  $E_{1i}$  ( $1\text{Ag} - x\text{Eu}$ ), b)  $E_{2i}$  ( $2\text{Ag} - x\text{Eu}$ ), c)  $E_{3i}$  ( $3\text{Ag} - x\text{Eu}$ ) y d)  $E_{4i}$  ( $4\text{Ag} - x\text{Eu}$ ).

De las emisiones con  $\lambda = 350\text{ nm}$  se obtuvieron los siguientes espectros: en 580, 590, 615 y 701 nm asociados a  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , como se muestra en la Figura 3.11 a)-d). Note que la excitación es únicamente para la plata, teniendo entonces transiciones de energía de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Eu}^{3+}$ . Las emisiones de la plata encontradas fueron  $\text{Ag}_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$ ,  $\text{Ag}_m^{n+} : T_2 \rightarrow S_0$  y  $\text{Ag}_m^{n+} : T_1 \rightarrow S_0$  en 448, 490 y 620 nm [76]. Vea que las emisiones de europio aumentan en forma global conforme se incrementa la plata hasta un óptimo en 3mol % de Ag.

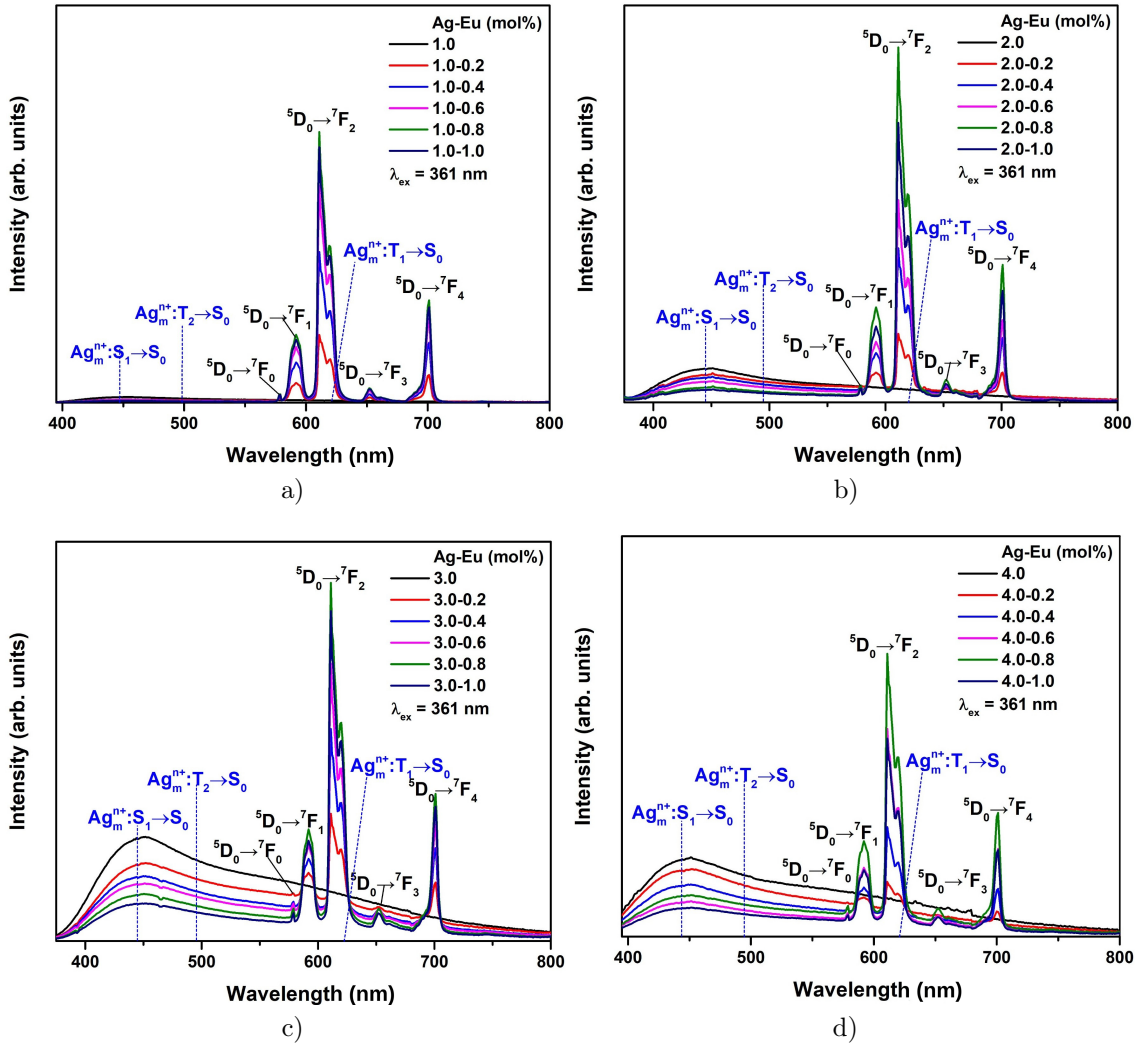


Figura 3.12: Espectros de emisión con excitación de  $\lambda = 361nm$  para: a)  $E_{1i}$  ( $1Ag - xEu$ ), b)  $E_{2i}$  ( $2Ag - xEu$ ), c)  $E_{3i}$  ( $3Ag - xEu$ ) y d)  $E_{4i}$  ( $4Ag - xEu$ ).

Finalmente se procedió con la excitación bajo  $\lambda = 361nm$ . Se obtuvieron los típicos picos en 580, 590, 615, 655 y 701 nm correspondientes a la  $Eu$ :  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  [72,76]. Note que al excitar tanto al europio como a la plata los espectros de emisión que son más prominentes son los debidos al europio. Al aumentar las concentraciones de  $Ag^+$  las emisiones crecen en un óptimo hasta  $3mol\%$  después de la cual las emisiones vuelven a disminuir. Vea que a medida que las concentraciones de  $Eu^{3+}$  aumentan las emisiones de  $Ag_m^{n+}$  disminuyen.

La otra parte del estudio se centró en las muestras dopadas con plata y disprosio. Para esta parte del experimento se procedió a excitar con  $\lambda = 310, 350$  y  $363 \text{ nm}$

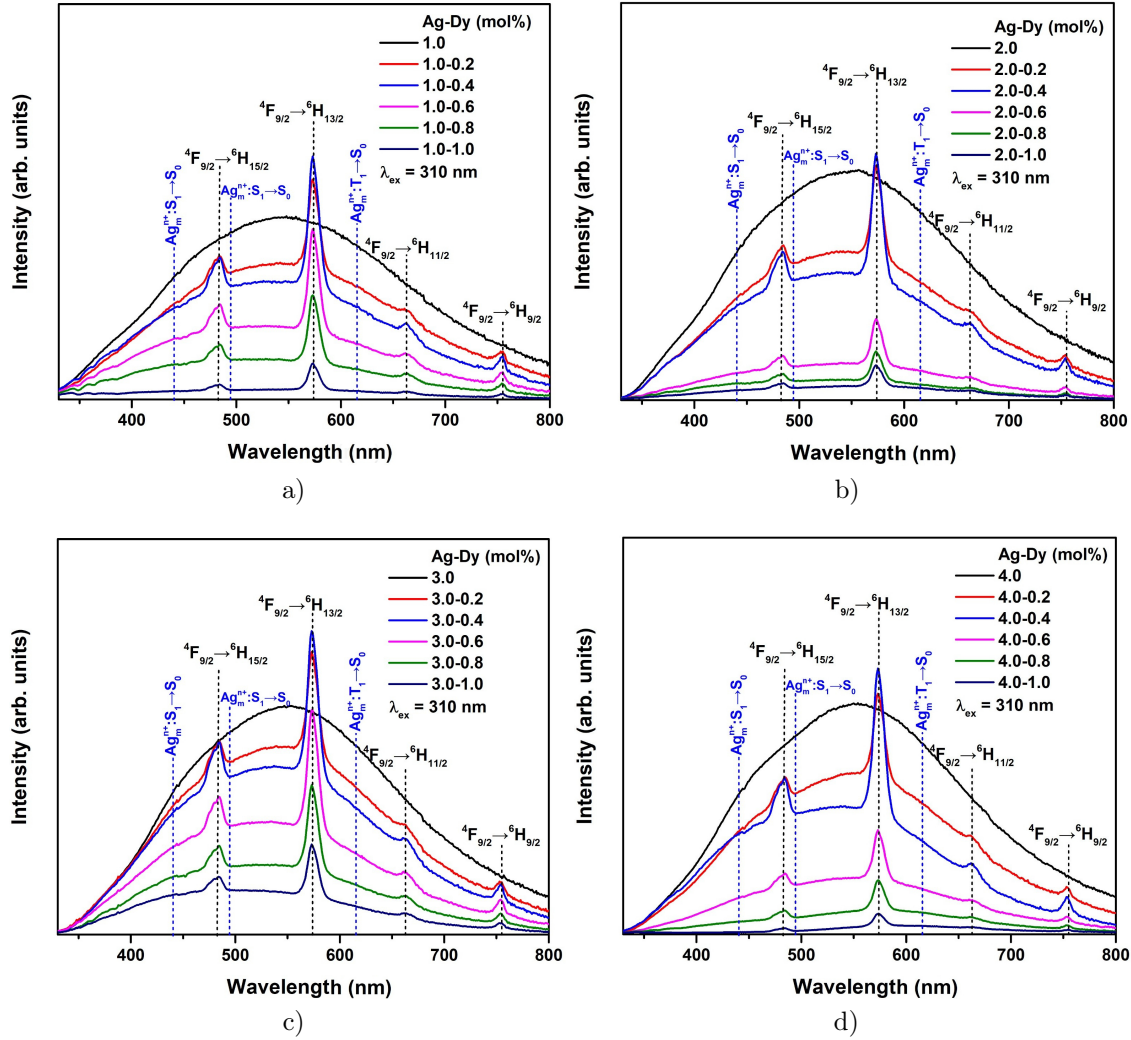


Figura 3.13: Espectros de emisión con excitación de  $\lambda = 310 \text{ nm}$  para: a)  $D_{1i}$  ( $1Ag - xDy$ ), b)  $D_{2i}$  ( $2Ag - xDy$ ), c)  $D_{3i}$  ( $3Ag - xDy$ ) y d)  $D_{4i}$  ( $4Ag - xDy$ ).

Las emisiones bajo  $\lambda = 310$  muestran un comportamiento interesante respecto a la plata. Se tienen las típicas bandas del  $Dy^{3+}$  las cuales son:  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  en 480, 570, 675 y 755 nm. [60, 77], pero las bandas debidas a la plata son  $Ag_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$ ,  $Ag_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$  y  $Ag_m^{n+} : T_1 \rightarrow S_0$ . Se puede ver que a medida que el  $Dy^{3+}$  aumenta las emisiones de la plata disminuyen. Es de especial interés la excitación con 310 nm porque como se mostró en los espectros de excitación, en esta longitud no se excita al disprosio, teniendo por lo tanto transferencia de energía de la plata al disprosio.

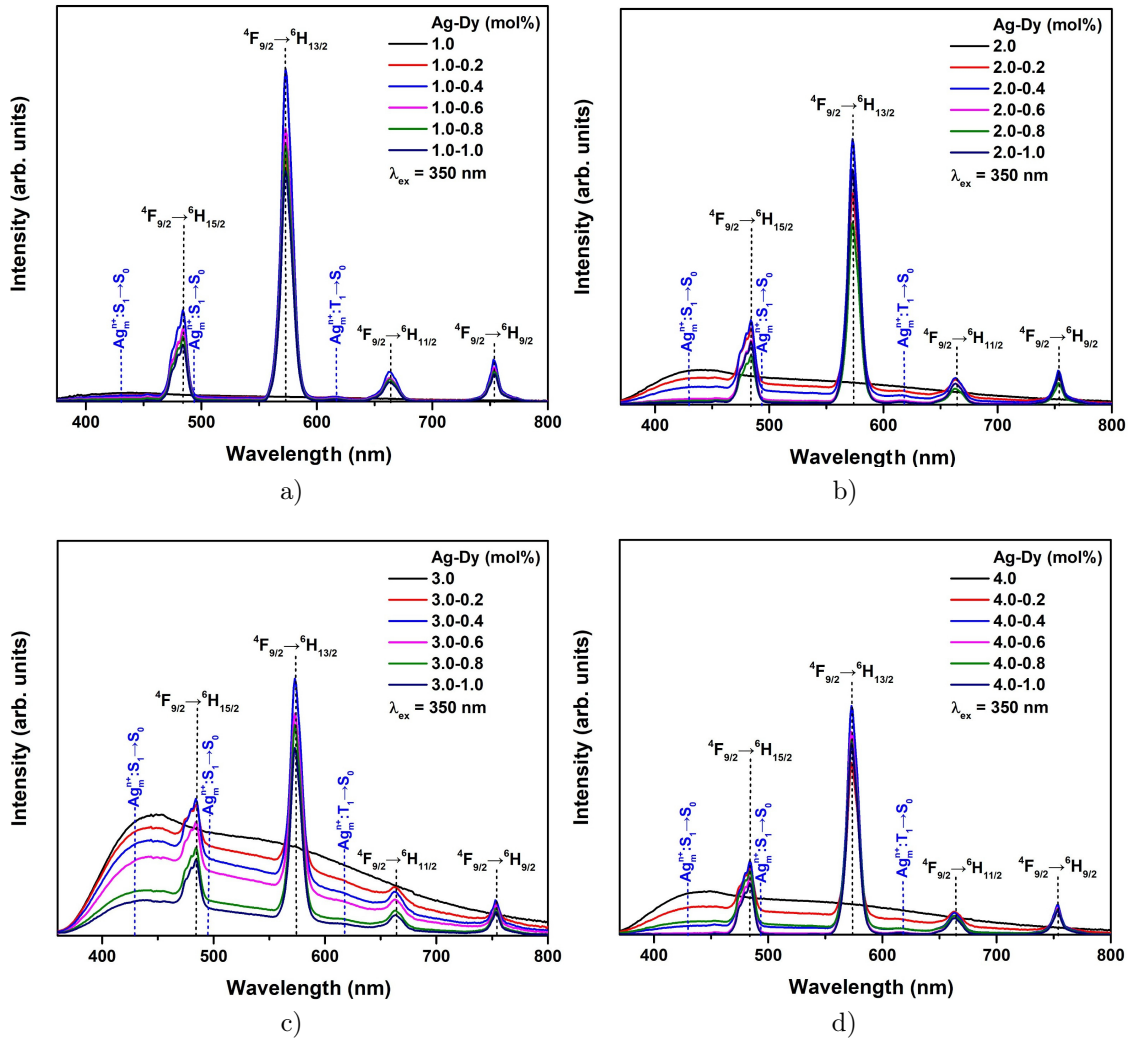


Figura 3.14: Espectros de emisión con excitación de  $\lambda = 350\text{nm}$  para: a)  $D_{1i}$  ( $1\text{Ag} - x\text{Dy}$ ), b)  $D_{2i}$  ( $2\text{Ag} - x\text{Dy}$ ), c)  $D_{3i}$  ( $3\text{Ag} - x\text{Dy}$ ) y d)  $D_{4i}$  ( $4\text{Ag} - x\text{Dy}$ ).

Los espectros de emisión presentados en las Figuras 3.14 a)-d) muestran los cuatro picos asociados al  $\text{Dy}^{3+}$  [60, 77]. La longitud de onda usada excita tanto al disprosio como a la plata. Las emisiones de la plata son nulas bajo concentraciones de 1 mol% de Ag, obteniendo un máximo cuando la concentración es de 3 mol% de Ag. El aumento de iones de Dy disminuye la emisión de sus bandas.

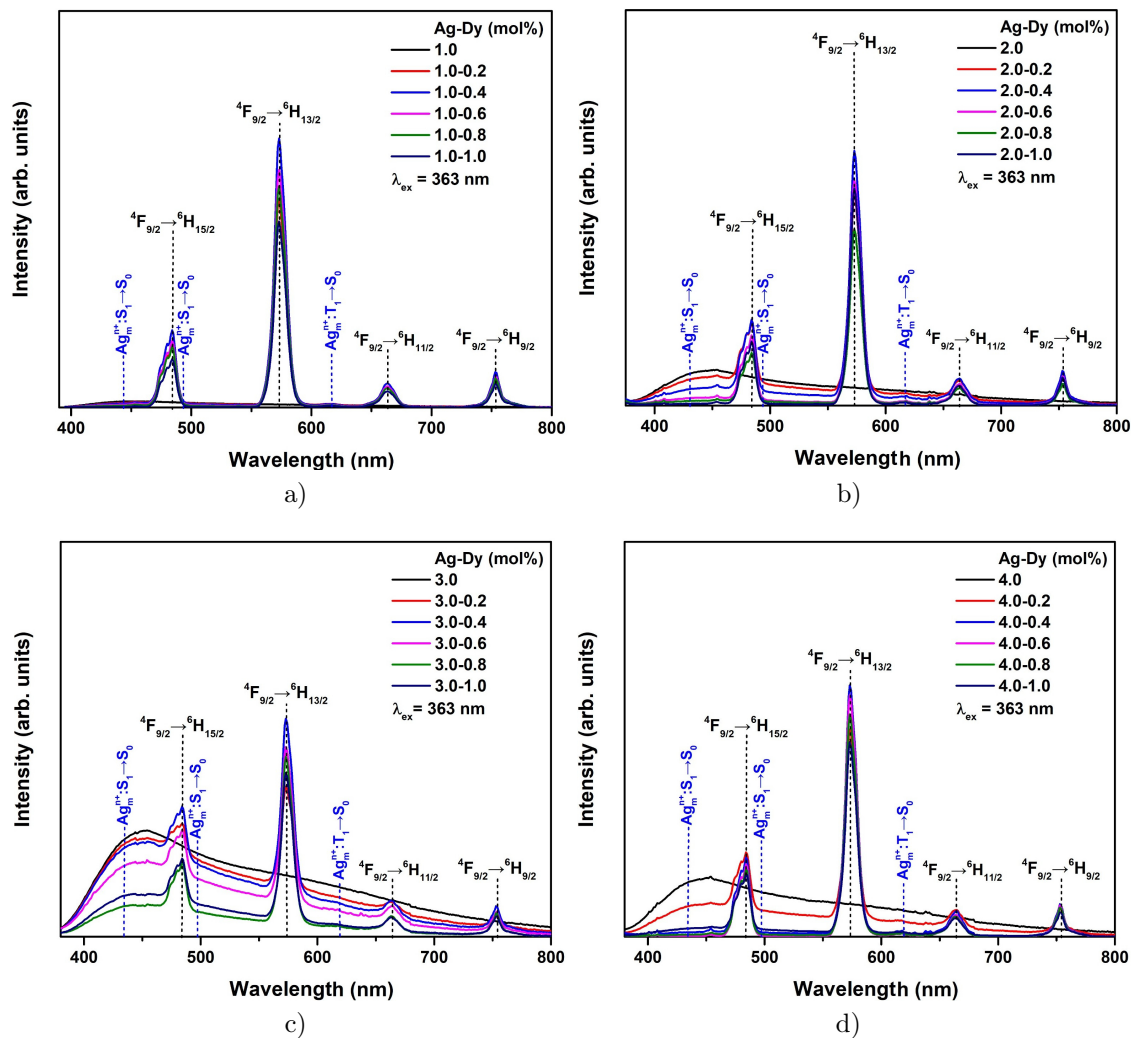


Figura 3.15: Espectros de emisión con excitación de  $\lambda = 363nm$  para: a)  $D_{1i}$  ( $1Ag - xDy$ ), b)  $D_{2i}$  ( $2Ag - xDy$ ), c)  $D_{3i}$  ( $3Ag - xDy$ ) y d)  $D_{4i}$  ( $4Ag - xDy$ ).

Las Figuras 3.15 a)-d) muestran los espectros de los cuatro grupos, se observa que las emisiones del  $Dy^{3+}$  bajo una excitación de  $\lambda = 363nm$  son: en  $480 nm$   ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ,  $570 nm$   ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ,  $675 nm$   ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  y en  $755 nm$   ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  mientras que para  $385$ ,  $445$  y  $620 nm$  se tienen las emisiones  $Ag^+ : 4d^9 \rightarrow 4d^{10} Ag_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$ ,  $Ag_m^{n+} : S_1 \rightarrow S_0$  y  $Ag_m^{n+} : T_1 \rightarrow S_0$ . Se observa que el óptimo de las emisiones de plata se obtiene cuando se dopa con  $3mol\%$  de  $Ag$  y las concentraciones de disprosio son pequeñas.

### 3.5. Coordenadas de cromaticidad

A continuación se presentan los diagramas de cromaticidad correspondientes a las muestras con  $Ag^+$  y  $Eu^{3+}$  con las excitaciones de  $\lambda = 297$ , 350 y 361 nm

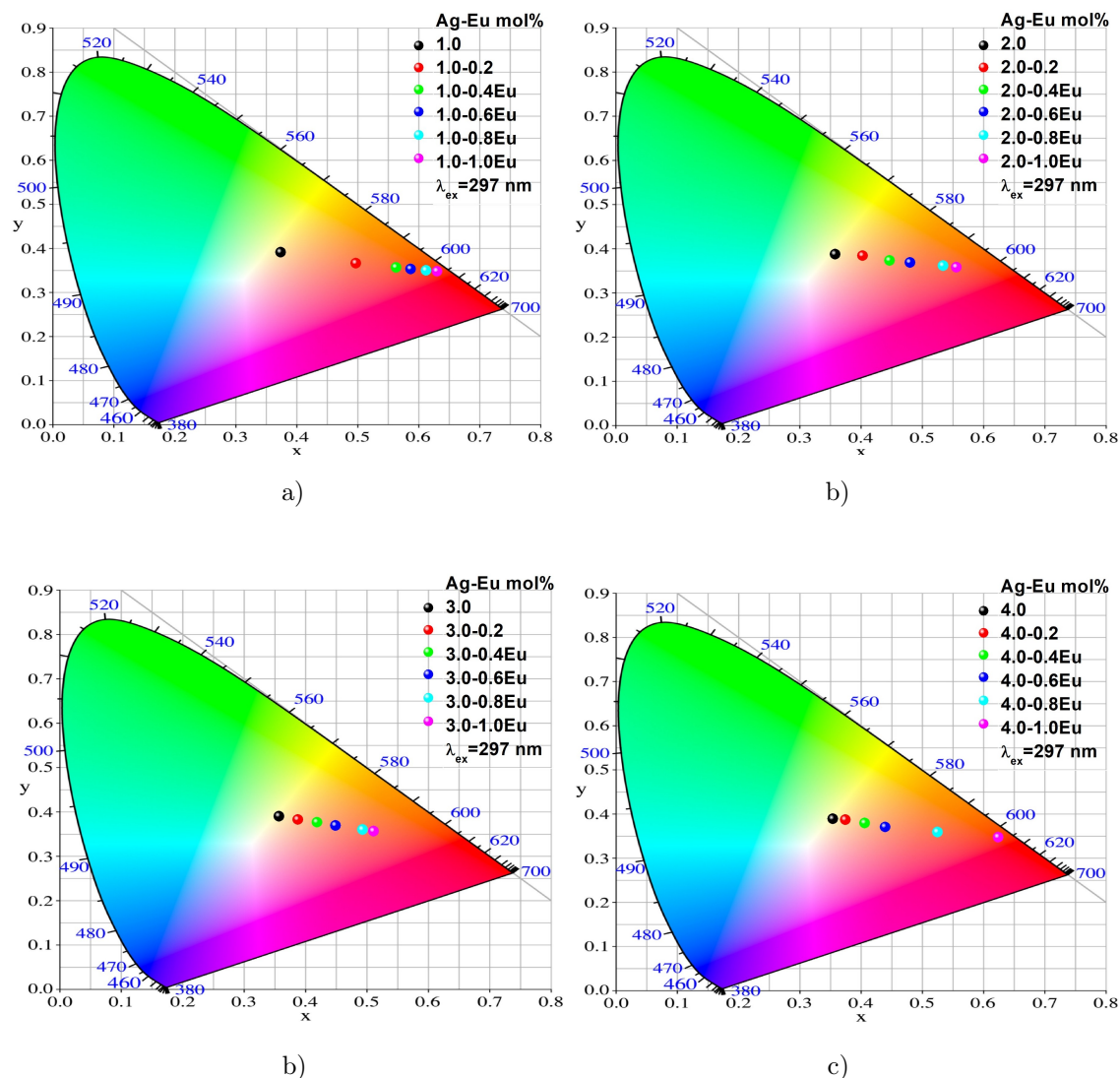


Figura 3.16: Diagramas de cromaticidad bajo excitación de  $\lambda = 297$  nm para: a)  $E_{1i}$  ( $1Ag - xEu$ ), b)  $E_{2i}$  ( $2Ag - xEu$ ), c)  $E_{3i}$  ( $3Ag - xEu$ ) y d)  $E_{4i}$  ( $4Ag - xEu$ ).

Como se ilustra en la Figura 3.16 a)-d), el color de las emisiones se desplaza de luz blanca cálida hacia la región rojiza. Las coordenadas de color CIE1931 tienen en promedio un corrimiento de (0.360,0.389) a (0.579,0.351). Las emisiones obtenidas tienen concordancia con los espectros de emisión, ya que al ser excitada con  $\lambda = 297$  nm se excita principalmente al europio. Al aumentar las concentraciones de plata las emisiones son más amarillas.

**CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.5. COORDENADAS DE CROMATICIDAD**

---

z

Muestra <i>Ag – Eu mol %</i>	x	y	CCT(K)	CRI(Ra)	LER(lm/W)
1.0-0.0	0.373	0.391	4,265	92	251
1.0-0.2	0.497	0.365	1,916	70	256
1.0-0.4	0.562	0.356	1,744	55	263
1.0-0.6	0.586	0.352	1,880	48	266
1.0-0.8	0.611	0.349	2,126	39	358
1.0-1.0	0.630	0.347	2,362	36	271
2.0-0.0	0.358	0.387	4,689	93	264
2.0-0.2	0.403	0.384	3,502	89	263
2.0-0.4	0.446	0.373	2,564	80	263
2.0-0.6	0.480	0.368	2,091	73	263
2.0-0.8	0.533	0.361	1,724	63	264
2.0-1.0	0.555	0.357	1,720	57	265
3.0-0.0	0.357	0.390	4,725	88	269
3.0-0.2	0.387	0.382	3,854	95	267
3.0-0.4	0.418	0.376	3,098	86	265
3.0-0.6	0.448	0.369	2,494	77	262
3.0-0.8	0.493	0.359	1,905	68	261
3.0-1.0	0.510	0.356	1,778	65	261
4.0-0.0	0.354	0.389	4,810	87	270
4.0-0.2	0.374	0.387	4,224	92	269
4.0-0.4	0.405	0.379	3,390	90	268
4.0-0.6	0.439	0.370	2,658	79	266
4.0-0.8	0.524	0.358	2,304	64	263
4.0-1.0	0.623	0.347	1,738	33	266

Tabla 3.1: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras  $E_{1i} - E_{4i}$  bajo una excitación de  $\lambda = 297 \text{ nm}$

En la tabla 3.1 se muestran los valores correspondientes a las coordenadas de cromaticidad, como se ilustra en la Figura 3.16. La temperatura de color correlacionada muestra temperaturas que van desde los 4,810 K en el caso de la muestra con (4mol % de *Ag* - 0.0mol % de *Eu*) hasta los 1,738 K para la muestra (4mol % de *Ag* - 1.0mol % de *Eu*). En general en todas las muestras la temperatura decrece. El índice de reproducción cromática muestra resultados favorables para las muestras con cantidades menores de europio. La eficacia luminosa de la radiación toma valores de entre 250 y 270 *lm/W*.

Los coordenadas de cromaticidad correspondientes a la excitación de  $\lambda = 350nm$  son:

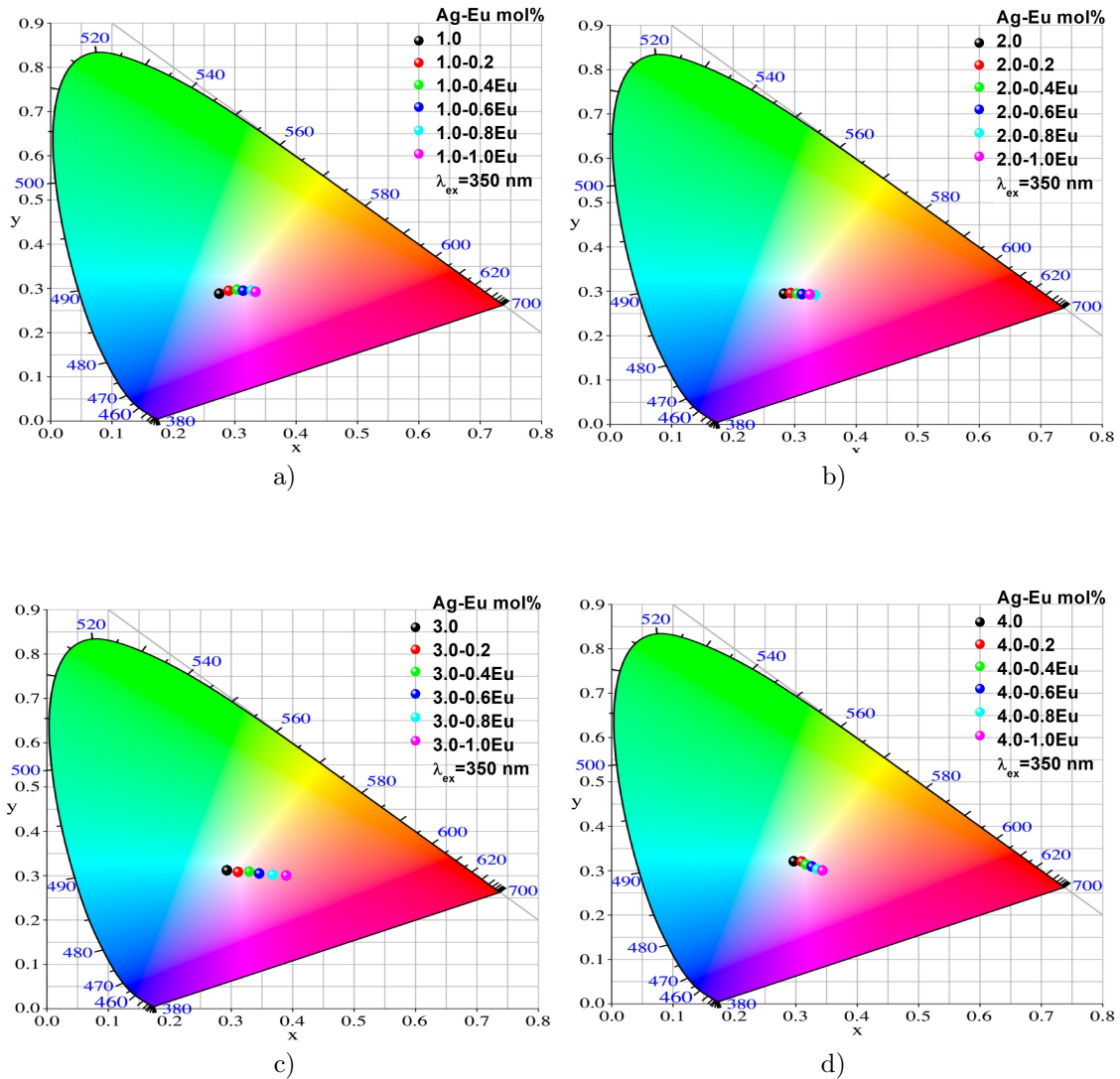


Figura 3.17: Diagramas de cromaticidad bajo excitación de  $\lambda = 350nm$  para: a)  $E_{1i}$  ( $1Ag - xEu$ ), b)  $E_{2i}$  ( $2Ag - xEu$ ), c)  $E_{3i}$  ( $3Ag - xEu$ ) y d)  $E_{4i}$  ( $4Ag - xEu$ ).

El diagrama de cromaticidad mostrado en la Figura 3.17 caracteriza las emisiones del conjunto de muestras  $E_{1i} - E_{4i}$  bajo excitación de  $\lambda = 350nm$ . Con esta longitud de onda se excita fundamentalmente a la plata. Las emisiones están mayoritariamente en el centro del diagrama con se desplaza de luz blanca cálida hacia la región rojiza. [60] Vea que a medida que la plata aumenta, las emisiones tienden más al blanco. En general, las muestras con  $0,2mol\%$  de  $Eu$  se encuentran más cerca del centro del diagrama.

**CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.5. COORDENADAS DE CROMATICIDAD**

Muestra	<i>Ag – Eu mol %</i>	x	y	CCT(K)	CRI(Ra)	LER(lm/W)
1.0-0.0		0.275	0.287	10,500	98	223
1.0-0.2		0.290	0.294	8,653	97	226
1.0-0.4		0.304	0.296	7,429	89	227
1.0-0.6		0.314	0.294	6,735	83	225
1.0-0.8		0.328	0.294	5,741	78	227
1.0-1.0		0.334	0.291	5,357	74	226
2.0-0.0		0.283	0.294	9,356	97	215
2.0-0.2		0.294	0.295	8,344	96	220
2.0-0.4		0.304	0.294	7,474	90	215
2.0-0.6		0.312	0.293	6,899	86	215
2.0-0.8		0.333	0.291	5,961	80	215
2.0-1.0		0.325	0.292	5,402	77	215
3.0-0.0		0.357	0.390	4,725	88	269
3.0-0.2		0.387	0.382	3,854	95	267
3.0-0.4		0.418	0.376	3,098	86	265
3.0-0.6		0.448	0.369	2,494	77	262
3.0-0.8		0.439	0.359	1,905	68	261
3.0-1.0		0.510	0.356	1,770	65	261
4.0-0.0		0.297	0.320	7,515	97	228
4.0-0.2		0.310	0.320	6,728	95	235
4.0-0.4		0.317	0.313	6,356	92	224
4.0-0.6		0.326	0.308	5,831	88	227
4.0-0.8		0.335	0.302	5,326	84	229
4.0-1.0		0.344	0.299	5,144	80	215

Tabla 3.2: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras  $E_{1i} - E_{4i}$  bajo una excitación de  $\lambda = 350 \text{ nm}$

Las coordenadas de cromaticidad CIE1931 muestran valores cercanos a (0.333,0.333), que es el óptimo de las emisiones en el blanco. Se observa que el aumento de europio genera emisiones más blancas. La temperatura de color correlacionada muestra que a mayores concentraciones de europio las temperaturas son más cálidas, lo cual concuerda con los espectros de emisión. Del índice de reproducción cromática se observa que la mejor reproducción se obtiene cuando los iones de *Eu* son menores. Finalmente, los valores de la eficacia de radiación mantiene valores en promedio de 230 *lm/W*.

CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN  
3.5. COORDENADAS DE CROMATICIDAD

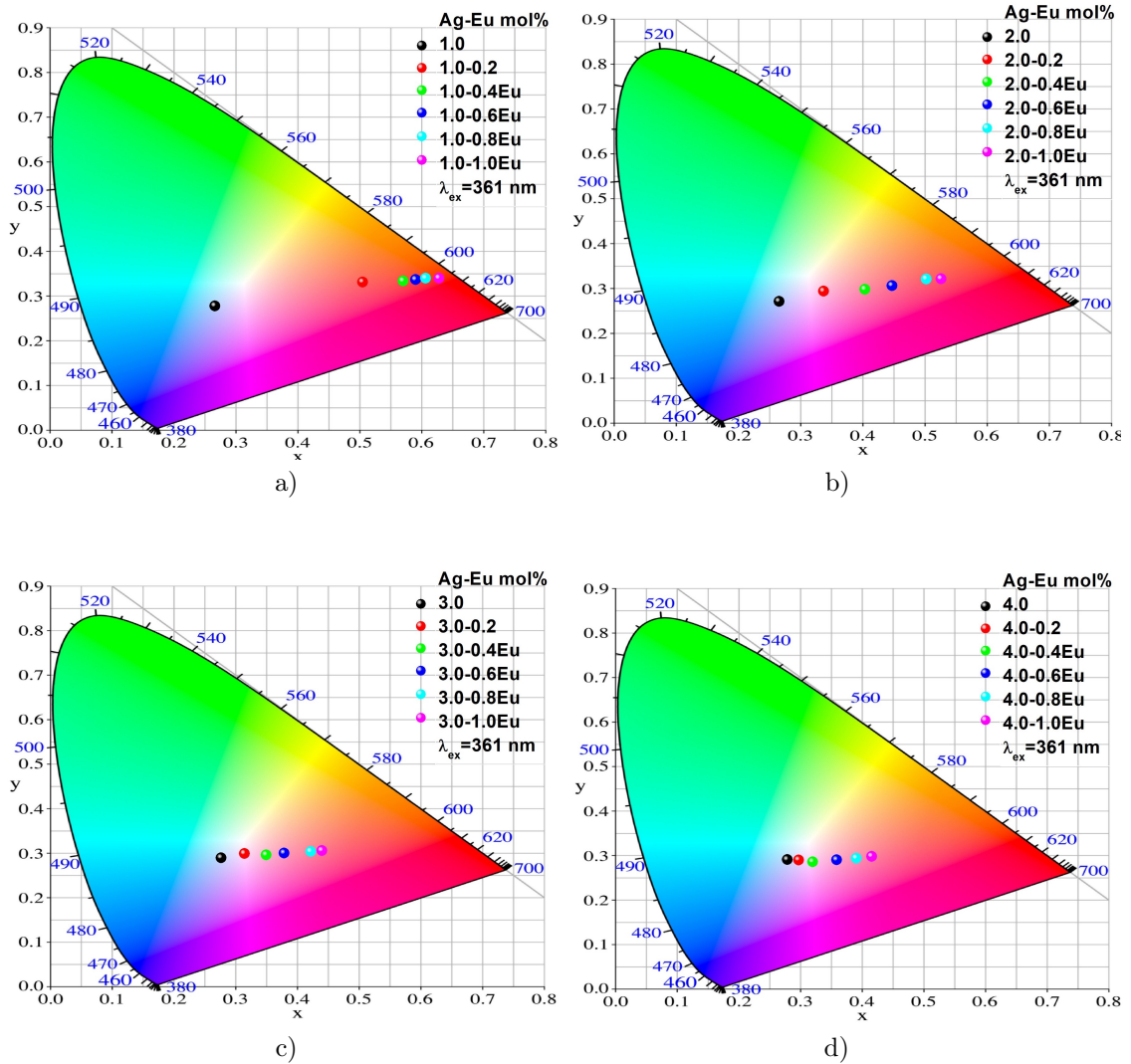


Figura 3.18: Diagramas de cromaticidad bajo excitación de  $\lambda = 361nm$  para: a)  $E_{1i}$  ( $1Ag - xEu$ ), b)  $E_{2i}$  ( $2Ag - xEu$ ), c)  $E_{3i}$  ( $3Ag - xEu$ ) y d)  $E_{4i}$  ( $4Ag - xEu$ ).

Finalmente se muestran los colores de las emisiones de las muestras con  $Ag$  y  $Eu$ , Figura 3.18. La excitación se realizó con  $\lambda = 361nm$ , con esta longitud de onda se excita tanto al europio como a la plata. Se observa un corrimiento hacia el rojo en el primero de los grupos ( $E_{1i}$ ), las bajas concentraciones de plata generan que las emisiones tengan mayor preponderancia en para el  $Eu$ . En los diagramas de los grupos restantes se observa una tendencia homogénea. Las muestras tienen colores que van del frío al cálido.

**CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.5. COORDENADAS DE CROMATICIDAD**

Muestra <i>Ag – Eu mol %</i>	x	y	CCT(K)	CRI(Ra)	LER(lm/W)
1.0-0.0	0.373	0.391	4,265	92	251
1.0-0.2	0.497	0.365	1,916	70	256
1.0-0.4	0.562	0.356	1,744	55	263
1.0-0.6	0.586	0.352	1,880	48	266
1.0-0.8	0.611	0.379	2,126	39	358
1.0-1.0	0.630	0.347	2,362	36	271
2.0-0.0	0.245	0.245	13,227	98	207
2.0-0.2	0.309	0.270	5,200	76	219
2.0-0.4	0.371	0.277	2,485	56	228
2.0-0.6	0.415	0.288	1,866	52	236
2.0-0.8	0.506	0.308	1,791	48	250
2.0-1.0	0.499	0.309	1,715	46	269
3.0-0.0	0.277	0.289	10,251	97	221
3.0-0.2	0.314	0.298	6,677	86	226
3.0-0.4	0.349	0.295	4,498	72	224
3.0-0.6	0.378	0.299	3,278	64	227
3.0-0.8	0.421	0.303	2,180	54	230
3.0-1.0	0.439	0.305	1,936	52	231
4.0-0.0	0.279	0.290	9,975	98	220
4.0-0.2	0.297	0.289	8,208	94	215
4.0-0.4	0.320	0.285	6,379	77	220
4.0-0.6	0.358	0.290	3,980	59	231
4.0-0.8	0.390	0.293	2,785	58	236
4.0-1.0	0.415	0.298	2,223	57	238

Tabla 3.3: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras  $E_{1i} - E_{4i}$  bajo una excitación de  $\lambda = 361 \text{ nm}$

En la Tabla 3.3 se enuncian los valores de las coordenadas de cromaticidad, los valores tienen un intervalo amplio pasando cerca del blanco. La temperatura de color muestra valores de temperaturas cálidas en su mayoría, las cuales toman valores más fríos para las concentraciones de 2 y 3 mol % de *Ag*. Los valores de la reproducción cromática son óptimos con bajas concentraciones de *Eu*.

**CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.5. COORDENADAS DE CROMATICIDAD**

Las muestras correspondientes a  $xAg^+$  y  $xDy^{3+}$  tienen los siguientes diagramas de cromaticidad.

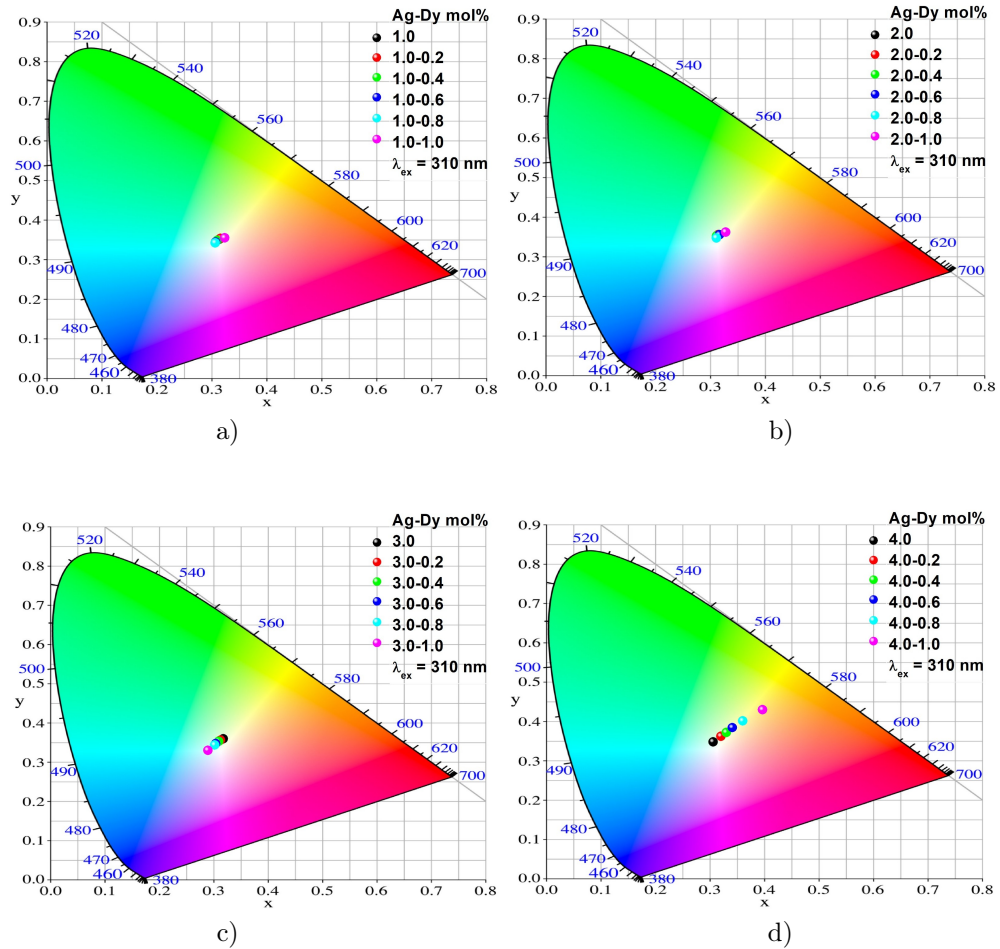


Figura 3.19: Diagramas de cromaticidad bajo excitación de  $\lambda = 310nm$  para: a)  $D_{1i}$  ( $1Ag - xDy$ ), b)  $D_{2i}$  ( $2Ag - xDy$ ), c)  $D_{3i}$  ( $3Ag - xDy$ ) y d)  $D_{4i}$  ( $4Ag - xDy$ ).

El conjunto de muestras impurificado con plata y disprosio presenta resultados muy favorables, Figura 3.19 a)-d). Cuando se excita con  $\lambda = 310nm$  los colores emitidos son de color blanco frio. Se observa del espectro de excitación que la longitud de onda afecta principalmente a la plata. Las muestras presentan un ligero corrimiento de temperaturas del frio al cálido, notando que para altas concentraciones  $Ag$  las emisiones tienen tendencia a tomar colores anaranjados. Es de notar, que se logra una mayor modulación de la emisión conforme se incrementa el contenido de  $Ag$ .

**CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.5. COORDENADAS DE CROMATICIDAD**

---

Muestra $Ag - Dy$ mol %	x	y	CCT(K)	CRI(Ra)	LER(lm/W)
1.0-0.0	0.314	0.351	7075	91	251
1.0-0.2	0.315	0.353	6710	84	260
1.0-0.4	0.310	0.348	5987	78	266
1.0-0.6	0.300	0.344	5541	75	267
1.0-0.8	0.306	0.341	4900	73	278
1.0-1.0	0.323	0.354	4238	67	274
2.0-0.0	0.314	0.355	6252	89	259
2.0-0.2	0.315	0.355	6277	82	268
2.0-0.4	0.311	0.352	6418	78	272
2.0-0.6	0.316	0.355	6166	76	275
2.0-0.8	0.311	0.347	6467	75	273
2.0-1.0	0.327	0.361	5675	74	279
3.0-0.0	0.317	0.359	6104	89	263
3.0-0.2	0.312	0.355	6341	82	271
3.0-0.4	0.309	0.352	6516	79	274
3.0-0.6	0.304	0.347	6819	76	274
3.0-0.8	0.302	0.343	6952	75	274
3.0-1.0	0.289	0.330	7858	76	267
4.0-0.0	0.306	0.347	6710	8	265
4.0-0.2	0.320	0.362	5987	36	273
4.0-0.4	0.330	0.371	5586	40	278
4.0-0.6	0.341	0.384	5202	51	280
4.0-0.8	0.360	0.401	4672	32	286
4.0-1.0	0.396	0.429	3943	23	286

Tabla 3.4: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras  $D_{1i} - D_{4i}$  bajo una excitación de  $\lambda = 310 \text{ nm}$

La Tabla 3.4 resume los valores cuantitativos de los diagramas presentados anteriormente. Las coordenadas de cromaticidad para el conjunto de muestras  $D_{1i}$  y  $D_{2i}$  mantiene valores en promedio (0.311,0.348) y (0.315,0.354), respectivamente. Los valores de los grupos restantes presentan valores con corrimientos de (0.306,0.347) a (0.396,0.429) en el caso de  $D_{4i}$ . Las temperaturas de color correlacionadas presentan un corrimiento de temperaturas frías a cálidas. Las temperaturas para el color blanco neutro se presentan con bajas cantidades de  $Dy$ . El índice de reproducción cromática tiene un mejor rendimiento para bajas concentraciones de plata y disprosio. La eficiencia de la radiación mantiene valores cercanos a  $260 \text{ lm/W}$ .

CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN  
3.5. COORDENADAS DE CROMATICIDAD

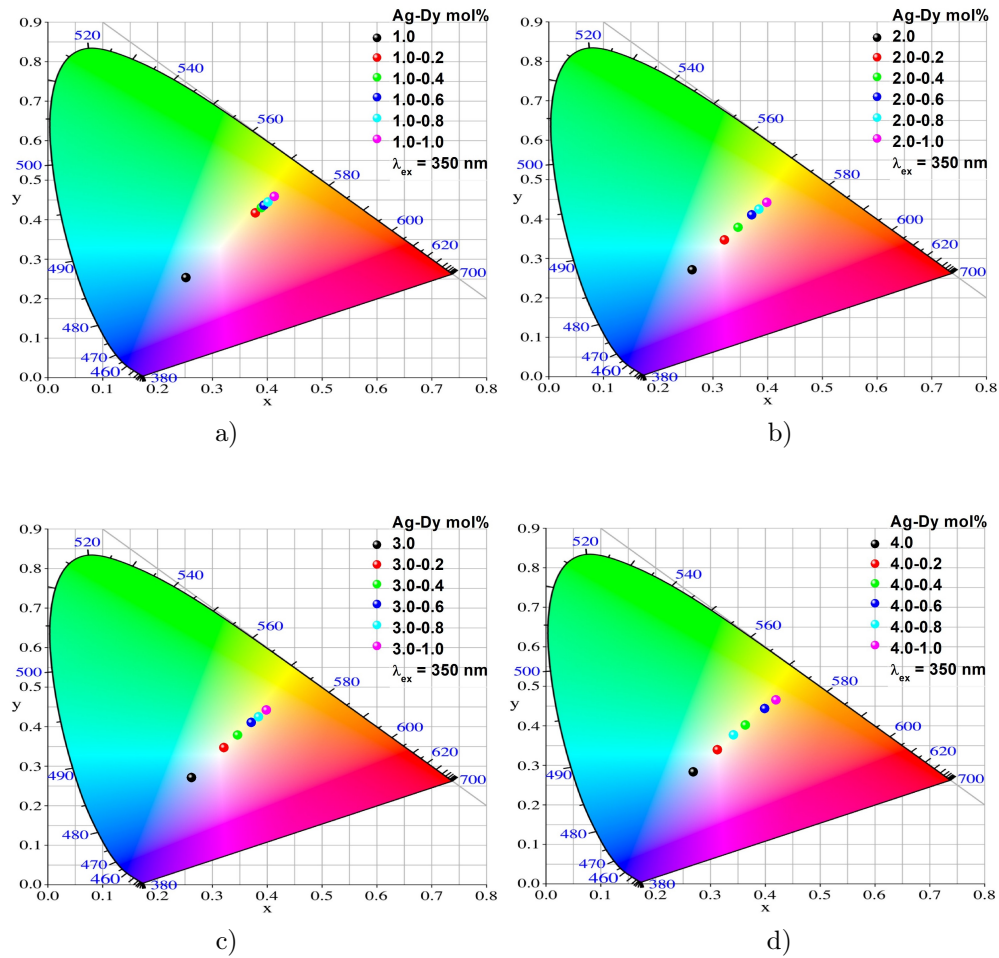


Figura 3.20: Diagramas de cromaticidad bajo excitación de  $\lambda = 350 \text{ nm}$  para: a)  $D_{1i}$  ( $1\text{Ag} - x\text{Dy}$ ), b)  $D_{2i}$  ( $2\text{Ag} - x\text{Dy}$ ), c)  $D_{3i}$  ( $3\text{Ag} - x\text{Dy}$ ) y d)  $D_{4i}$  ( $4\text{Ag} - x\text{Dy}$ )

En la Figura 3.20 a)-d) se muestran los diagramas de cromaticidad para las muestras  $D_{1i} - D_{4i}$ . La excitación bajo  $\lambda = 350 \text{ nm}$  afecta en primer lugar al Dy de tal manera que los resultados tienen un corrimiento de colores muy amplio. Para el todo el conjunto de muestras se tiene un corrimiento de colores azul claro a amarillo. El aumento de la plata centra el color de las emisiones, para el conjunto de muestras  $D_{4i}$  se observa un comportamiento homogéneo.

**CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.5. COORDENADAS DE CROMATICIDAD**

---

Muestra <i>Ag - Dy mol %</i>	x	y	CCT(K)	CRI(Ra)	LER(lm/W)
1.0-0.0	0.252	0.253	19,434	98	199
1.0-0.2	0.378	0.417	4,274	24	378
1.0-0.4	0.389	0.430	4,096	18	397
1.0-0.6	0.394	0.436	4,022	16	404
1.0-0.8	0.401	0.444	3,921	14	414
1.0-1.0	0.413	0.458	3,786	10	430
2.0-0.0	0.262	0.271	13,711	97	216
2.0-0.2	0.321	0.346	5,984	79	301
2.0-0.4	0.346	0.378	5,027	60	339
2.0-0.6	0.371	0.410	4,427	22	386
2.0-0.8	0.384	0.424	4,180	17	394
2.0-1.0	0.398	0.441	3,967	11	409
3.0-0.0	0.262	0.271	13,711	95	228
3.0-0.2	0.321	0.346	5,984	80	245
3.0-0.4	0.346	0.378	5,027	70	256
3.0-0.6	0.371	0.410	4,427	67	260
3.0-0.8	0.384	0.424	4,180	51	278
3.0-1.0	0.398	0.441	3,967	46	285
4.0-0.0	0.269	0.282	11,585	95	225
4.0-0.2	0.313	0.339	6,413	78	290
4.0-0.4	0.363	0.401	4,580	52	362
4.0-0.6	0.363	0.443	3,962	34	409
4.0-0.8	0.342	0.376	5,152	22	341
4.0-1.0	0.419	0.465	3,707	18	424

Tabla 3.5: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras  $D_{1i} - D_{4i}$  bajo una excitación de  $\lambda = 350 \text{ nm}$

Como ya se mencionó anteriormente, las coordenadas de color presentan un desplazamiento de valores desde (0.252,0.253) hasta (0.413,0.458). Las coordenadas centradas corresponden a las muestras con (2mol % de *Ag* -0.2mol % de *Dy*), (2mol % de *Ag* -0.4mol % de *Dy*), (3mol % de *Ag* - 0.2mol % de *Dy*) y (4mol % de *Ag* -0.2mol % de *Dy*). Las temperaturas de color toman valores en un intervalo muy amplio, desde 19,434 K hasta 3,786 K, pasando por temperaturas correspondientes a un blanco neutro. Para obtener un buen índice de reproducción es necesario mantener bajas concentraciones de iones de *Dy*. La eficiencia mantiene valores oscilantes entre 199 y 430 *lm/W*.

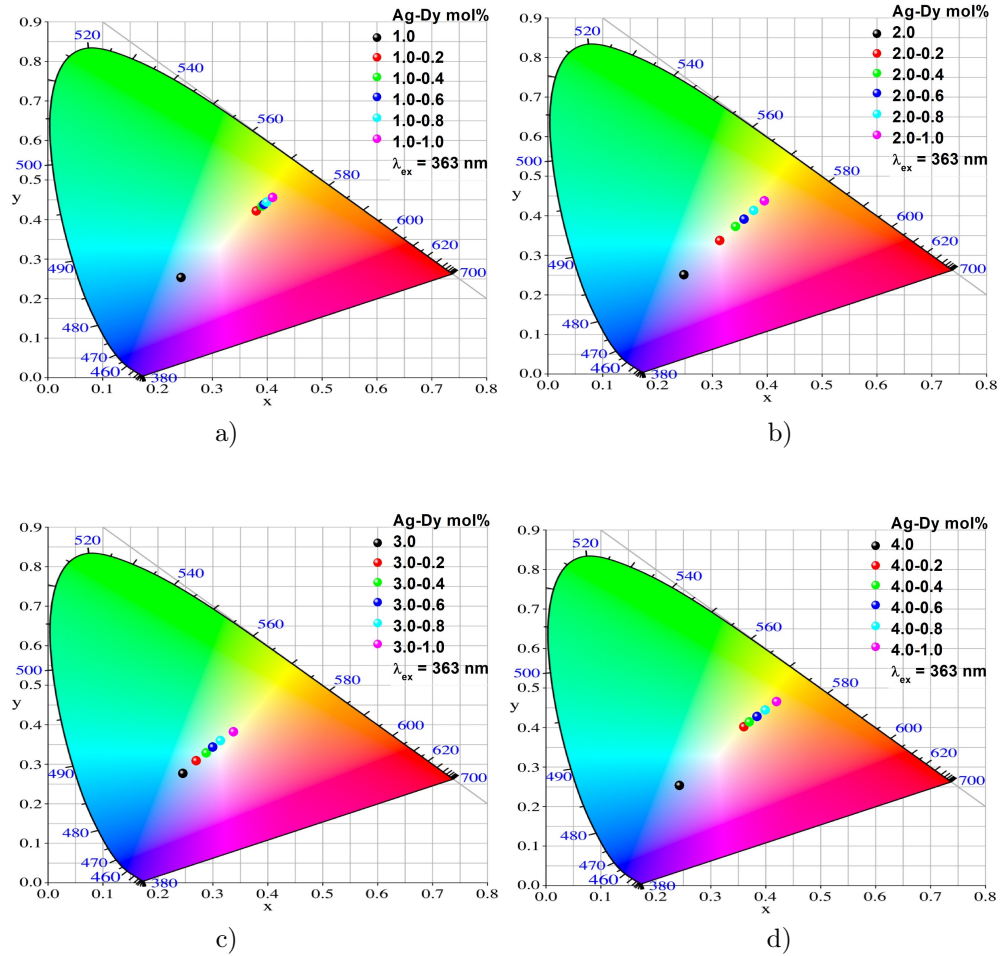


Figura 3.21: Diagramas de cromaticidad bajo excitación de  $\lambda = 363nm$  para: a)  $D_{1i}$  ( $1Ag - xDy$ ), b)  $D_{2i}$  ( $2Ag - xDy$ ), c)  $D_{3i}$  ( $3Ag - xDy$ ) y d)  $D_{4i}$  ( $4Ag - xDy$ )

Finalmente se presentan los diagramas de cromaticidad con una excitación de  $363nm$ , los resultados presentan un corrimiento del azul al amarillo. La tendencia de las emisiones no es homogénea. Las emisiones del blanco tienen predilección por concentraciones intermedias de plata. Los espectros de emisión presentaron una mejor emisión de la plata para los conjuntos  $D_{2i}$  y  $D_{3i}$ .

**CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.5. COORDENADAS DE CROMATICIDAD**

---

Muestra <i>Ag - Dy mol %</i>	x	y	CCT(K)	CRI(Ra)	LER(lm/W)
1.0-0.0	0.243	0.252	21,778	97	219
1.0-0.2	0.380	0.421	4,253	24	407
1.0-0.4	0.390	0.433	4,092	21	404
1.0-0.6	0.394	0.437	4,030	19	409
1.0-0.8	0.399	0.443	3,959	17	415
1.0-1.0	0.410	0.455	3,822	14	427
2.0-0.0	0.248	0.250	21,271	98	210
2.0-0.2	0.313	0.336	6,398	88	301
2.0-0.4	0.342	0.372	5,132	71	336
2.0-0.6	0.358	0.391	4,699	33	370
2.0-0.8	0.375	0.412	4,329	24	379
2.0-1.0	0.395	0.437	4,013	16	404
3.0-0.0	0.246	0.276	15,671	98	220
3.0-0.2	0.270	0.308	9,963	81	239
3.0-0.4	0.288	0.328	7,943	70	253
3.0-0.6	0.300	0.342	7,047	68	256
3.0-0.8	0.314	0.359	6,258	44	294
3.0-1.0	0.337	0.381	5,311	54	275
4.0-0.0	0.243	0.252	21,778	98	218
4.0-0.2	0.360	0.401	4,671	47	295
4.0-0.4	0.370	0.413	4,458	33	381
4.0-0.6	0.384	0.427	4,193	25	412
4.0-0.8	0.399	0.443	3,959	27	400
4.0-1.0	0.420	0.465	3,700	23	363

Tabla 3.6: Coordenadas de cromaticidad CIE 1931, valores CCT, CRI y LER de las muestras  $D_{1i} - D_{4i}$  bajo una excitación de  $\lambda = 363 \text{ nm}$

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados de las coordenadas presentadas anteriormente. Vea que las coordenadas no tienen un patrón uniforme de espaciamento. Las temperaturas de color presentan valores muy amplios, desde 21,778 hasta 3,822 K. Al igual que en todos los casos anteriores la mejor reproducción cromática se obtiene con bajas concentraciones de iones de *Dy*. La eficiencia de la radiación presenta valores de 200 a 400 *lm/W*.

### 3.6. Intensidad de la luminiscencia

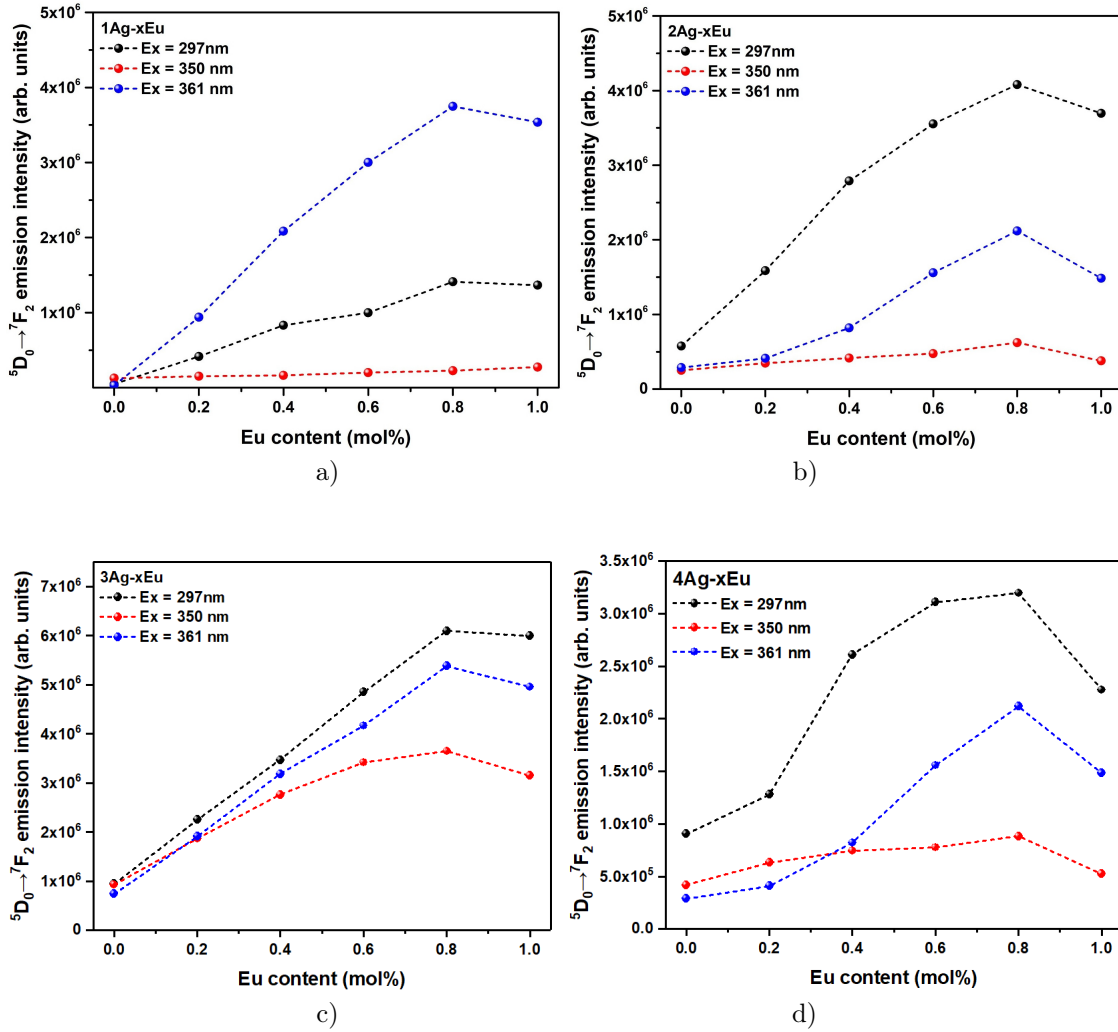


Figura 3.22: Intensidad de las emisiones de  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  con respecto al contenido de  $Eu$  para los grupos: a)  $E_{1i}$  ( $1Ag - xEu$ ), b)  $E_{2i}$  ( $2Ag - xEu$ ), c)  $E_{3i}$  ( $3Ag - xEu$ ) y d)  $E_{4i}$  ( $4Ag - xEu$ )

La Figura 3.22 a)-d) muestra la intensidad de las emisiones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  bajo excitaciones de 297, 350 y 361 nm, con respecto a la concentración de  $Eu$ . Se observa que la concentración óptima para las emisiones corresponde a 0.8 mol % de  $Eu$  [78]. En general el mayor crecimiento de la intensidad se da con  $\lambda = 297nm$ .

CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN  
3.6. INTENSIDAD DE LA LUMINISCENCIA

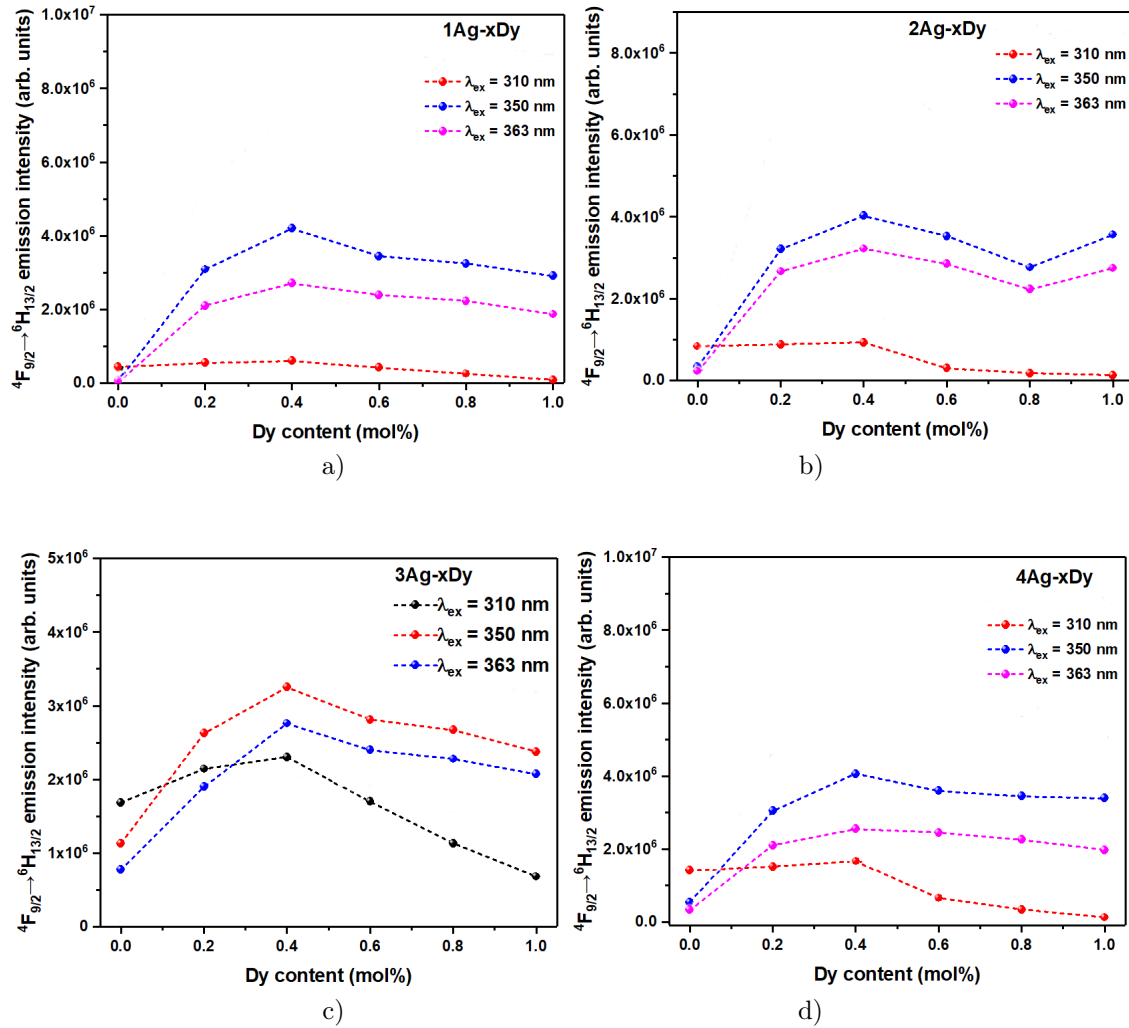


Figura 3.23: Intensidad de las emisiones de  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  con respecto al contenido de  $Dy$  para los grupos: a)  $D_{1i}$  ( $1Ag - xDy$ ), b)  $D_{2i}$  ( $2Ag - xDy$ ), c)  $D_{3i}$  ( $3Ag - xDy$ ) y d)  $D_{4i}$  ( $4Ag - xDy$ )

En la Figura 3.23 a)-d) se observa el comportamiento de la intensidad de las emisiones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  en función de la concentración de  $Dy$ , se ve que el óptimo de las emisiones corresponde a 0.4 mol % de  $Dy$ . La longitud de onda de excitación que mejor resultados arroja es la correspondiente a  $\lambda = 230nm$ , la cual excita a la plata.

### 3.7. Tiempos de vida

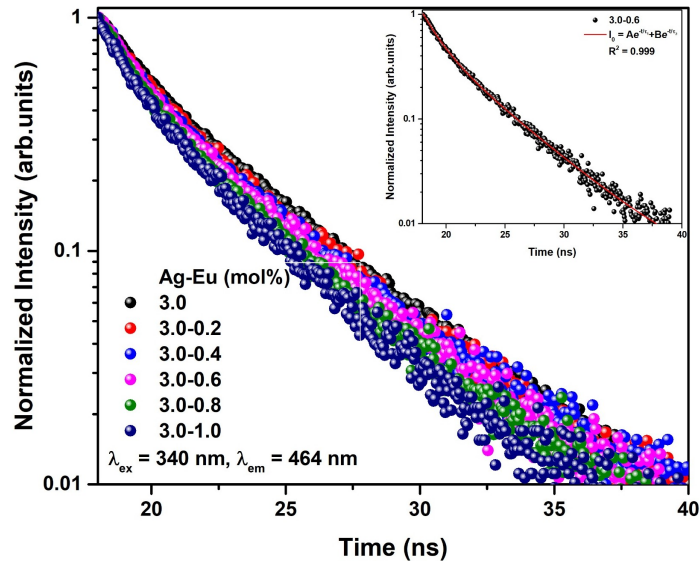


Figura 3.24: Tiempos de decaimiento para el conjunto de muestras  $E_{3i}$ , con  $i = 0, 5$

En la Figura 3.24 se muestran los perfiles de los tiempos de decaimiento para muestras con 3,0 mol% de *Ag* y diferentes contenidos de *Eu*. Con una excitación de  $\lambda = 340nm$  y una emisión de  $\lambda = 464nm$ . Se observa que a medida que el *Eu* incrementa el tiempo de decaimiento disminuye. En la parte superior de la figura se muestra el ajuste de decaimiento para la muestra  $E_{33}$  (3mol% *Ag*– 0,6mol% *Eu*), la cual se ajusta adecuadamente al modelo de doble exponencial.

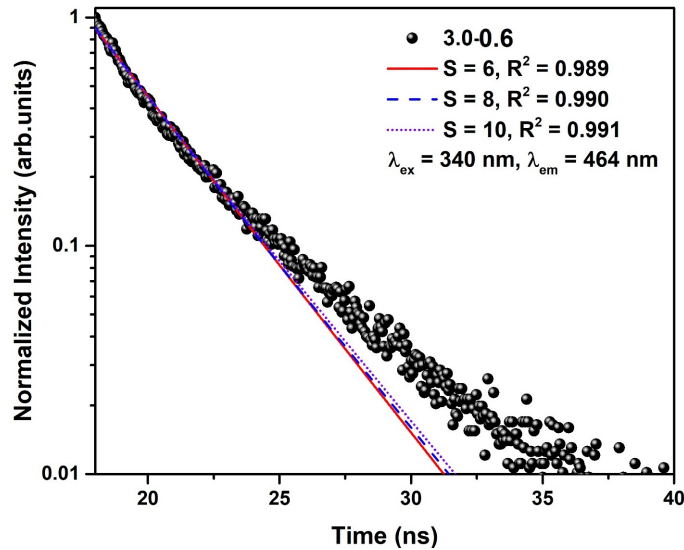


Figura 3.25: Ajuste de los tiempos de decaimiento para la muestra  $E_{35}$

De igual manera en la Figura 3.25 se muestra el perfil de decaimiento para la muestra  $E_{35}$  (3mol% *Ag*– 1,0mol% *Eu*) en la cual se presenta un ajuste al modelo de Burstein, los valores de  $S = 6, 8$  y  $10$  corresponden a las interacciones *dipolo–dipolo*, *dipolo–cuadrupolo* y *cuadrupolo–*

*cuadrupolo*. Corresponiendo a  $S = 10$  la mejor aproximación.

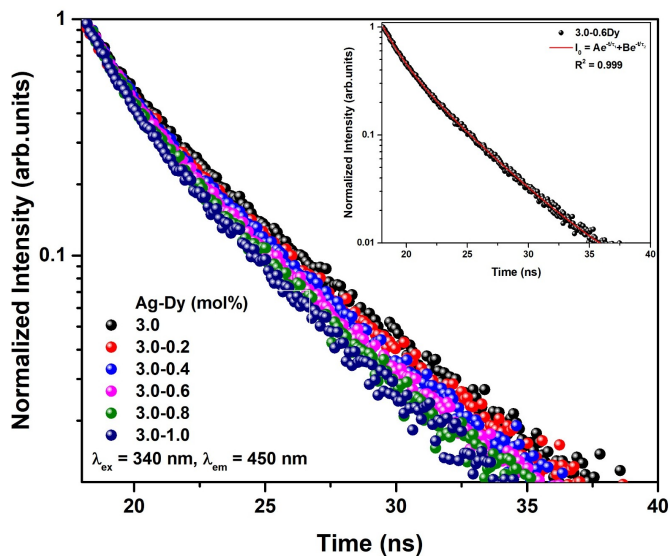


Figura 3.26: Tiempos de decaimiento para el conjunto de muestras  $E_{3i}$  con  $i = 1, 5$

En la Figura 3.26 se muestran los tiempos de decaimiento para el conjunto de muestras con  $3\text{mol}\%$  *Ag* y diferentes contenidos de *Dy*. La excitación se realizó con  $\lambda_{ext} = 340\text{nm}$  y la emisión  $\lambda_{nm} = 450\text{nm}$ . Vea que los tiempos de decaimiento disminuyen a medida que aumentan los porcentajes de *Dy*. En el recuadro superior se muestra el ajuste con la doble exponencial de la muestra  $D_{33}$ , teniendo un ajuste bien acoplado.

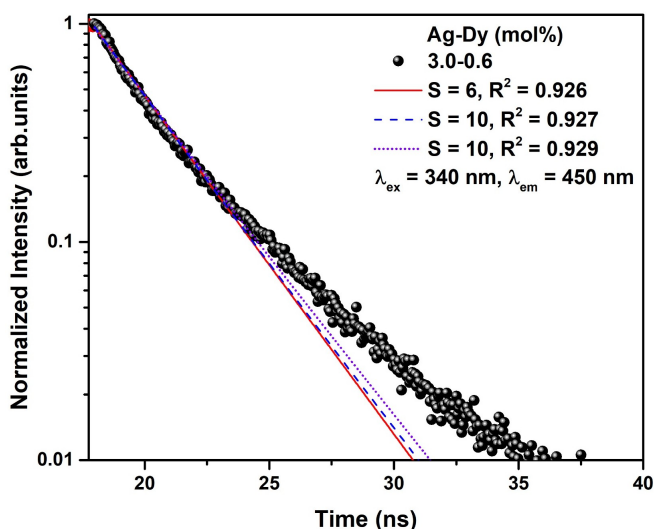


Figura 3.27: Ajuste de los tiempos de decaimiento para el conjunto de muestras  $E_{3i}$

El ajuste de decaimiento mediante el modelo de Burshtein se muestra en la Figura 3.27, donde  $\lambda_{ext} = 340\text{nm}$  y  $\lambda_{em} = 450\text{nm}$ . El ajuste corresponde a la muestra  $D_{33}$ , se puede observar que el mejor ajuste corresponde a  $S = 10$ , donde  $S = 6, 8$  y  $10$  están asociados a *dipolo – dipolo*, *dipolo – cuadrupolo* y *cuadrupolo – cuadrupolo* respectivamente.

CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN  
3.7. TIEMPOS DE VIDA

$Eu^{3+} content(mol\%)$	$I_0$	A	B	$\tau_1(ns)$	$\tau_2(ns)$	$\tau_{ave}(ns)$	$\eta_{ET}$
0,0	0,002	0,39	0,61	1,55	4,83	4,27	—
0,2	0,002	0,41	0,58	1,52	4,71	4,11	0,03
0,4	0,004	0,46	0,55	1,51	4,69	4,01	0,06
0,6	0,002	0,46	0,53	1,39	4,60	3,93	0,07
0,8	0,002	0,46	0,54	1,31	4,41	3,78	0,11
1,0	0,003	0,46	0,53	1,23	4,11	3,51	0,17

Tabla 3.7: Intensidad de la emisión  $I_0$ , parámetros  $A$  y  $B$ , tiempos de vida largos, cortos y promedio, eficiencia de la energía de transferencia.

En la Tabla 3.7 se enuncian los resultados obtenidos del conjunto de muestras 0 – 1 mol % de  $Eu$  y 3mol % de  $Ag$ . Vea que los tiempos de vida largos y cortos disminuyen con el aumento del  $Eu$  al igual que el tiempo de vida promedio. La eficiencia de transferencia tiene un incremento de 0.03 a 0.17. En la Tabla 3.8 se muestran los valores de  $\gamma_{10}$  y  $K_D$  los cuales son usados para encontrar la energía de transferencia no radiativa; vea que  $\gamma_{10}$  tiene un incremento al igual que  $K_D$ .

$Ag - Eu(mol\%)$	$Eu^{3+} conten(\times 10^{21} ion/cm^3)$	$\gamma_{10}(\times 10^3 s^{-3/10})$	$K_D(\times 10^7 s^{-1})$
3,0 – 0,2	0,222	0,671	1,00
3,0 – 0,4	0,414	0,714	8,00
3,0 – 0,6	0,617	0,755	10,00
3,0 – 0,8	8,10	0,863	18,00
3,0 – 1,0	10,13	0,935	33,00

Tabla 3.8: Concentración de los iones de  $Eu^{3+}$  y parámetros  $\gamma_{10}$ ,  $K_D$

$Ag - Dy(mol\%)$	$I_0$	A	B	$\tau_1(ns)$	$\tau_2(ns)$	$\tau_{ave}(ns)$	$\eta_{ET}$
3.0-0.0	0,001	0,47	0,53	1,65	4,78	3,88	—
3.0-0.2	0,004	0,41	0,59	1,31	4,23	3,71	0,04
3.0-0.4	0,001	0,48	0,52	1,46	4,39	3,69	0,05
3.0-0.6	0,003	0,55	0,45	1,49	4,35	3,50	0,09
3.0-0.8	0,002	0,46	0,54	1,33	4,08	3,48	0,10
3.0-1.0	0,001	0,55	0,44	1,42	4,14	3,31	0,15

Tabla 3.9: Intensidad de la emisión  $I_0$ , parámetros  $A$  y  $B$ , tiempos de vida largos, cortos y promedio, eficiencia de la energía de tranferencia.

Los valores de  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  y  $\tau_{ave}$  relacionados con las variaciones de  $Dy$  se enuncian en la Tabla 3.9, vea que los tiempos de vida cortos y largos tienen un decremento a medida que las concentraciones de  $Dy$  aumentan, igual comportamiento se observa el los tiempos de vida media. Por otro lado la eficiencia de transferencia tiene un incremento de 0.04 para 0.2 mol % de 0.15 para 1.0 mol % de  $Dy$ . Los valores de  $\gamma_0$  y  $K_D$  asociados al  $Dy$  se presentan en la Tabla 3.10, notando que con el aumento del contenido de iones de  $Dy$  los valores de  $\gamma_{10}$  y  $K_D$  crecen

**CAPÍTULO 3. § RESULTADOS Y DISCUSIÓN**  
**3.7. TIEMPOS DE VIDA**

$Ag - Dy(mol\%)$	$Dy^{3+} \text{ conten}(\times 10^{21} \text{ ion}/\text{cm}^3)$	$\gamma_{10}(\times 10^3 \text{ s}^{-3/10})$	$K_D(\times 10^7 \text{ s}^{-1})$
3,0 - 0,2	0,198	0,666	6,00
3,0 - 0,4	0,389	0,818	9,00
3,0 - 0,6	0,588	0,943	20,00
3,0 - 0,8	0,787	1,077	49,00
3,0 - 1,0	0,980	1,115	56,00

Tabla 3.10: Concentración de los iones de  $Dy^{3+}$  y parámetros  $\gamma_{10}, K_D$

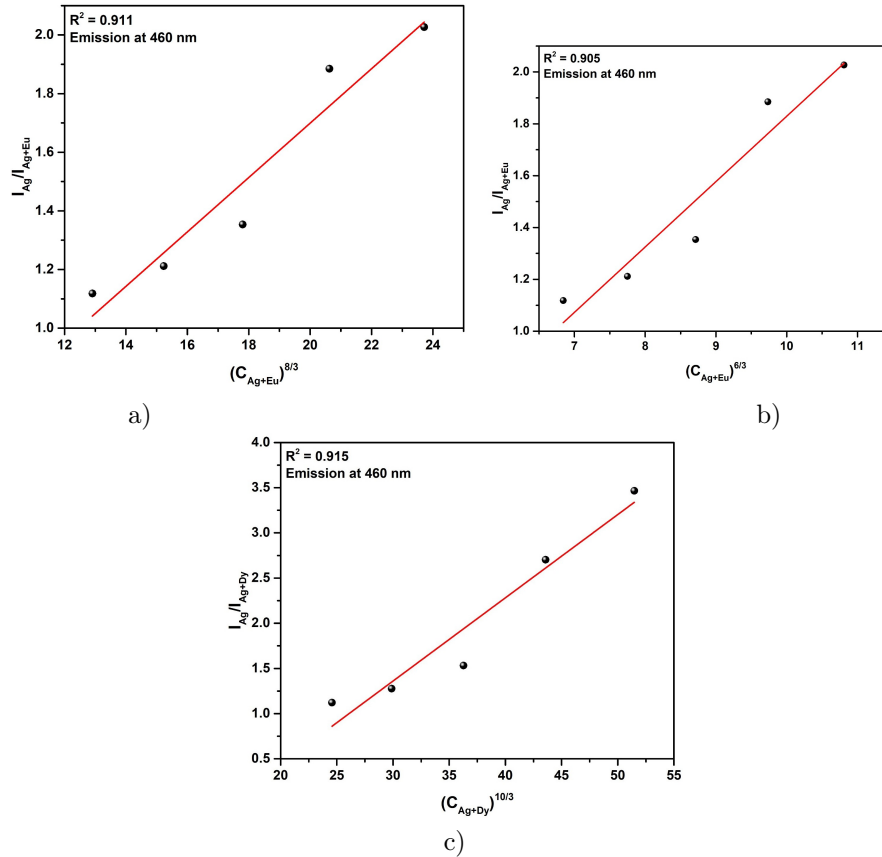


Figura 3.28: a) Dependencia de  $I_{Ag}/I_{Ag+Eu}$  en  $(C_{Ag+Eu})^{8/3}$ , b) Dependencia de  $I_{Ag}/I_{Ag+Eu}$  en  $(C_{Ag+Eu})^{6/3}$  y c)  $(C_{Ag+Eu})^{10/3}$

Para determinar el mecanismo de transferencia se hace uso del modelo de Dexter, además de considerar una interacción multipolar y la aproximación de Reishfeld  $I_{Ag}/I_{Ag+Eu}$ . En la Figura 3.28 se presentan los resultados de la dependencia de  $I_{Ag}/I_{Ag+Eu}$ , para interacción de (a) dipolo-dipolo eléctrico, (b) dipolo-cuadrupolo eléctrico y (c) cuadrupolo-cuadrupolo eléctrico. Se observa que el mejor ajuste se obtiene para una interacción de cuadrupolo-cuadrupolo eléctrico.

Los valores de las dependencias  $I_{Ag}/I_{Ag+Dy}$  se muestran en las siguientes figuras.

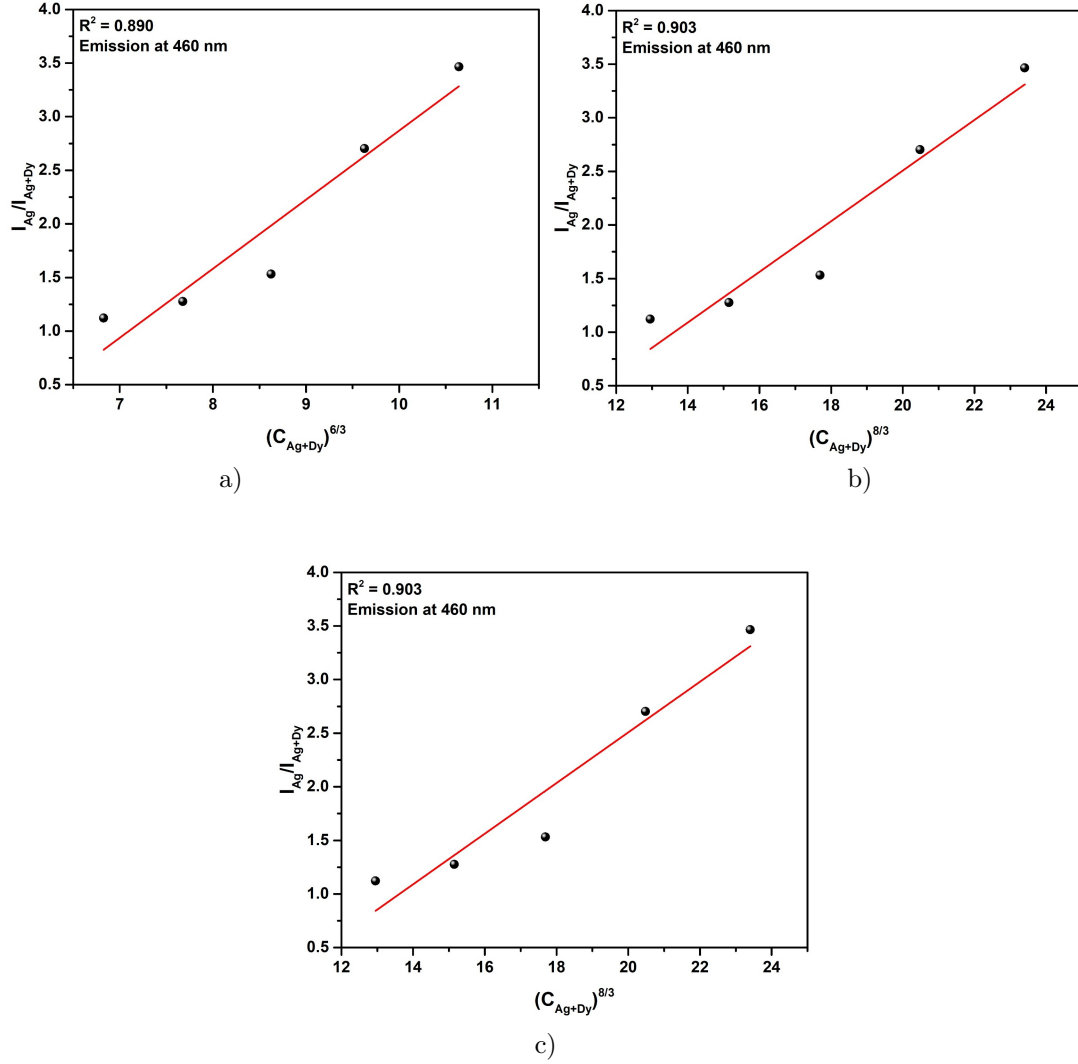


Figura 3.29: a) Dependencia de  $I_{Ag}/I_{Ag+Dy}$  en: a)  $(C_{Ag+Dy})^{6/3}$  b)  $(C_{Ag+Dy})^{8/3}$  y c)  $(C_{Ag+Dy})^{10/3}$

En las Figuras 3.29 a)-c) se muestran la dependencia de  $I_{Ag}/I_{Ag+Dy}$  con las interacciones electrostáticas  $n = 6, 8$  donde  $n$  corresponde a las interacciones dipolo-dipolo eléctrico, dipolo-cuadrupolo eléctrico y cuadrupolo-cuadrupolo eléctrico, respectivamente. Se observa con un ajuste lineal que la mejor aproximación corresponde a la interacción cuadrupolo-cuadrupolo eléctrico.

Los niveles de energía de los clústers de plata [38], asociados a la transferencia de energía tanto para el europio como para el disprosio son presentados en las Figuras 3.30 a)-b). Las no radiativas corresponden a  ${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2$  y  ${}^7F_3, {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}, {}^6H_{11/2}, {}^6H_{13/2}$  y  ${}^6H_{15/2}$ .

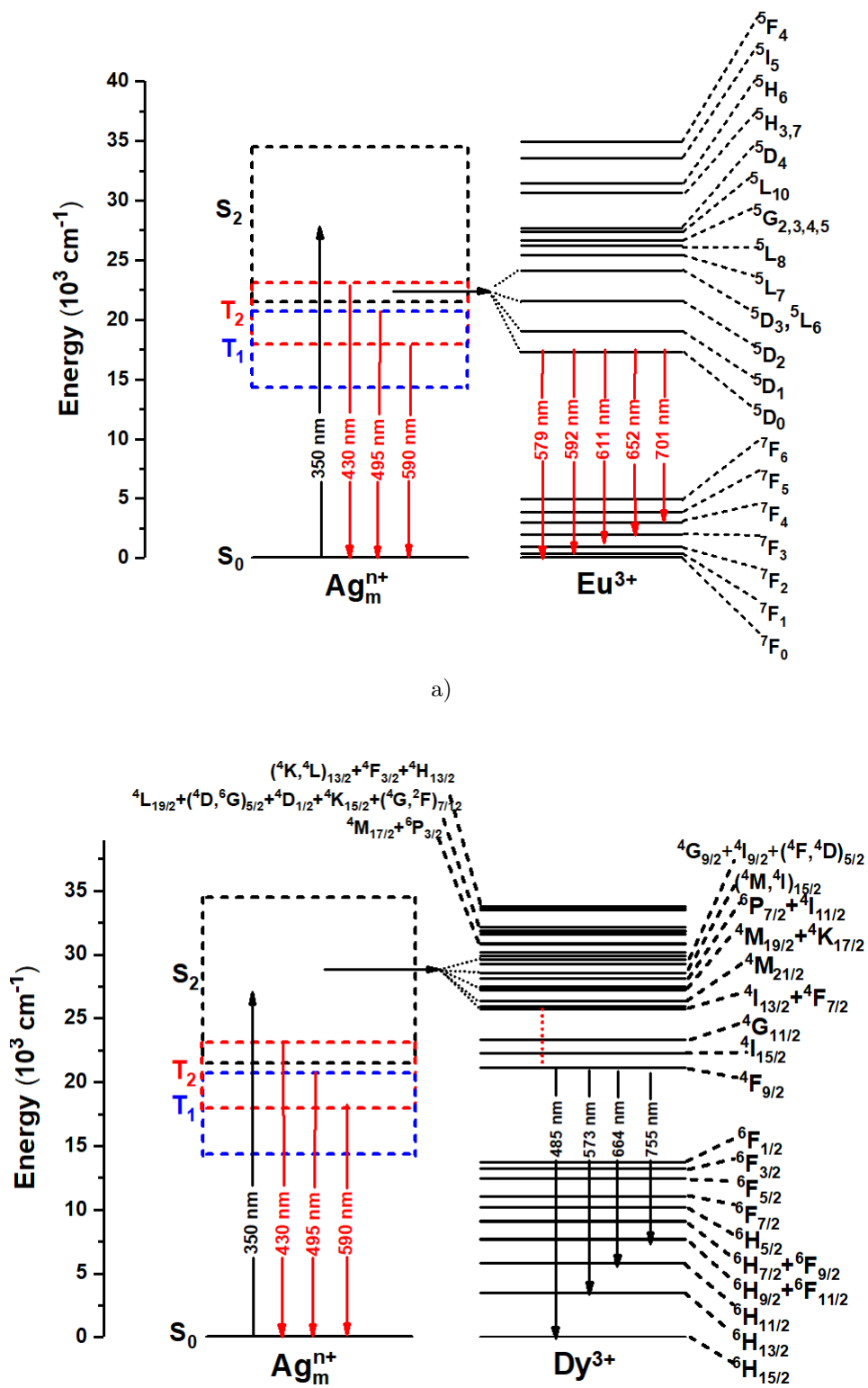


Figura 3.30: Diagrama de energía de los clústers  $Ag_m^{n+}$  con: a)  $Eu^{3+}$  y b)  $Dy^{3+}$

# Conclusiones

En función de los objetivos impuestos para esta tesis se llegaron a estas conclusiones:

En primer lugar se obtuvieron con éxito las muestras vítreas de fosfato de zinc impurificadas con iones trivalentes de europio, disprosio y plata. La caracterización por difracción de rayos X comprobó la hipótesis de obtener un material amorfo (vítreo). Las muestras presentaron una homogeneidad en su forma debido al proceso de fabricación y la transparencia de las muestras es significativa, lo cual tiene gran importancia para aplicaciones de iluminación. Los espectros Raman muestran que hay ciertos modos de vibración asociados a la composición de fosfato de la matriz y se ve que el aumento de europio mejora los enlaces del tipo  $P = O$ . Las absorciones del material muestran las bandas de clústers de  $Ag_m^{n+}$  y las bandas típicas de los lantánidos usados. Las emisiones de las muestras dejan ver que las emisiones están centradas en el blanco y son óptimas para las concentraciones de  $3mol\%$  de plata. La intensidad de las emisiones decrece con el aumento de los iones lantánidos al igual que los tiempos de vida. Los ajustes de Burshtein y Dexter mostraron que la interacción electrostática que mejor se adecua es la de un cuadrupolo-cuadrupolo.



# Bibliografía

- [1] Schwab, K. (2017). The fourth industrial revolution. Currency.
- [2] Schubert, E. F., & Kim, J. K. (2005). Solid-state light sources getting smart. *Science*, 308(5726), 1274-1278.
- [3] Arik, M., Petroski, J., & Weaver, S. (2002, May). Thermal challenges in the future generation solid state lighting applications: light emitting diodes. In *ITherm 2002. Eighth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems* (Cat. No. 02CH37258) (pp. 113-120). IEEE.
- [4] World Health Organization. (2011). Fluorescent light-emitting diode (LED) microscopy for diagnosis of tuberculosis: policy statement (No. WHO/HTM/TB/2011.8). Geneva: World Health Organization.
- [5] Parthenopoulos, D. A., & Rentzepis, P. M. (1989). Three-dimensional optical storage memory. *Science*, 245(4920), 843-845.
- [6] Mills, A. (2003). Solid state lighting-a world of expanding opportunities at LED 2002. *III-Vs Review*, 16(1), 30-33.
- [7] Fergason, J. (1973). U.S. Patent No. 3,731,986. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [8] Hunt, N. E. J., Schubert, E. F., Kopf, R. F., Sivco, D. L., Cho, A. Y., & Zydzik, G. J. (1993). Increased fiber communications bandwidth from a resonant cavity light emitting diode emitting at  $\lambda = 940$  nm. *Applied physics letters*, 63(19), 2600-2602.
- [9] Chen, H., Lin, H., Xu, J., Wang, B., Lin, Z., Zhou, J., & Wang, Y. (2015). Chromaticity-tunable phosphor-in-glass for long-lifetime high-power warm w-LEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(31), 8080-8089.
- [10] Santos, C. C., Guedes, I., Loong, C. K., Boatner, L. A., Moura, A. L., De Araujo, M. T., ... & Vermelho, M. V. D. (2009). Spectroscopic properties of  $Er^{3+}$ -doped lead phosphate glasses for photonic application. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(2), 025102.
- [11] Karthikeyan, P., Vijayakumar, R., & Marimuthu, K. (2017). Luminescence studies on  $Dy^{3+}$  doped calcium boro-tellurite glasses for White light applications. *Physica B: Condensed Matter*, 521, 347-354.
- [12] Wiersma, D. S. (2008). The physics and applications of random lasers. *Nature physics*, 4(5), 359.
- [13] A. Lvovsky, B. Sanders, W. Tittel, Optical quantum memory. *Nature photonics*. 30 (2009),706-714.
- [14] McMillan, P. (1984). Structural studies of silicate glasses and melts applications and li-

mitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 69(7-8), 622-644.

[15] Konijnendijk, W. L., & Stevels, J. M. (1976). The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 20(2), 193-224.

[16] Prasad, V. R., Babu, S., & Ratnakaram, Y. C. (2016, May). Luminescence performance of  $Eu^{3+}$  doped lead free zinc phosphate glasses for red emission. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1728, No. 1, p. 020394). AIP Publishing.

[17] Rada, S., Dehelean, A., & Culea, E. (2011). FTIR and UV-VIS spectroscopy investigations on the structure of the europium lead tellurate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(16-17), 3070-3073.

[18] Brow, R. K. (2000). the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263, 1-28.

[19] Yan, Y. C., Faber, A. D., De Waal, H., Kik, P. G., & Polman, A. (1997). Erbium-doped phosphate glass waveguide on silicon with 4.1 dB/cm gain at 1.535  $\mu$ m. *Applied Physics Letters*, 71(20), 2922-2924.

[20] Uma, V., Maheshvaran, K., Marimuthu, K., & Muralidharan, G. (2016). Structural and optical investigations on  $Dy^{3+}$  doped lithium tellurofluoroborate glasses for white light applications. *Journal of Luminescence*, 176, 15-24.

[21] Campbell, J. H. & Suratwala, T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/ high-peak-power lasers. *J. Non-Cryst. Solids* 263, 318-341 (2000).

[22] Nian, S., Zhang, Y., Li, J., Zhou, N., & Zou, W. (2018). Glass formation and properties of sodium zinc phosphate glasses doped with ferric oxide. *Advances in Applied Ceramics*, 117(6), 319-327.

[23] Marino, A. E., Arrasmith, S. R., Gregg, L. L., Jacobs, S. D., Chen, G., & Duc, Y. (2001). Durable phosphate glasses with lower transition temperatures. *Journal of non-crystalline solids*, 289(1-3), 37-41.

[24] Guo, H., Li, J., Li, F., & Zhang, H. (2011). Origin of white luminescence in Ag-Eu co-doped oxyfluoride glasses. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6), J165-J168.

[25] Li, J. J., Chen, J. D., Wei, R. F., & Guo, H. (2012). Combined White Luminescence from  $Eu^{3+}$ , ML Ag Particles and Ag<sup>+</sup> in Ag -  $Eu^{3+}$  Co-Doped  $H_3BO_3 - BaF_2$  Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(4), 1208-1211.

[26] Takebe, H., Nonaka, W., Kubo, T., Cha, J., & Kuwabara, M. (2007). Preparation and properties of transparent SnO-P2O5 glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(5-6), 983-986.

[27] Martin, S. W. (1991). Ionic Conduction in Phosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(8), 1767-1784.

[28] Onodera, Y., Kohara, S., Masai, H., Koreeda, A., Okamura, S., & Ohkubo, T. (2017). Formation of metallic cation-oxygen network for an omalous thermal expansion coefficients in binary phosphate glass. *Nature communications*, 8, 15449.

[29] Navarro, J. M. F. (2003). *El vidrio* (Vol. 6). Editorial CSIC-CSIC Press.

[30] Smith, C. E., Brow, R. K., Montagne, L., & Revel, B. (2014). The structure and properties of zinc aluminophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 386, 105-114.

[31] 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  $Tb^{3+}$  and  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  for green laser medium, reddish-orange and white phosphor applications. *Optical Materials*, 79, 358-365.
- [32] Della Mea, G., Gasparotto, A., Bettinelli, M., Montenero, A., & Scaglioni, R. (1986). Chemical durability of zinc-containing glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1-3), 443-451.
- [33] Karthikeyan, P., Vijayakumar, R., & Marimuthu, K. (2017). Luminescence studies on  $Dy^{3+}$  doped calcium boro-tellurite glasses for White light applications. *Physica B: Condensed Matter*, 521, 347-354.
- [34] Onodera, Y., Kohara, S., Masai, H., Koreeda, A., Okamura, S., & Ohkubo, T. (2017). Formation of metallic cation-oxygen network for anomalous thermal expansion coefficients in binary phosphate glass. *Nature communications*, 8, 15449.
- [35] Guo, H., Wang, X., Chen, J., & Li, F. (2010). Ultraviolet light induced white light emission in Ag and  $Eu^{3+}$  co-doped oxyfluoride glasses. *Optics express*, 18(18), 18900-18905.
- [36] Wei, R., Li, J., Gao, J., & Guo, H. (2012). Enhancement of  $Eu^{3+}$  Luminescence by Ag Species (Ag NP s, ML-Ag, Ag+) in Oxyfluoride Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(11), 3380-3382.
- [37] Malta, O. L., Santa-Cruz, P. A., De Sa, G. F., & Auzel, F. (1985). Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in  $Eu^{3+}$  doped materials. *Journal of Luminescence*, 33(3), 261-272.
- [38] 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 Ag<sup>+</sup> clusters and  $Sm^{3+}$ . *Journal of Luminescence*, 222, 117104.
- [39] Griffiths, D. J. (1962). *Introduction to electrodynamics*. New Jersey: Prentice Hall.
- [40] Kuzmany, H. (2009). *Solid-state spectroscopy: an introduction*. Springer Science & Business Media.
- [41] Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- [42] Requena, A., & Román, J. Z. (2004). *Espectroscopía*. Pearson/Prentice-Hall.
- [43] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2008). *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learning.
- [44] Voncken, J. H. L. (2016). *The rare earth elements: an introduction*. Springer International Publishing.
- [45] A de Bettencourt-Dias, A. (Ed.). (2014). *Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials*. John Wiley & Sons.
- [46] Atwood, D. A. (Ed.). (2013). *The rare earth elements: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [47] Gaft, M., Reisfeld, R., & Panczer, G. (2015). *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer.
- [48] Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics* (Vol. 8, pp. 105-130). New York: Wiley.
- [49] Colthup, N. (2012). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier.

- [50] Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons.
- [51] McCreery, R. L. (2005). *Raman spectroscopy for chemical analysis* (Vol. 225). John Wiley & Sons.
- [52] Conley, R. T. (1979). *Espectroscopia infrarroja*. Alhambra.
- [53] Stuart, B. (2000). *Infrared spectroscopy*. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.
- [54] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons.
- [55] Ronda, C. R. (Ed.). (2007). *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons.
- [56] Furetta, C., & Weng, P. S. (1998). *Operational thermoluminescence dosimetry*. World Scientific.
- [57] Omary, M. A., & Patterson, H. H. (2017). *Luminescence, theory*.
- [58] Dexter, D. L. (1998). A theory of sensitized luminescence in solids. *SPIE MILESTONE SERIES MS*, 150, 22-36.
- [59] Mike Ulizio. (2016). *The properties of glass. -: Koop Glass*.
- [60] Krishnaiah, K. V., Kumar, K. U., & Jayasankar, C. K. (2013). Spectroscopic properties of  $Dy^{3+}$ -doped oxyfluoride glasses for white light emitting diodes. *Materials Express*, 3(1), 61-70.
- [61] 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.
- [62] Ohno, Y. (2005). Spectral design considerations for white LED color rendering. *Optical Engineering*, 44(11), 111302.
- [63] McCamy, C. S. (1992). Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 17(2), 142-144.
- [64] 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.
- [65] Lifetimes, W. M. Which Fluorescence Lifetime System is Best for You?.
- [66] Kokubun, S. (1963). Sobre la medición de la vida útil de la fluorescencia. *Estudios espectroscópicos*, 11 (4), 147-155.
- [67] Lakowicz, J. R. (Ed.). (2013). *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media.
- [68] 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.
- [69] Mula, J., Jang, K., Jeong, J., Lee, H. S., & Yi, S. S.  $Dy^{3+}$ -doped  $ZnO - B_2O_3 - P_2O_5$  Glasses for White LEDs.

- [70] Lakshminarayana, G., Baki, S. O., Lira, A., Kityk, I. V., Caldiño, U., Kaky, K. M., & Mahdi, M. A. (2017). Structural, thermal and optical investigations of  $Dy^{3+}$ -doped  $B_2O_3\text{-}WO_3\text{-}ZnO\text{-}Li_2O\text{-}Na_2O$  glasses for warm white light emitting applications. *Journal of Luminescence*, 186, 283-300.
- [71] Proulx, P. P., Cormier, G., Capobianco, J. A., Champagnon, B., & Bettinelli, M. (1994). Raman and low frequency Raman spectroscopy of lead, zinc and barium metaphosphate glasses doped with  $Eu^{3+}$  ions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(1), 275.
- [72] Nayab Rasool, S., Rama Moorthy, L., & Kulala Jayasankar, C. (2013). Optical and luminescence properties of  $Eu^{3+}$ -doped phosphate based glasses. *Materials Express*, 3(3), 231-240.
- [73] Saitoh, A., Brow, R. K., Hoppe, U., Tricot, G., Anan, S., & Takebe, H. (2018). The structure and properties of  $xZnO\text{-}(67-x)SnO\text{-}P_2O_5$  glasses:(I) optical and thermal properties, Raman and infrared spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 484, 132-138.
- [74] Chen, X., Zhao, J., Xu, X., Ren, K., Luo, X., Sun, X., ... & Han, G. (2018). Phase separation strategy to facilyly form fluorescent  $[Ag_2]^{2+}/[Ag_m]^{n+}$  quantum clusters in boro-alumino-silicate multiphase glasses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(37), 23942-23947.
- [75] 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.
- [76] Sgibnev, Y. M., Nikonorov, N. V., & Ignatiev, A. I. (2016). Luminescence of silver clusters in ion-exchanged cerium-doped photo-thermo-refractive glasses. *Journal of Luminescence*, 176, 292-297.
- [77] Sudarsan, V., Jain, D., Vatsa, R. K., & Pillai, C. G. S. (2010). Optical properties of  $(ZnO)_{0.5}(P_2O_5)_{0.5}$  glasses doped with  $Gd_2O_3$ :  $Eu$  nanoparticles and  $Eu_2O_3$ .
- [77] Aliyu, A. M., Hussin, R., Deraman, K., Ahmad, N. E., Dalhatu, S. A., Yamusa, Y. A., & Ichoja, A. (2017). Influence of  $Dy^{3+}$  in physical and optical behavior of calcium sulfate ultra-phosphate glasses. *ARNP J. Eng. Appl. Sci.*, 12, 6278-6284.
- [78] Haque, M. M., Lee, H. I., & Kim, D. K. (2009). Luminescent properties of  $Eu^{3+}$ -activated molybdate-based novel red-emitting phosphors for LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1-2), 792-796.
- [79] Coolidge, A. S., James, H. M., & Present, R. D. (1936). A Study of the Franck Condon Principle. *The Journal of Chemical Physics*, 4(3), 193-211.
- [80] Reisfeld, R., Greenberg, E., Velapoldi, R., & Barnett, B. (1972). Luminescence quantum efficiency of Gd and Tb in borate glasses and the mechanism of energy transfer between them. *The Journal of Chemical Physics*, 56(4), 1698-1705.
- [81] Lindon, J. C., Tranter, G. E., & Koppenaal, D. (2016). *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press.
- [82] Sontakke, A. D., Biswas, K., Sen, R., & Annapurna, K. (2010). Efficient non-resonant energy transfer in  $Nd^{3+}\text{-}Yb^{3+}$  codoped Ba-Al-metaphosphate glasses. *JOSA B*, 27(12), 2750-2758.