



**Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales**

**“PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN EL  
SISTEMA PLATA – TERBIO – MANGANESO, EN  
VIDRIOS DE BORATO DE BARIO (BBO)”**

Presenta:

Ing. Gabriela Verenice Arredondo Martínez

Matrícula: 2181800011

**Directores de tesis:**

Dra. Dulce Yolotzin Medina Velázquez

Universidad Autónoma Metropolitana  
Azcapotzalco

Dr. Gerardo Muñoz Hernández

Universidad Autónoma Metropolitana  
Iztapalapa

## **DEDICATORIA**

### ***A Dios***

*Por darme la sabiduría y la fuerza para culminar este proyecto.*

### ***A mis padres***

*Inés Martínez Zaragoza y Martín Arredondo Castañeda, gracias por el apoyo incondicional, los sabios consejos, la paciencia y todo el amor, gracias porque sin ustedes, no habría llegado tan lejos y ser mi ejemplo que seguir.*

### ***A mis hermanos***

*Sergio Daniel Arredondo Martínez y Ana Rosa Arredondo Martínez; gracias por su apoyo incondicional y ayudarme a sobrellevar el estrés. Son los mejores*

### ***A mis mejores amigos***

*Oscar Barrios, Juan Guerrero, Ricardo Hurtado y Enrique Pérez, gracias por pasar parte de su tiempo a mi lado, por los consejos, la ayuda y, sobre todo, por su hermosa amistad.*

## ***AGRADECIMIENTOS***

A la Universidad Autónoma Metropolitana y sus docentes, por la formación académica y profesional.

A CONACYT, por el financiamiento otorgado a través del programa “Programa de Becas Nacionales” y “Becas al Extranjero”. CVU: 880010. Número de becario: 703179.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), en la Universidad Autónoma de Madrid, por abrirme sus puertas y permitirme realizar nuevas síntesis y caracterizaciones.

A la Dra. María Jesús Pascual Francisco, por la ayuda para ingresar como alumna de movilidad en el ICV, por compartirme de su conocimiento y formación, así como ayudarme a enriquecer el escrito de la tesis.

A la M.C. Mercedes Sedano, del ICV, por la ayuda, apoyo y paciencia en la síntesis y caracterización de los materiales, a lo largo de mi estancia.

A mis asesores, Dra. Dulce Yolotzín Medina Velázquez y Dr. Gerardo Muñoz Hernández, por su disponibilidad, consejos, orientación, formación, enseñanza y paciencia a lo largo de este proyecto.

## Contenido

ÍNDICE DE FIGURAS .....	6
ÍNDICE DE TABLAS .....	8
1. RESUMEN .....	10
2. OBJETIVOS .....	13
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. HIPÓTESIS.....	14
4. JUSTIFICACIÓN.....	14
5. INTRODUCCIÓN .....	15
5.1 PROPIEDADES LUMINISCENTES .....	17
6. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE .....	19
6.1 TRABAJOS REALIZADOS .....	21
6.2 TIERRAS RARAS.....	24
6.3 LUMINISCENCIA.....	28
6.3.1. PROCESO FOTOLUMINISCENTE .....	30
6.4. CENTROS ACTIVADORES .....	33
6.5. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.....	34
6.6 APLICACIONES .....	37
6.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	39
6.7.1 FOTOLUMINISCENCIA.....	39
6.7.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) .....	40
6.7.3 MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN.....	41
6.7.4 DILATOMETRÍA .....	41
7. METODOLOGÍA.....	42
7.1. PREPARACIÓN DEL POLVO .....	42
7.1.1. PREPARACIÓN DE LOS POLVOS PARA LA FABRICACIÓN DE VIDRIOS BBO SIN DOPAR.....	43

7.1.2. PREPARACIÓN DE LOS POLVOS PARA LA FABRICACIÓN DE VIDRIOS BBO MONODOPADOS.....	43
7.1.3. PREPARACIÓN DE LOS POLVOS PARA LA FABRICACIÓN DE VIDRIOS BBO CODOPADOS.....	44
7.1.4. PREPARACIÓN DE LOS POLVOS PARA LA FABRICACIÓN DE VIDRIOS BBO Y BBOC TRIDOPADOS .....	44
7.2. OBTENCIÓN DE VIDRIOS BBO .....	48
<b>8. RESULTADOS OBTENIDOS.....</b>	<b>51</b>
8.1. PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DEL VIDRIO BBO:AG .....	51
8.2. PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DEL VIDRIO BBO:MN.....	56
8.3. CARACTERIZACIONES DEL VIDRIO BBO:TB Y BBOC:TB.....	61
8.3.1 PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DEL VIDRIO BBO:TB .....	61
8.3.2 MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN DEL VIDRIO BBO:TB .....	68
8.3.3 DILATOMETRÍA DEL VIDRIO BBO:TB .....	70
8.3.4 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) DE LOS VIDRIOS BBO:TB .....	72
8.3.5 PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DEL VIDRIO BBOC:TB.....	74
8.3.6 MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN DEL VIDRIO BBO:TB .....	79
8.3.7 DILATOMETRÍA DEL VIDRIO BBOC:TB.....	81
8.3.8 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) DE LOS VIDRIOS BBOC:TB .....	84
8.4. PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DEL VIDRIO BBO:AG, MN .....	85
8.5. PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DEL VIDRIO BBO:AG, TB.....	90
8.6. PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DEL VIDRIO BBO:TB, MN .....	95
8.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS BBO:AG, TB, MN Y BBOC:AG, TB, MN .....	101
8.7.1 PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE LOS VIDRIOS BBO:AG, TB, MN.....	101
8.7.2 MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN DE LOS VIDRIOS BBO:0.1MN,1.0TB,XAG [X=0.5, 1.0 Y 1.5%].....	106
8.7.3 DILATOMETRÍA DE LOS VIDRIOS BBO:0.1MN,1.0TB,XAG [X=0.5, 1.0 Y 1.5%] .....	108
8.7.4 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) DE LOS VIDRIOS BBO:0.1MN,1.0TB,XAG [X=0.5, 1.0 Y 1.5%] .....	111
8.7.5 ANÁLISIS ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS) DE LOS VIDRIOS BBO:0.1MN,1.0TB,XAG [X=1.0 Y 1.5%] .....	113
8.7.6 MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN DE LOS VIDRIOS BBOC:0.1MN,1.0TB,XAG [X=0.5, 1.0 Y 1.5%].....	114

8.7.7 DILATOMETRÍA DE LOS VIDRIOS BBOC:0.1MN,1.0TB,XAG [X=0.5, 1.0 Y 1.5%] .....	116
8.7.8 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) DE LOS VIDRIOS BBOC:0.1MN,1.0TB,XAG [X=0.5, 1.0 Y 1.5%].....	119
8.7.6 ANÁLISIS ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS) DE LOS VIDRIOS BBO:0.1MN,1.0TB,XAG [X=1.0 Y 1.5%] .....	121
9. CONCLUSIONES .....	122
10. BIBLIOGRAFÍA .....	126

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. NIVELES DE ENERGÍA EN IONES LANTÁNIDOS .....	18
FIGURA 2. ETAPAS DEL PROCESO FOTOLUMINISCENTE. TOMADO DE [WELSH E., 2011].....	19
FIGURA 3. REPRESENTACIÓN DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DE LOS IONES $Ag^+$ Y $Mn^{2+}$ A LOS IONES $Tb^{3+}$ .....	24
FIGURA 4. EFECTO DE LAS INTERACCIONES CONSIDERADAS SOBRE EL ION LANTÁNIDO. TOMADO DE [TABOADA GUTIÉRREZ J., 2017] .....	26
FIGURA 5. DIAGRAMA DE DIEKE DE LOS IONES LANTÁNIDOS TRIVALENTES .....	27
FIGURA 6. REPRESENTACIÓN DEL PROCESO FLUORESCENTE Y FOSFORESCENTE.....	29
FIGURA 7. PROCESO DE FOTOLUMINISCENCIA. TOMADO DE [TÚZARO T., 2012]. .....	30
FIGURA 8. ESQUEMA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE FOTONES. DONDE M: ESTADOS ENERGÉTICOS EN EL ESTADO BASAL, N: NIVELES ENERGÉTICOS EN EL ESTADO EXCITADO, $U_0$ : ENERGÍA DE ABSORCIÓN Y $U_1$ : ENERGÍA DE EMISIÓN. TOMADO Y REDIBUJADO DE [MEDINA VÁZQUEZ D.Y., 2013] .....	32
FIGURA 9. ACTIVACIÓN DE LA LUMINISCENCIA. A) IMPUREZA (ACTIVADOR) PRESENTE EN LA RED. B) TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DEL SENSIBILIZADOR AL ACTIVADOR PRESENTE EN LA RED. C) ION DE LA RED QUE ABSORBE LA ENERGÍA DE EXCITACIÓN Y TRANSFIERE LA ENERGÍA AL ACTIVADOR. ....	34
FIGURA 10. PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE DOS TIPOS DE IONES .....	35
FIGURA 11. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL SISTEMA $Sm^{3+}$ - $Tb^{3+}$ , OBSERVANDO UNA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DE LOS IONES $Tb^{3+}$ A LOS IONES $Sm^{3+}$ . TOMADO DE [AGARWAL A.K. ET AL., 1984].....	36
FIGURA 12. FUNCIONAMIENTO DE FLUORÍMETRO. TOMADO DE [SOLÉ J., BAUSA L. & JAQUE D., 2005]. .....	40
FIGURA 13. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA PARA LA FABRICACIÓN DE POLVOS BBO. ....	43
FIGURA 14. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA PARA LA FABRICACIÓN DE POLVOS BBO Y BBOC DOPADOS.....	45
FIGURA 15. DISOLUCIÓN DE LOS PRECURSORES PARA LA FABRICACIÓN DE POLVOS BBO Y POLVOS BBO DOPADOS CON IONES $Ag^+$ , $Tb^{3+}$ Y $Mn^{2+}$ . .....	45
FIGURA 16. IRRADIACIÓN CON LUZ UV DE LAS SOLUCIONES DE LOS PRECURSORES PARA LA FABRICACIÓN DE POLVOS BBO: A) BBO SIN DOPAR, B) BBO: Tb, C) BBO:Mn Y BBO:Ag, D) BBO:Mn,Ag; E) BBO:Ag,Tb; F) BBO:Mn,Tb.....	46
FIGURA 17. SOLUCIÓN DE BORATO DE BARIO, DOPADO CON IONES $Ag^+$ , $Tb^{3+}$ Y $Mn^{2+}$ , EN EL PROCESO DE DESECADO. ....	47
FIGURA 18. POLVO OBTENIDO POSTERIOR AL DESECADO. ....	47

FIGURA 19. POLVO DEPOSITADO EN LA COPELA CERÁMICA. ....	47
FIGURA 20. POLVO DEPOSITADO EN LA COPELA CERÁMICA, SIENDO IRRADIADO CON LUZ UV: A) BBO SIN DOPAR, B) BBO: Tb, C) BBO:Mn Y BBO:Ag, D) BBO:Mn,Ag. E) BBO:Ag,Tb, F) BBO:Mn,Tb.....	48
FIGURA 21. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA PARA LA FABRICACIÓN DE VIDRIOS BBO Y BBOC. ....	49
FIGURA 22. VIDRIOS FORMADOS: A) BBO:Ag, A1) BBOAg IRRADIADO CON LUZ UV, B) BBO:Tb, B1) BBO: Tb IRRADIADO CON LUZ UV, C) BBO:Mn, C1) BBO:Mn IRRADIADO CON LUZ UV, D)BBO:Mn,Ag, D1)BBO:Mn,Ag IRRADIADO CON LUZ UV, E)BBO:Ag,Tb, E1)BBO:Ag,Tb IRRADIADO CON LUZ UV, F)BBO:Mn,Tb Y F1)BBO:Mn,Tb IRRADIADO CON LUZ UV .....	50
FIGURA 23. ESPECTRO DE EXCITACIÓN (CON $\lambda_{EM}$ : 450nm) DE VIDRIOS BBO:0.5Ag.....	52
FIGURA 24. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EX}$ : 370nm) DE VIDRIOS BBO:xAg [x=0.5, 1.0 Y 1.5%] .....	53
FIGURA 25. DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA, MOSTRANDO LA EMISIÓN Y RELAJACIÓN DE $Ag^+$ EN VIDRIOS DE BORATO DE BARIO, BAJO UNA EXCITACIÓN DE 370 nm .....	54
FIGURA 26. DIAGRAMA DE CROMATICIDAD CIE PARA EL SISTEMA BBO:xAg [x=0.5, 1.0 Y 1.5%].....	55
FIGURA 27. ESPECTRO DE EXCITACIÓN (CON $\lambda_{EM}$ : 450 nm) DE VIDRIOS BBO:1.5Mn .....	57
FIGURA 28. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EXC}$ : 350 nm) DE VIDRIOS BBO:xMn [x=0.5 Y 1.5%] .....	58
FIGURA 29. DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA, MOSTRANDO LA EMISIÓN Y RELAJACIÓN DEL Mn EN VIDRIOS DE BORATO DE BARIO, BAJO UNA EXCITACIÓN DE 350 nm .....	59
FIGURA 30. DIAGRAMA DE CROMATICIDAD CIE PARA EL SISTEMA BBO:xMn [x=0.5 Y 1.5%].....	60
FIGURA 31. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EXC}$ : 375nm) Y EXCITACIÓN (CON $\lambda_{EM}$ : 545nm) DE VIDRIOS BBO:1.5Tb .....	62
FIGURA 32. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EXC}$ : 375 nm) DE VIDRIOS BBO:xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%].....	63
FIGURA 33. DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA, MOSTRANDO LA EMISIÓN Y RELAJACIÓN DEL $Tb^{3+}$ EN VIDRIOS BBO, BAJO UNA EXCITACIÓN DE 375 nm.....	64
FIGURA 34. CURVA DE TIEMPO DE DECAIMIENTO EN LOS VIDRIOS BBO:xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%].....	66
FIGURA 35. DIAGRAMA DE CROMATICIDAD CIE PARA EL SISTEMA BBO:xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%] .....	67
FIGURA 36. VARIACIÓN DE LA FORMA Y ÁREA DEL VIDRIO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LOS VIDRIOS BBO A) BBO:0.5Tb, b) BBO:1.0Tb Y c) BBO:1.5Tb .....	69
FIGURA 37. DILATOMETRÍA DE DL/Lo vs T A) BBO:1.0Tb; b) BBO:1.5Tb; INDICANDO LAS TEMPERATURAS DE CRISTALIZACIÓN VÍTREA Y DE REBLANDECIMIENTO.....	71
FIGURA 38. (ATD) ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DEL VIDRIO BBO:xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5 %]. A) BBO:0.5Tb, b) BBO:1.0Tb, c) BBO:1.5Tb.....	73
FIGURA 39. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EXC}$ : 375nm) Y EXCITACIÓN (CON $\lambda_{EM}$ : 545nm) DE VIDRIOS BBOC:Tb.....	75
FIGURA 40. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EXC}$ : 375nm) DE VIDRIOS BBOC:xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%].....	76
FIGURA 41. DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA, MOSTRANDO LA EMISIÓN Y RELAJACIÓN DEL $Tb^{3+}$ EN VIDRIOS BBOC, BAJO UNA EXCITACIÓN DE 375nm.....	77
FIGURA 42. DIAGRAMA DE CROMATICIDAD CIE PARA EL SISTEMA BBOC:xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%].....	78
FIGURA 43. VARIACIÓN DE LA FORMA Y ÁREA DEL VIDRIO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LOS VIDRIOS BBOC A) BBOC:0.5Tb, b)BBOC:1.5Tb.....	80
FIGURA 44. DILATOMETRÍA DE DL/Lo vs T A) BBOC:0.5Tb; b) BBOC:1.0Tb Y c) BBOC:1.5Tb; INDICANDO LAS TEMPERATURAS DE CRISTALIZACIÓN VÍTREA Y DE REBLANDECIMIENTO. ....	82
FIGURA 45. (ATD) ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DEL VIDRIO BBOC:xTb [x=1.0 Y 1.5 %]. A)BBOC:1.0Tb, b)BBOC:1.5Tb .....	84
FIGURA 46. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EX}$ : 230nm) DE VIDRIOS BBO: 0.1Mn, xAg [x=0.5 Y 1.5%] .....	86
FIGURA 47. CURVA DE TIEMPO DE DECAIMIENTO EN LOS VIDRIOS BBO:0.1Mn,xAg [x=0.5 Y 1.5%].....	88
FIGURA 48. DIAGRAMA DE CROMATICIDAD CIE PARA EL SISTEMA BBO:0.1Mn, xAg [x=0.5 Y 1.5%].....	89

FIGURA 49. ESPECTRO DE EXCITACIÓN (CON $\lambda_{EM}$ : 548NM) Y EMISIÓN (CON $\lambda_{EX}$ :373NM) DE VIDRIOS BBO: 1.0AG, 1.0Tb.....	90
FIGURA 50. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EX}$ : 373NM) DE VIDRIOS BBO: 1.0AG, xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. ....	91
FIGURA 51. CURVA DE TIEMPO DE DECAIMIENTO EN LOS VIDRIOS BBO:xTb , A) BBO:1.0AG,0.5Tb, B) BBO:1.0AG,1.0Tb, C) BBO:1.0AG,1.5Tb .....	93
FIGURA 52. DIAGRAMA DE CROMATICIDAD CIE PARA EL SISTEMA BBO: 1.0AG, xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%].....	94
FIGURA 53. ESPECTRO DE EXCITACIÓN (CON $\lambda_{EM}$ : 546NM) Y EMISIÓN (CON $\lambda_{EX}$ : 373NM) DE VIDRIOS BBO: 0.1Mn, 1.0Tb .....	96
FIGURA 54. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EX}$ : 373NM) DE VIDRIOS BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. ...	97
FIGURA 55. CURVA DE TIEMPO DE DECAIMIENTO EN LOS VIDRIOS BBO:0.1Mn,xTb , A) BBO:0.1Mn,0.5Tb, B) BBO:0.1Mn,1.0Tb, C) BBO:0.1Mn,1.5Tb .....	99
FIGURA 56. DIAGRAMA DE CROMATICIDAD CIE PARA EL SISTEMA BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5,1.0 Y 1.5%]....	100
FIGURA 57. ESPECTRO DE EXCITACIÓN (CON $\lambda_{EM}$ : 550NM) Y EMISIÓN (CON $\lambda_{EX}$ : 370NM), DE VIDRIOS BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0AG .....	102
FIGURA 58. ESPECTRO DE EMISIÓN (CON $\lambda_{EX}$ : 370NM) DE VIDRIOS BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, xAG [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. .....	103
FIGURA 59. DIAGRAMA DE CROMATICIDAD CIE PARA EL SISTEMA BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, xAG [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. .....	105
FIGURA 60. VARIACIÓN DE LA FORMA Y ÁREA DEL VIDRIO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LOS VIDRIOS BBO A)BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5AG, B)BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0AG Y C)BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5AG .....	107
FIGURA 61. CURVAS DE DILATOMETRÍA. A) BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0AG; B) BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5AG .....	109
FIGURA 62. (ATD) ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LOS VIDRIOS BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAG [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. .....	112
FIGURA 63. ESPECTRO DE TRANSMITANCIA UV-VIS DE LOS VIDRIOS TRIDOPADOS BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAG [x=1.0 Y 1.5%]. .	113
FIGURA 64. VARIACIÓN DE LA FORMA Y ÁREA DEL VIDRIO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LOS VIDRIOS BBOC A)BBOC:0.1Mn,1.0Tb,0.5AG, B)BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.0AG Y C)BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.5AG .....	115
FIGURA 65. CURVAS DE DILATOMETRÍA. A)BBOC:0.1Mn,1.0Tb,0.5AG; B) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.0AG; C) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.5AG.....	117
FIGURA 66. (ATD) ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LOS VIDRIOS BBOC:0.1Mn,1.0Tb,xAG [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]; A)BBOC:0.1Mn,1.0Tb,0.5AG; B) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.0AG; C) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.5AG. .....	120
FIGURA 67. ESPECTRO DE TRANSMITANCIA UV-VIS DE LOS VIDRIOS TRIDOPADOS BBOC:0.1Mn,1.0Tb,xAG [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. .....	121

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. PRINCIPALES TRANSICIONES DE IONES LANTÁNIDOS TRIVALENTES .....	17
TABLA 2. % DE PUREZA EN CADA SISTEMA DE BBO:xAG [0.5, 1.0 Y 1.5%].....	56
TABLA 3. % DE PUREZA EN CADA SISTEMA DE BBO:xMn [x= 0.5 Y 1.5%] .....	60
TABLA 4. VALORES DE TIEMPO DE DECAIMIENTO DE LA MUESTRA BBO:xTb [x= 0.5, 1.0 Y 1.5%].....	65
TABLA 5. % DE PUREZA EN CADA SISTEMA DE BBO: xTb [x=0.5,1.0 Y 1.5%].....	68
TABLA 6. COEFICIENTES DE EXPANSIÓN TÉRMICA PARA LOS VIRIOS BBO1.0Tb Y BBO:1.5Tb. ....	72



TABLA 7. % DE PUREZA EN CADA SISTEMA DE BBO: xTb [x=0.5,1.0 Y 1.5%].....	79
TABLA 8. COEFICIENTES DE EXPANSIÓN TÉRMICA PARA LOS VIRIOS BBOC:0.5Tb; BBOC:1.0Tb Y BBOC:1.5Tb.....	83
TABLA 9. VALORES DE TIEMPO DE DECAIMIENTO DE LA MUESTRA BBO:0.1Mn,xAg [x= 0.5 Y 1.5%] .....	88
TABLA 10. % DE PUREZA EN CADA SISTEMA DE BBO: 0.1Mn, xAg [x=0.5 Y 1.5%].....	89
TABLA 11. VALORES DE TIEMPO DE DECAIMIENTO DE LA MUESTRA BBO:1.0Ag,xTb [x= 0.5, 1.0 Y 1.5%].....	93
TABLA 12. % DE PUREZA EN CADA SISTEMA DE BBO: 1.0Ag, xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. .....	95
TABLA 13. VALORES DE TIEMPO DE DECAIMIENTO DE LA MUESTRA BBO:0.1Mn,xTb [x= 0.5, 1.0 Y 1.5%] ....	98
TABLA 17. % DE PUREZA EN CADA SISTEMA DE BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. .....	101
TABLA 15. % DE PUREZA EN CADA SISTEMA DE BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. .....	106
TABLA 16. COEFICIENTES DE EXPANSIÓN TÉRMICA PARA LOS VIRIOS BBO:0.1Mn, 1.0Tb,1.0Ag Y BBO:0.1 Mn, 1.0Tb,1.5Ag .....	110
TABLA 17. COEFICIENTES DE EXPANSIÓN TÉRMICA PARA LOS VIRIOS BBOC:0.1Mn, 1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 Y 1.5%]. .....	118

## 1. RESUMEN

En el presente trabajo se reporta el desarrollo de materiales luminiscentes (vidrios de borato de Bario (BBO y BBOC), sin dopar y dopados con iones Ag, Tb, Mn, Ag/Tb, Ag/Mn, Tb/Mn, Ag/Tb/Mn), así como el estudio de sus propiedades fotoluminiscentes.

Se sintetizaron vidrios BBO (utilizando como precursores ácido bórico e hidróxido de Bario) y BBOC (utilizando como precursores carbonato de Bario y Boro vítreo), los cuales fueron preparados básicamente en dos etapas: la primera consistió en la síntesis de polvos de borato de Bario dopados con iones Plata, Terbio y Manganeso, para ello, se utilizó la técnica de evaporación de solventes, debido a que es una técnica económica y escalable; variando los porcentajes de los precursores utilizados como dopantes (Nitrato de Plata [AgNO<sub>3</sub>], óxido de Terbio [Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] y óxido de Manganeso [MgO]). La segunda etapa consistió en la preparación de los vidrios, mediante la técnica de fundición, elevando su temperatura hasta 1100°C.

Las propiedades ópticas se midieron mediante la técnica de fotoluminiscencia; la longitud de onda utilizada para la excitación de los vidrios BBO:Ag, fue de 370 nm; para BBO:Mn, 350nm; BBO:Tb, 375nm, BBO:Ag,Mn, 230nm; BBO:Ag,Tb, 373nm; BBO:Tb,Mn, 373nm y finalmente para el vidrio tridopado (BBO:Ag,Tb,Mn), la longitud de onda de excitación fue de 370nm.

Para el caso de Terbio como dopante en los vidrios BBO, a una concentración de 1.0 y 1.5%, se obtuvo una emisión óptica en color verde con una pureza de emisión de 38 y 39%, respectivamente, mientras que la emisión del vidrio con concentración de Terbio a 0.5%, resultó en una emisión en azul con una pureza de 52%; sin embargo, los vidrios BBOC:xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%], tuvieron una pureza de emisión de 95, 96 y 96.7%.

Para los metales de transición como dopantes (Mn<sup>2+</sup> y Ag<sup>+</sup>), resultó la emisión más eficiente en una longitud de onda correspondiente al azul-blanco, con una pureza de 69 y 85% respectivamente; en el caso de los vidrios BBO:Tb,Mn y BBO:Ag,Tb, más eficientes, se obtuvo una emisión de luz verde, con una pureza de emisión de 39 y 22%; sin embargo, el vidrio BBO:Ag,Mn, presentó una emisión en azul-blanco, con una pureza de 53%; por último el vidrio tridopado más eficiente (BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag), presentó una emisión

en color verde, según el diagrama de cromaticidad CIE (Comission Internationale de l'Eclairage).

Con base en los espectros de emisión y excitación en cada uno de los sistemas, se obtuvo el diagrama de los niveles de energía para los sistemas monodopados, donde se puede observar claramente que para el sistema BBO:Ag, se tiene la transición de niveles energéticos:  $^3D_{1-3} \rightarrow ^1S_0$ , mientras que para el sistema BBO:Mn, el electrón transita del estado fundamental, al nivel  $^4A_1$ , teniendo una relajación no radiativa al estado  $^4A_2$  y posteriormente a los niveles energéticos excitados  $^4E(^4D)$ ,  $^4T_2(^4D)$ ,  $^4E(^4G)$  y  $^4T_2(^4G)$ , donde ocurre la emisión de luz. Por último, el sistema BBO:Tb, mostró una excitación del estado fundamental  $^7F_6$  a los niveles  $^5D_2$ , donde se tuvo una relajación no radioativa, para posteriormente tener una emisión de fotones, pasando por las transiciones:  $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ , y  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  [j=6, 5, 4, 3].

Los vidrios codopados y tridopados, presentaron transferencia de energía; en el vidrio BBO:Ag,Tb, disminuyó la intensidad de emisión de las transiciones correspondientes a los iones Plata ( $^1S \rightarrow ^3D_3$ ), mientras que la transición más intensa de los iones  $Tb^{3+}$  se vio favorecida ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ). En el vidrio BBO:Ag,Mn, se intensificó la transición más intensa correspondiente a los iones  $Mn^{2+}$  ( $^4A_2 \rightarrow ^4D$ ), ensanchando más el espectro de emisión correspondiente a la emisión de luz blanca. En el sistema BBO:Tb,Mn, se vio favorecida en gran manera la intensidad de emisión de los iones  $Mn^{2+}$  en la transición ( $^4A_2 \rightarrow ^4D$ ); mientras que en el virio tridopado BBO:Ag,Tb,Mn, la transferencia de energía se llevó a cabo de los iones de transición al ion lantánido  $Tb^{3+}$ , incrementando la intensidad de emisión de este, así como adelgazando su banda de emisión en la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , en este caso, la emisión del ion  $Mn^{2+}$  se ve eliminada casi por completo.

Se obtuvieron dilatogramas de los vidrios tridopados, obteniendo que al incrementar la temperatura, el coeficiente de dilatación es de aproximadamente  $10.0 \times 10^{-6}$  (1/K), mientras que el de los vidrios BBO:xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%], es de  $9.9 \times 10^{-6}$  (1/K); así mismo, para este último sistema (BBO:xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%]), se realizó un análisis térmico diferencial (ATD), obteniendo una máxima temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), para el vidrio BBO:1.5Tb, siendo esta de  $632^\circ C$ . Por debajo de la temperatura  $T_g$ , el material sigue siendo amorfo, sin embargo, los tres vidrios obtenidos (BBO:0.5Tb; BBO:1.0Tb y

BBO:1.5Tb) tienen una temperatura de cristalización ( $T_c$ ) muy similar, la cual está entre 795 – 820°C.

Se realizó un análisis por ATD de los vidrios tridopados, en los cuales se observó que el vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag tuvo un  $T_g$  de 322°C, siendo esta la menor temperatura en comparación con los otros dos sistemas analizados (BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag y BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag).

Comparando las temperaturas  $T_x$  (temperatura de semi-cristalización) y  $T_c$  (temperatura de cristalización), de los vidrios tridopados, resultaron ser muy similares, siendo las temperaturas máximas de 660 y 690°C, respectivamente.

Finalmente se realizó microscopía de calefacción (MC), a los vidrios tridopados, este análisis indica el cambio en la forma y área del material conforme se aumenta la temperatura, obteniendo que la temperatura de fusión para los tres sistemas, es de 800°C aproximadamente.

La temperatura de reblandecimiento de las muestras ronda por los 670°C. A partir de esta temperatura comienza un cambio notable en la forma de la probeta, siendo de esfera, posteriormente de semiesfera, hasta que finalmente el material pierde su forma completamente a los 800°C.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo general

Analizar y estudiar por espectrofotometría óptica, procesos de transferencia de energía en el sistema BBO: Ag, Tb, Mn.

### 2.2. Objetivos específicos

1. Obtener vidrios de borato de Bario (BBO y BBOC) dopados con iones Plata, Terbio, Manganeso, Plata/Manganeso, Terbio/Manganeso, Plata/Terbio y Plata/Terbio/Manganeso a diferentes concentraciones.
2. Caracterizar por espectroscopia de excitación y emisión luminiscente, los vidrios sintetizados de BBO:Ag; BBO:Tb; BBO:Mn; BBO:Ag,Mn; BBO:Ag,Tb; BBO:Tb,Mn y BBO:Ag,Tb,Mn, para estudiar la transferencia de energía
3. Determinar los tiempos de decaimiento de los estados excitados en los vidrios BBO:Ag; BBO:Tb; BBO:Mn; BBO:Ag,Mn; BBO:Ag,Tb; BBO:Tb,Mn y BBO:Ag,Tb,Mn para estimar su eficiencia.
4. Determinar las temperaturas características de los vidrios BBO:Tb; BBOC:Tb; BBO:Ag,Tb,Mn y BBOC:Ag,Tb,Mn, mediante microscopía de calefacción.
5. Obtener el coeficiente de dilatación de los vidrios BBO:Tb; BBOC:Tb; BBO:Ag,Tb,Mn y BBOC:Ag,Tb,Mn, a través de dilatometría de sólidos.
6. Analizar los procesos en función de la temperatura de los vidrios BBO:Tb; BBOC:Tb; BBO:Ag,Tb,Mn y BBOC:Ag,Tb,Mn, mediante un diagramas ATD.

### 3. HIPÓTESIS

Podría ser mejorada la emisión del ion  $Tb^{3+}$ , en vidrios de borato de Bario, mediante procesos de transferencia de energía con la incorporación y aumento de concentración de los iones  $Ag^+$  y  $Mn^{2+}$ .

### 4. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, ha sido impresionante el adelanto tecnológico en diversos productos que emplean materiales luminiscentes y que se usan en la vida cotidiana. Entre algunos de estos avances se cuenta con la evolución de las pantallas a color, las pantallas con tecnología LED, fabricación de dispositivos fotónicos, como amplificadores de señal óptica y finalmente la tendencia a incrementar los sistemas optoelectrónicos, los que a su vez implican el desarrollo de nuevos dispositivos como son: pantallas flexibles y delgadas, sistemas de camuflaje activo, sistemas de iluminación de bajo consumo eléctrico, entre otros.

En los últimos años, se han estudiado las propiedades ópticas que presentan los iones lantánidos depositados en matrices sólidas, en especial en matrices vítreas, las cuales cuentan con las aplicaciones ya mencionadas. Por lo tanto, es necesario continuar con el desarrollo de materiales y nuevas tecnologías para mejorar la eficiencia de estos dispositivos.

La síntesis de nuevos materiales permitirá generar mayor conocimiento sobre los procesos luminiscentes. Entre estos materiales, se han preparado algunos que se emplean en el campo de la medicina, donde se ha tenido avances en el intento de crear sistemas para la detección de la enfermedad del Alzheimer y algunos tipos de cáncer.

Como ya se mencionó anteriormente, la producción de materiales luminiscentes utilizando solamente iones lantánidos, es muy costosa. Sin embargo, para obtener luz en la misma o mayor intensidad de emisión, se propone el uso de tres iones dopantes; los cuales serán

Tb<sup>3+</sup> como ion activador (reduciendo en gran manera la cantidad utilizada de este ion lantánido), e iones Ag<sup>+</sup> y Mn<sup>2+</sup> como sensibilizadores, con el objetivo de incrementar la emisión de luz debido a la transferencia de energía y a su vez lograr emisiones más eficientes y menos costosas; además de que el uso del ion Mn<sup>2+</sup> como sensibilizador es ventajoso, ya que tiene absorción en todo el espectro visible y que se traslapa con el espectro de absorción del ion activador, así, se puede llevar a cabo la transferencia de energía. El uso del ion Ag<sup>+</sup> se debe a que se puede aprovechar la excitación que se hace al Tb<sup>3+</sup> y Mn<sup>2+</sup> en una lámpara de Mercurio, utilizada en los equipos de fotoluminiscencia, es decir, se aprovecha más esta energía de excitación.

## 5. INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad, la humanidad ha buscado diversas maneras de satisfacer sus necesidades, desde entonces, se ha dado la tarea de estudiar, comprender, manipular y diseñar materiales, desarrollando tecnologías que han sido implementadas en diversas áreas de investigación para mejorar eficiencias, optimizar procesos, reducir costos, entre otras.

Los materiales se clasifican en cinco grandes grupos: metales, polímeros, compósitos, semiconductores y cerámicos; este último, se puede clasificar a su vez en cerámicos con estructura cristalina y cerámicos amorfos, mejor conocidos como vidrios. Un material puede obtenerse en estado vítreo cuando es calentado hasta su punto de fusión y enfriado rápidamente, evitando que el material cristalice, es decir, sus moléculas no tienen el tiempo suficiente para acomodarse en una estructura cristalina, por lo que se genera una estructura desordenada. Uno de los procedimientos más utilizados para obtener dicha estructura es la fundición de los precursores [Arredondo Martínez G.V., 2016].

Algunas de las propiedades que presentan los vidrios y que son de utilidad para aplicaciones ópticas, son las siguientes [Nikogosyan D.N., 1991]:

- Carecen de estructura cristalina
- Presentan ordenación estructural de corto alcance
- No tiene punto de fusión definido
- La temperatura de reblandecimiento supera los 600°C
- Transparentes
- Duros
- Térmica y químicamente estables

Los vidrios de borato de Bario han sido objeto de amplio estudio en los últimos años. Esta matriz es un buen candidato para alojar iones de tierras raras y metales de transición, debido a que tiene una baja influencia de la matriz con los iones dopantes. Es utilizada para aplicaciones ópticas ya que tienen una buena estabilidad química y térmica; así como una buena transparencia a la luz; su ventana óptica tiene un rango desde el ultravioleta hasta regiones cercanas al infrarrojo [Arenas Diaz J.P, 2012].

Actualmente, se ha incrementado el desarrollo de nuevos materiales. Por ejemplo, los materiales luminiscentes con estructura amorfa han llamado la atención por su capacidad de convertir radiación UV al espectro visible, contando con múltiples aplicaciones, tales como la fabricación de dispositivos fotónicos, amplificadores de señal óptica, radares, láseres, dispositivos electrónicos, diodos emisores de luz, entre otras aplicaciones [Ting X. et al. 2015]. Estos materiales suelen estar impurificados con iones de tierras raras y/o metales de transición, mostrando excelentes eficiencias y fuertes emisiones en un amplio rango de colores cuando son irradiados con energía de excitación.

Por lo anterior, se presentan los resultados de vidrios de Borato de Bario -  $BaB_2O_4$  (BBO) dopados con iones Plata, Terbio y Manganeso. Cuando estos se encuentran como impurezas dentro de una matriz, que, en este caso, es amorfa, producen luminiscencia en el espectro visible. Los iones de Plata y Manganeso se introducen con la intención de incrementar la emisión original del Terbio a través de procesos de transferencia de energía. La caracterización de las propiedades luminiscentes, y los procesos de transferencia, serán evaluados mediante las técnicas de espectroscopia fotoluminiscente y de vidas medias de estados excitados.



## 5.1 Propiedades luminiscentes

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, el uso de tierras raras ha sido ampliamente estudiado debido a las aplicaciones en los distintos campos. Una de las principales características de estos iones, es que permite la emisión lumínica de un color más puro; la longitud de onda de emisión depende del ion lantánido utilizado, tal como se puede apreciar en la tabla 1 [Bünzli J.G. & Piguet C., 2005; Dadabhoy A. et al. 2005].

El comportamiento luminiscente de este tipo de iones se asocia a su estado de oxidación trivalente, el cual es el más estable; sin embargo, también pueden presentar estados de oxidación +2 y +4.

Tabla 1. Principales transiciones de iones lantánidos trivalentes

Ion	Estado excitado	Estado basal	Longitud de onda de emisión [nm]	Color de emisión
<b>Eu<sup>3+</sup></b>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>j</sub>	620	Rojo
<b>Tb<sup>3+</sup></b>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	<sup>7</sup> F <sub>j</sub>	550	Verde
<b>Sm<sup>3+</sup></b>	<sup>5</sup> G <sub>5/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>j</sub>	590	Naranja
<b>Nd<sup>3+</sup></b>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>j</sub>	1060	Cerca del infrarrojo
<b>Yb<sup>3+</sup></b>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	980	Cerca del infrarrojo

Cada ion lantánido absorbe energía de excitación, lo que provoca que el electrón que se encuentra en su estado basal transite a un estado excitado, situándose en un nuevo nivel de energía, a partir de este nuevo estado excitado, el electrón regresará a su estado basal, con una determinada energía. El color de la luz emitida depende de la longitud de onda, es decir, depende de la distancia entre el estado excitado y el estado basal; este proceso es mostrado en el diagrama de niveles de energía de la figura 1.

Los lantánidos son más estables en su estado de oxidación +3; estos iones lantánidos trivalentes se caracterizan por el llenado gradual de sus orbitales 4f, protegidos de su entorno por los orbitales 5s y 5p, lo que provoca un efecto de “apantallamiento” de estos orbitales sobre los 4f; el cual consiste en una reducción de la atracción de los electrones hacia el núcleo, debido a la repulsión entre los electrones. [Prego Reboredo R., 2019; Sánchez del Río C., 2017].

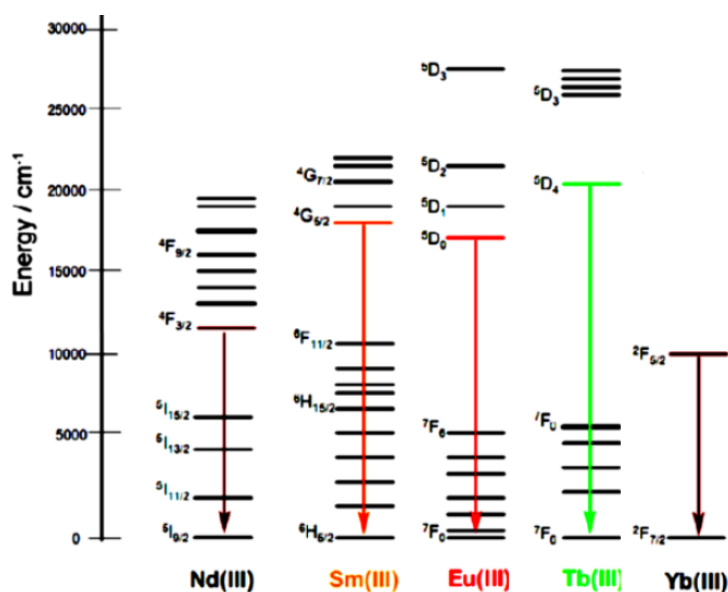


Figura 1. Niveles de energía en iones lantánidos

Con el objetivo de incrementar la intensidad original de radiación, se han realizado estudios de estos iones lantánidos incorporados en matrices de fosfatos, sulfuros, óxidos, boratos, titanatos, entre otros.

Existen procesos con los cuales puede ser generada una emisión luminosa, estos son: la incandescencia y la luminiscencia. La incandescencia es un proceso que genera radiación en el espectro visible, después de que el material ha alcanzado temperaturas superiores a 500°C [Incandescencia, RAE 2018].

La luminiscencia por su parte, es el fenómeno que experimentan algunos materiales al absorber parte de la energía con la que son irradiados (luz ultravioleta, infrarrojo, rayos X, temperatura, entre otras), provocando que los electrones de valencia sean excitados a un nivel energético superior, posteriormente, estos electrones regresan a su estado base, mediante procesos de relajación no radiativa y radiativa, emitiendo un fotón y obteniendo así, luz en el espectro visible. La luz emitida es de una longitud de onda mayor a la incidente [Callister W., 1996]. Este proceso se muestra en la figura 2:

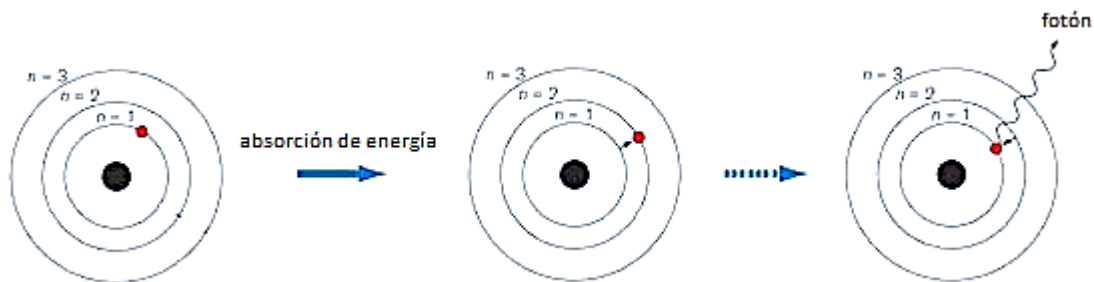


Figura 2. Etapas del proceso fotoluminiscente. Tomado de [Welsh E., 2011]

## 6. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

En la naturaleza existen diversos fenómenos lumínicos, que despertaron en la humanidad una inmensa curiosidad, tal es el caso de las luciérnagas, mares y algunos tipos de peces, los cuales fueron referenciadas por Shih Ching y Aristóteles en el periodo entre 1500-1000 a.C. y 384-322 a.C., respectivamente.

Años más tarde, en el año de 1565, Nicolás Monarde observó que la madera del árbol de Guayaco desprendía un extracto color azul intenso. Este extracto al ser irradiado con luz blanca, una luz de color azul era reflejada en sentido contrario, sin embargo, una luz de color amarillo era transmitida. Este fenómeno fue explicado hasta el año de 1852, por el físico George Stokes, quien, con ayuda de un prisma y filtros, demostró que cuando existe una luz incidente en un material, parte de esta es absorbida y emitida posteriormente en una longitud de onda mayor [Henríquez Bruno, 2018].

Años más tarde en 1640, se escribió sobre la piedra de Bolonia, que también es llamada piedra de fósforo, que significa “portador de luz”, estos son materiales que contienen impurezas que les dan la propiedad luminiscente. A partir de este fenómeno, se designó como fosforescentes a aquellos materiales que presentan emisión de luz duradera, mientras que los materiales fluorescentes, son aquellos que tienen una emisión de luz muy corta. Para abarcar ambos términos (fluorescencia y fosforescencia), Eilhard Wiedemann, en 1888, designó como materiales luminiscentes a aquellos que emiten luz, ya sea de corta o larga duración. La luminiscencia es aquella emisión de luz que no es causada al incrementar la temperatura, más bien, es causa de un agente externo, sin embargo, años más tarde, en 1930, Jablonski A., explicó que el proceso luminiscente, se basa en niveles energéticos los cuales se representan en diagramas de bandas, donde cada electrón ocupa un nivel distinto. Las transiciones de un nivel de energía superior a uno inferior se induce a través de una recombinación radiativa, lo que produce una emisión fotónica [Correcher V. & García-Guinea J., 2015].

Actualmente, se han estudiado las propiedades ópticas de los materiales para diversas aplicaciones como son el desarrollo de filtros ópticos, láseres, diodos emisores de luz, lámparas luminiscentes, dispositivos electrónicos, entre otras, de manera que las nuevas tecnologías sean más eficientes y de mayor calidad [Weber M.J., 2004].

Se han desarrollado nuevos materiales, los cuales contienen tierras raras como impurezas, utilizados como activadores, ya que, al ser irradiados con energía de excitación, tal como: energía UV, infrarrojo, rayos X, entre otras; emite radiación la región visible [Kittel C., 1970].

## 6.1 Trabajos realizados

El estudio de las propiedades espectroscópicas de los iones de tierras raras en matrices sólidas inició en 1937 con las publicaciones de J.H Van Vleck acerca de la interpretación de las líneas espectrales de absorción, concluyendo que corresponden a transiciones electrónicas [Chou T.W. et al., 2005]. El comportamiento de los iones lantánidos, tales como  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  depositados en matrices sólidas, en particular, vidrios a base de fosfatos y de boratos, fueron estudiados e investigados por Messaddeq Y. y col., debido a su uso potencial en dispositivos ópticos de alta eficiencia [Loos S., 2017].

Por otra parte, estudios realizados por Hua Wan M. y col., en 1972, han demostrado que los iones  $\text{Mn}^{2+}$  al ser incorporados a una matriz vítrea, provocan una emisión de luz en color rojo. Este ion ha sido de mucho interés debido a la alta durabilidad química que aporta a la matriz y a la alta emisión de luz [Reisfeld R. & Bohem L., 1972].

Otros estudios revelan que la luminiscencia del Manganese está producida por iones  $\text{Mn}^{2+}$  que cuando se excitan a una longitud de onda de 420 nm dan lugar a una emisión de luz en color rojo entre 620 y 680 nm, las cuales Linwood y Weyl atribuyen a coordinaciones octaédricas [Fernández Navarri José María, 2003].

En el año de 1995, Joshi B.C. y col. observaron un incremento en la emisión original del Europio al sensibilizarlo con iones  $\text{Tb}^{3+}$ , depositados en diferentes matrices, en especial, una matriz de borosilicato, donde hubo un aumento de cinco veces la emisión del Europio [Joshi B.C. 1995]. En el mismo año, el mismo autor estudió la transferencia de energía de iones  $\text{Tb}^{3+}$  a iones  $\text{Eu}^{3+}$  en vidrios de borato de Bario, encontrando que la emisión del  $\text{Tb}^{3+}$  decrece, mientras que la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta, siendo la transferencia de energía de iones  $\text{Tb}^{3+}$  a iones  $\text{Eu}^{3+}$  [Arenas Díaz J.P., 2012]. Estos resultados son corroborados por los estudios realizados por Steudel F. y col. en el año de 2017, obteniendo valores que exceden el 80% de la luminiscencia original del  $\text{Eu}^{3+}$ . En este caso, los iones  $\text{Tb}^{3+}$  provocan que la luz emitida, se desplace del color verde (longitud de onda de 550 nm en el espectro electromagnético) al color rojo (longitud de onda de 700 nm en el espectro electromagnético) [Steudel F., et al., 2016].

En las últimas décadas, el borato de Bario (BBO), utilizado como matriz para alojar iones de tierras raras y metales de transición ha llamado la atención, debido a que este material inorgánico ofrece una alta transparencia, siendo atractivo para aplicaciones en el rango del ultravioleta, además de que es higroscópico [Studebaker D. B. et al., 1997].

En el 2012, se comprobó que iones de  $\text{Ag}^+$  producen un incremento en la emisión original del  $\text{Eu}^{3+}$  cuando estos iones son incorporados en vidrios, debido a transferencia de energía de los iones  $\text{Ag}^+$  a los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , ya que la Plata funciona como sensibilizador [Wei R. et al., 2012].

Otro ion sensibilizador que se ha utilizado recientemente es el ion  $\text{Mn}^{2+}$ . Estudios realizados por M.A. Marzouk y col., en el año 2017, demostraron que este ion al ser incorporado en vidrios de fosfato de Bario, tiene dos picos de emisión. La primera emisión se realiza a 410nm, teniendo una excitación a 354 nm. El segundo pico de emisión se observa a 632 nm bajo una excitación de 410 nm. Se muestra que al incrementar la concentración de iones  $\text{Mn}^{2+}$  la intensidad de emisión también incrementa [Marzouk M.A. et al., 2017]. No fue hasta el año 2019 que B. Uralbekov y su equipo de investigación, sintetizaron vidrios de borato de Bario dopados con iones  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , encontrando una primera interacción entre los iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , siendo la transferencia de energía del ion de transición al ion lantánido; incrementando la emisión lumínica de este último [Uralbekov B., et al., 2019].

Por otra parte, en el 2019, investigaciones realizadas por T. Sambasiva Rao y col., demostraron que el ion Terbio puede ser utilizado como dopante en vidrios de borato de Bario, exhibiendo una absorción desde su estado base  $^7\text{F}_6$  a 416 nm. Este virio fue co dopado con iones  $\text{Ce}^{3+}$ , los cuales son los encargados de la transferencia de energía [Sambasiva Rao T., et al., 2019].

Diversos autores como Reisfeld y Boehm han estudiado la interacción entre iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$  en vidrios de borato de Bario. En 2014, se encontró un aumento en la emisión, resultado de la transferencia de energía entre dichos iones [Hua Wan M., et al., 2014]. Sin embargo, de acuerdo a U. Caldiño y col. la eficiencia de la transferencia de energía ( $\epsilon$ ), puede ser medida de una manera más precisa, a través de la disminución en la vida media

de los fósforos monodopados con respecto a los codopados y tridopados [Caldíño U., et al., 2006], de acuerdo a la siguiente ecuación [Steudel F., et al., 2016; Caldíño U., et al. 2013]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{s0}}$$

Donde  $\tau_s$  y  $\tau_{s0}$  son las vidas medias del sensibilizador en ausencia y presencia del activador, respectivamente.

En investigaciones realizadas por Kim Dan H., y col., en 2016, se encontró que en vidrios tridopados con iones  $Mn^{2+}$ ,  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , el uso del  $Mn^{2+}$  ayuda al incremento de emisión de luz, debido a la transferencia de energía de estos iones [Kim Dan H. et al., 2016].

Estudios realizados han demostrado que el ion  $Tb^{3+}$  es uno de los iones más eficientes para la generación de emisión de luz verde, por lo que en el año 2016, J. Juárez Batalla y col., sintetizaron vidrios de fosfato de Zinc dopados con  $Tb^{3+}$ , a distintas concentraciones, observando en una primera instancia, la emisión de luz en color azul. Al incrementar la concentración de  $Tb^{3+}$ , la intensidad del azul decrece, mientras que incrementa la emisión de luz verde y por tal motivo, comienza la aparición de las transiciones de emisión en color verde (548nm); obteniendo un 66.9% de pureza en dicha emisión [Juárez Batalla J. et al., 2006].

Un año más tarde, se estudió el efecto del  $Tb^{3+}$  depositado en una matriz amorfa de borato de Bario, donde se observó la emisión de luz verde, esta emisión de radiación corresponde a las transiciones en los niveles  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$  [Loos S. et al., 2017].

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se ha elegido  $Ag^+$  y  $Mn^{2+}$  como sensibilizadores de los iones  $Tb^{3+}$  en vidrios de borato de Bario, para intensificar la emisión de radiación.

Hasta ahora, dentro de la literatura, solo se cuentan con resultados obtenidos de vidrios de borato de Bario dopados con iones  $Tb^{3+}$  y  $Mn^{2+}$ , utilizando como precursores hidróxido de Bario y óxido de Boro para la formación de la matriz. En el presente trabajo se muestran los

resultados de vidrios de borato de Bario obtenidos por dos grupos de precursores: los vidrios obtenidos por el primero grupo de precursores (hidróxido de Bario y ácido bórico) se nombran BBO, mientras que los vidrios obtenidos por el segundo grupo de precursores (Boro vítreo y carbonato de Bario), se nombran BBOC. Además de incorporar los iones dopantes antes mencionados ( $Tb^{3+}$  y  $Mn^{2+}$ ), se agregarán iones  $Ag^+$  para lograr una mayor emisión del activador.

En la figura 3 se muestra esquemáticamente la incorporación de los iones en el vidrio BBO.

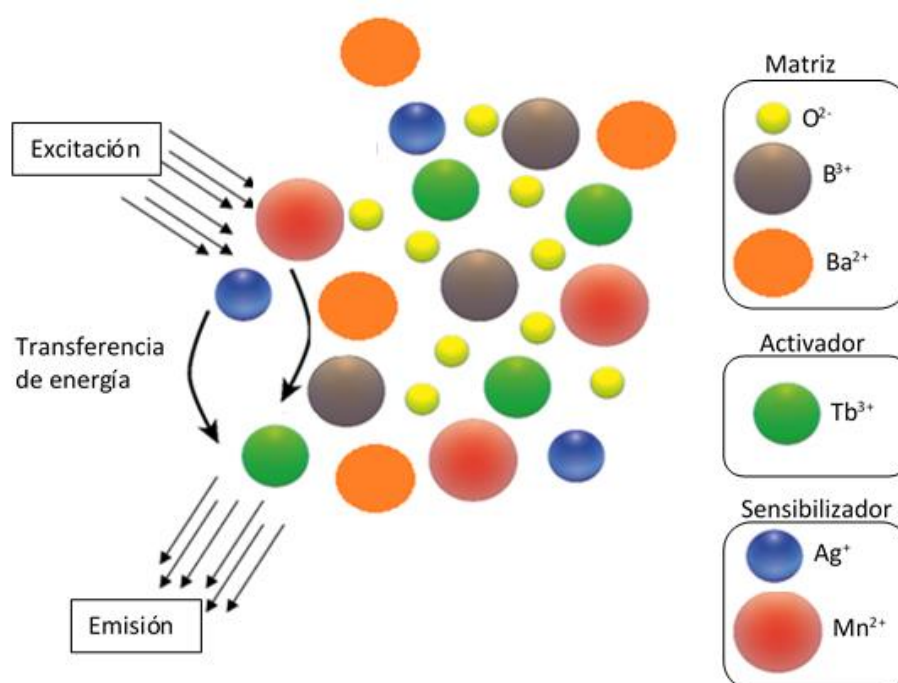


Figura 3. Representación del proceso de transferencia de energía de los iones  $Ag^+$  y  $Mn^{2+}$  a los iones  $Tb^{3+}$ .

## 6.2 Tierras raras

Las tierras raras tienen propiedades físicas y químicas diferentes a los demás elementos de la tabla periódica debido a que sus electrones de valencia no se encuentran en la capa más externa; estos son situados en la capa 4f, mientras que el orbital más externo (5s, 5p y 6s),



se encuentra completo; lo que ocasiona que al introducir un ion lantánido en una matriz sólida, sus electrones de valencia no se vean afectados por los ligandos de la matriz, es decir, estas capas externas protegen a los electrones de valencia del campo eléctrico. La energía que se requiere para que los electrones transiten de un estado energético a otro (los cuales son las transiciones del ion), se encuentra en la región visible del espectro electromagnético [Henderson B. & Imbusch G.F.; 1989]; estos niveles de energía pueden ser determinados a través del Hamiltoniano [Atwood D.A., 2012; Solé J., et al., 2005]:

$$H = H_o + H_{e-e} + H_{s-o}$$

Donde:

$H_o$ : Término que relaciona la interacción entre los electrones, el núcleo y su energía cinética

$H_{e-e}$ : Relaciona la interacción entre los electrones de la capa incompleta

$H_{s-o}$ : Relaciona la interacción entre el spin y la órbita (efecto del campo magnético del electrón en el átomo)

El primer término considera al electrón de forma independiente dentro de un campo electrostático, considerando solo la capa 4f; los números cuánticos principal (n) y secundario (l) tendrían valores de 4 y 3, respectivamente.

Los siguientes dos términos de la ecuación de Hamiltoniano, se consideran como si fueran del mismo orden, por lo que se tomará en cuenta la aproximación de Russel-Saunders y posteriormente se aplica la interacción spin-orbital. El hamiltoniano  $H_{e-e}$  determina el campo eléctrico en el que el electrón se ve involucrado debido a los demás electrones de las capas sin llenar; el momento angular orbital total, L (el cual se determina a través de la expresión:  $L = [\sqrt{l(l+1)}] \left(\frac{h}{2\pi}\right)$ ); donde: h: constante de Planck; l: momento angular de cada electrón; establece la interacción de los electrones por medio del acoplamiento de los campos magnéticos generados por el movimiento del spin), y el spin total (S, multiplicidad del spin, determinado a través de la expresión:  $S = [\sqrt{l(S+1)}] \left(\frac{h}{2\pi}\right)$ ), se determinan a

través de una suma vectorial de los números cuánticos de cada electrón ópticamente activo, por tanto se utiliza la siguiente expresión:

$${}^{2S+1}L$$

Donde L se designa por una letra (S,P,D,F,G,H,I,...) en función de su valor numérico (0,1,2,3,4,5,6,...). La degeneración del sistema está dada por:  $(2L + 1)(2S+1)$ , sin embargo, al introducir el término de interacción espín-órbita ( $H_{s-o}$ ), rompe con esta degeneración, por lo que este término produce un acoplamiento de los vectores L y S, al romper ese acoplamiento, provoca que los vectores ya no sean apropiados para describir el sistema; por otra parte, se utiliza la suma vectorial  $J = L + S$ , (J, momento angular total), que describe la interacción entre dichos vectores, resulta adecuado para describir el sistema, por lo que los nuevos niveles cuánticos se designan a través de:

$${}^{2S+1}L_J$$

Estas interacciones son mostradas en la figura 4, mientras que en la figura 5 se ven reflejadas las consideraciones anteriores en el diagrama de Dieke, mostrando las posiciones energéticas de los estados de los iones lantánidos trivalentes; muestra de manera aproximada la longitud de onda de una transición  ${}^{2S+1}L_J \rightarrow {}^{2S+1}L'_J$  [Taboada Gutiérrez J., 2017; Quintanilla Morales M., 2010; Peláez Rodríguez A., 2010].

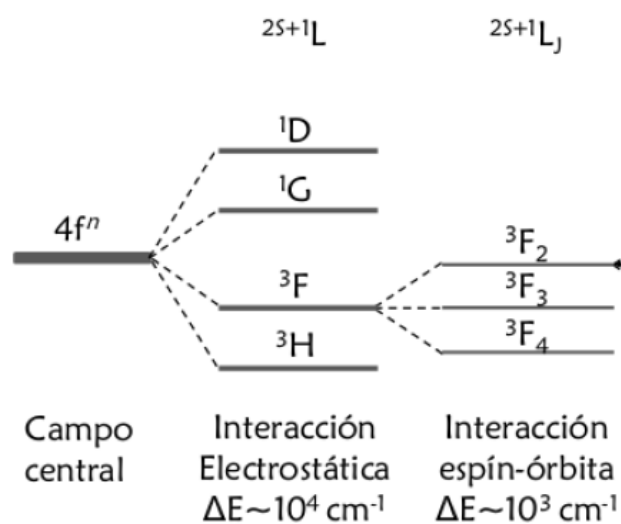


Figura 4. Efecto de las interacciones consideradas sobre el ion lantánido. Tomado de [Taboada Gutiérrez J., 2017]

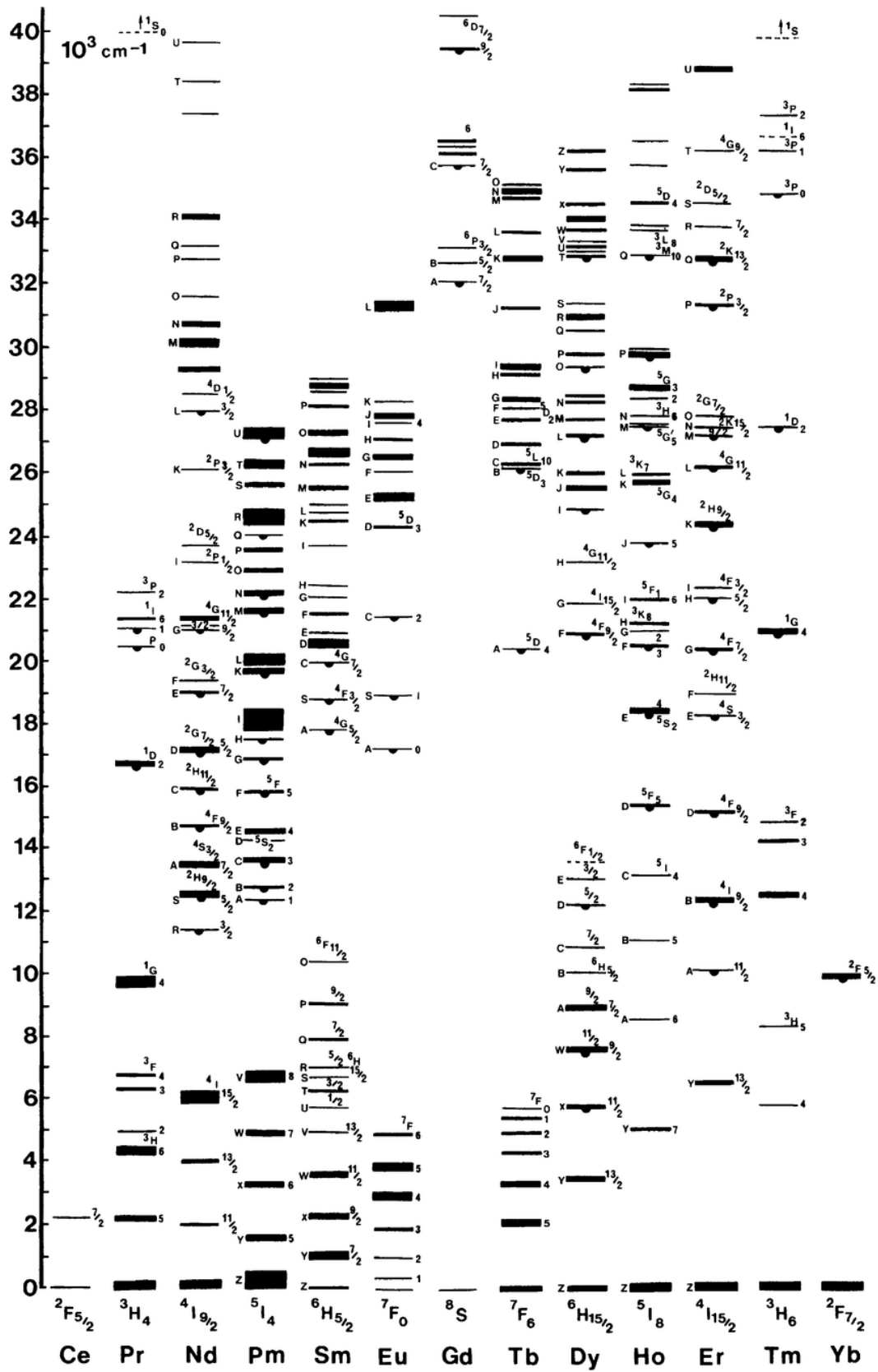


Figura 5. Diagrama de Dieke de los iones lantánidos trivalentes

### 6.3 Luminiscencia

Se entiende por luminiscencia a la emisión de luz a bajas temperaturas (también suele llamarse “luz fría”), cuando el material es expuesto a distintos estímulos.

Existen dos tipos de materiales luminiscentes, los cuales se clasifican de acuerdo a la naturaleza de la luminiscencia, estos pueden ser: intrínsecos o extrínsecos. Los materiales intrínsecos son aquellos que no contienen alguna impureza, es decir, la luminiscencia ocurre de forma natural, por el resultado de la combinación de pares electrón – hueco (existe un hueco en la banda de valencia debido al electrón que transitó a la banda de conducción; estos suelen llamarse excitones, generalmente en materiales semiconductores) [Callister William D., 1996], mientras que, en los materiales extrínsecos, la luminiscencia se da por la adición de impurezas, tales como metales de transición o tierras raras, generando centros luminiscentes, conocidos como centros activadores [Albella Martin J.M. et al., 1988].

Los materiales luminiscentes también se clasifican en fosforescentes o fluorescentes; de acuerdo al tiempo de emisión, después de que la fuente de excitación se haya retirado.

La fluorescencia se basa en los fenómenos que ocurren en la fluorita. Un material fluorescente absorbe energía a una determinada longitud de onda, generalmente, luz ultravioleta, y posteriormente emite radiación a una longitud de onda más larga. Al retirar la fuente de excitación, la luz emitida se extingue en un lapso de tiempo menor a  $10^{-8}$ s, este fenómeno ocurre entre estados con el mismo número cuántico de spin (por ejemplo,  $S_1 \rightarrow S_0$ ). Por lo contrario, la fosforescencia es aquella emisión de radiación, la cual perdura un tiempo mayor a  $10^{-8}$ s después de retirar la fuente de excitación. Este fenómeno ocurre entre estados con diferente número cuántico de spin (por ejemplo,  $T_1 \rightarrow S_0$ ) y recibe este nombre debido a las propiedades de los fósforos, los cuales, no necesariamente se refieren al elemento. Un fósforo es un material anfitrión que contiene impurezas, las cuales pueden ser un metal de transición o tierras raras, los cuales le dan al material la propiedad luminiscente [Ortega Aramburu X. & Jorba Bisbal J., 1994; Harris D.C., 2001]. Estos procesos pueden observarse en la figura 6:

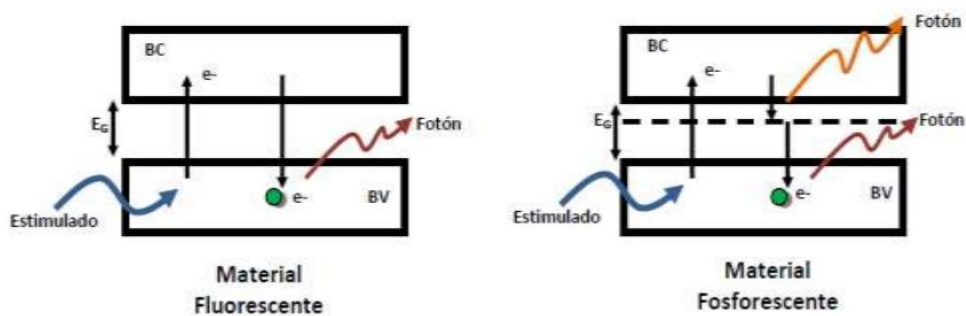


Figura 6. Representación del proceso fluorescente y fosforescente.

Por otra parte, la luminiscencia en los materiales se clasifica de acuerdo a la fuente que dio origen a la emisión de luz, algunos de estos son:

- **Fotoluminiscencia:** El material absorbe energía de radiación electromagnética, como puede ser rayos X, infrarroja, ultravioleta, entre otros; produciendo emisión de fotones; esto ocurre con la absorción a un nivel de mayor energía y posteriormente la emisión de menor energía [Fernández Ferrer J. & Pujal Carrera M., 1992].
- **Electroluminiscencia:** El material es expuesto a un campo eléctrico, ocasionando que este emita radiación en la región visible, debido a la recombinación electrón-hueco [Marshall S.L., 1972].
- **Triboluminiscencia:** La luminiscencia es generada en algunas sustancias cuando son sometidas a efectos mecánicos como fricción, molienda, ruptura, etc [Klein C. & Hurlbut C.S., 2006].
- **Quimioluminiscencia:** A partir de reacciones químicas, se produce luminiscencia [Bird C., 2001].
- **Bioluminiscencia:** Se llevan a cabo reacciones químicas en seres vivos, como en luciérnagas o algunos tipos de especies acuáticas [Sadava D. et al., 2009].
- **Termoluminiscencia:** Es la capacidad que tienen algunos materiales de producir luminiscencia cuando son calentados por debajo de 500°C, liberando energía atrapada en impurezas [Matteini M. & Moles A., 2001].

### 6.3.1. Proceso fotoluminiscente

Los átomos de un material tienen niveles energéticos, estos a su vez se dividen en subniveles, los cuales se les llama bandas (de conducción y de valencia, estas se encuentran separadas por una banda prohibida o brecha energética).

Para que se lleve a cabo la fotoluminiscencia, en una primera instancia, el material absorbe energía; es decir, un fotón incide en el átomo, provocando que el electrón que se encuentra en la banda de valencia, transite a la banda de conducción (electrón excitado), al hacerlo, este electrón deja un hueco en la banda de valencia, por lo que se genera un par electrón-hueco (a este proceso se le denomina generación de portadores); sin embargo, el electrón excitado, tiene una relajación no radiativa, es decir, pierde energía en forma de calor y posteriormente se posiciona en un nivel energético inferior dentro de la banda de conducción, a este proceso se le llama “relajación”; en este momento, el electrón regresa a su estado fundamental, transitando de la banda de conducción a la banda de valencia, el electrón tiene una recombinación con el hueco, desapareciendo un par electrón-hueco (a este proceso se le denomina recombinación de portadores), la energía perdida por el electrón en este proceso es liberada y transformada en un fotón, el cual es emitido, tal como se muestra en la figura 7 [Kartik N.S. 2013].

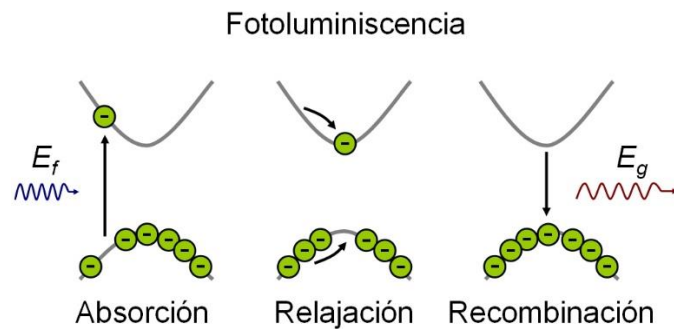


Figura 7. Proceso de fotoluminiscencia. Tomado de [Túzaro T., 2012].

Cuando existe una emisión de fotones, el proceso de recombinación es radiativo, sin embargo, cuando el proceso de recombinación es no radiativo, se produce liberación de calor, resultado de las vibraciones en la red cristalina, estas se deben a los defectos en la red, que funcionan como trampas en los niveles energéticos.

La rapidez con que ocurren los diferentes procesos de recombinación se caracteriza por la vida media o el tiempo que transcurre antes de que el electrón se combine con el hueco en la banda de valencia [Pardo Collantes D. & Bailón Vega L.A., 2006].

Las transiciones electrónicas (cambio de un estado energía), pueden producirse de dos maneras; por cambios de temperatura o por la incidencia de radiación (rayos X, radiación ultravioleta, infrarrojo, rayos gamma, entre otras). Como ya se ha mencionado anteriormente, los niveles energéticos de un átomo cuentan con subniveles, estos son las bandas de valencia y de conducción. Existen materiales donde estas bandas se encuentran separadas por una brecha energética, banda prohibida o band gap. Si esta brecha es mayor a 3 eV, entonces el material será un aislante; si la banda prohibida es menor 3 eV, el material será un semiconductor; sin embargo, si no existe un band gap, entonces el material es conductor. Los materiales luminiscentes pueden ser del tipo aislantes o semiconductores, los cuales pueden generar dos mecanismos para producir emisión de radiación en la región visible, estos son: luminiscencia por ancho de banda y luminiscencia característica, respectivamente.

Cuando un material aislante es irradiado con energía de excitación menor a la brecha energética, la energía es absorbida por el ion activador, dando lugar a niveles energéticos intermedios, a este tipo de excitación se le llama excitación directa; posteriormente, este tiene un proceso de relajación o de “desexcitación”, dando lugar a la emisión de un fotón. Por el contrario, la excitación indirecta se refiere al proceso donde la energía de excitación es mayor a la brecha energética, en este caso, los electrones al ser excitados a niveles energéticos superiores crean pares hueco-electrón, que posteriormente se recombinan en los sitios activadores, produciendo luminiscencia.

Por otra parte, la luminiscencia característica, la cual se da en los materiales semiconductores, se genera de las transiciones de mayor energía a uno de menor energía. En este tipo de luminiscencia, la energía requerida para crear pares electrón-hueco, es menor que en los aislantes; cuando esto ocurre, se generan transiciones de la banda de conducción a la banda de valencia [Solé J, et al. 2005; Correcher V. y García-Guinea J., 2015].

Cuando a un material dopado se le hace incidir energía de excitación. Esta energía absorbida ( $U_0$ ), es transmitida a la impureza, llevándola a un estado excitado, coincidiendo con alguna transición de dicho estado ( $n=3$ ). Posteriormente, los electrones del dopante al ser inestable en estados energéticos superiores, pierden energía mediante relajaciones no radiativas o liberación de calor ( $n=1$ ), llegando a un estado energético que es menor al excitado, pero mayor que al de su energía inicial ( $m=2$ ). Finalmente regresa a un estado intermedio a su estado fundamental, emitiendo un fotón; este proceso puede ser observado en la figura 8.

Es importante resaltar que la energía inicial ( $U_0$ ), será mayor a la energía de emisión ( $U_1$ ), a esa diferencia, se le conoce como desplazamiento de Stokes, por lo que la longitud de onda en donde se dé la emisión será mayor que la longitud de onda donde se dio la excitación, es decir, si la absorción se presenta en una longitud de onda perteneciente a la región ultravioleta, la emisión de luz se puede presentar en cualquier longitud de onda de la región visible.

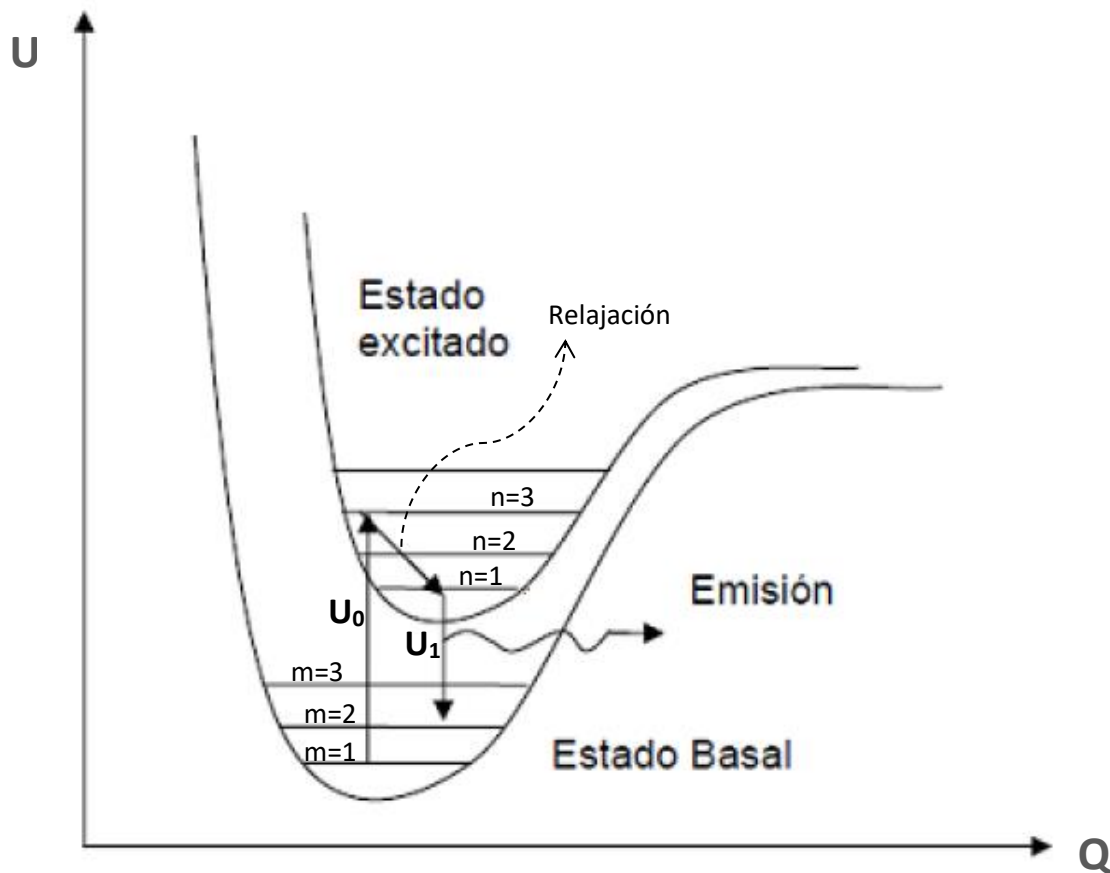


Figura 8. Esquema de absorción y emisión de fotones. Donde  $m$ : estados energéticos en el estado basal,  $n$ : niveles energéticos en el estado excitado,  $U_0$ : energía de absorción y  $U_1$ : energía de emisión. Tomado y redibujado de [Medina Vázquez D.Y., 2013]



Cuando el sistema absorbe fotones de una fuente de excitación, el sistema gana energía; sin embargo, cuando el electrón regresa a su estado fundamental, es necesario un desprendimiento de energía, por lo que un fotón es emitido, así este fotón de emisión tendrá menor energía que el fotón de excitación, dando lugar al desplazamiento de Stokes.

#### **6.4. Centros activadores**

Cuando algunos materiales son sometidos a energía ionizante, producen electrones libres, los cuales migran hacia impurezas y/o defectos de la red cristalina, donde quedan atrapados. Posteriormente, al introducir energía externa (luz UV, calor, infrarrojo, etc.), los electrones son liberados y recombinados con cargas opuestas en defectos cristalinos, conocidos como centros luminiscentes. Por último, se produce una descarga de luz (liberación de fotones), la cual se le llama luminiscencia [Valencio S.A. & Amos A.J., 1998].

Los iones que activan la luminiscencia son aquellos que se incorporan a un material durante la síntesis, comúnmente se realiza en cantidades muy pequeñas. Esta activación luminiscente puede llevarse a cabo a partir de tres maneras: 1) el material puede contener impurezas (activadores, iones diferentes a la red), las cuales absorben la energía de excitación y posteriormente, emiten la radiación (figura 9a). 2) existen dos o más tipos de iones distintos a la red, estos funcionan como activadores y sensibilizadores. Los iones sensibilizadores absorben la energía de excitación y la transfieren al ion activador para un incremento de emisión luminiscente (figura 9b). 3) un ion de la misma red absorbe la energía irradiada y la transfiere a una impureza (activador) presente en la matriz, emitiendo fotones (figura 9c) [Peláez Rodríguez A., 2010].

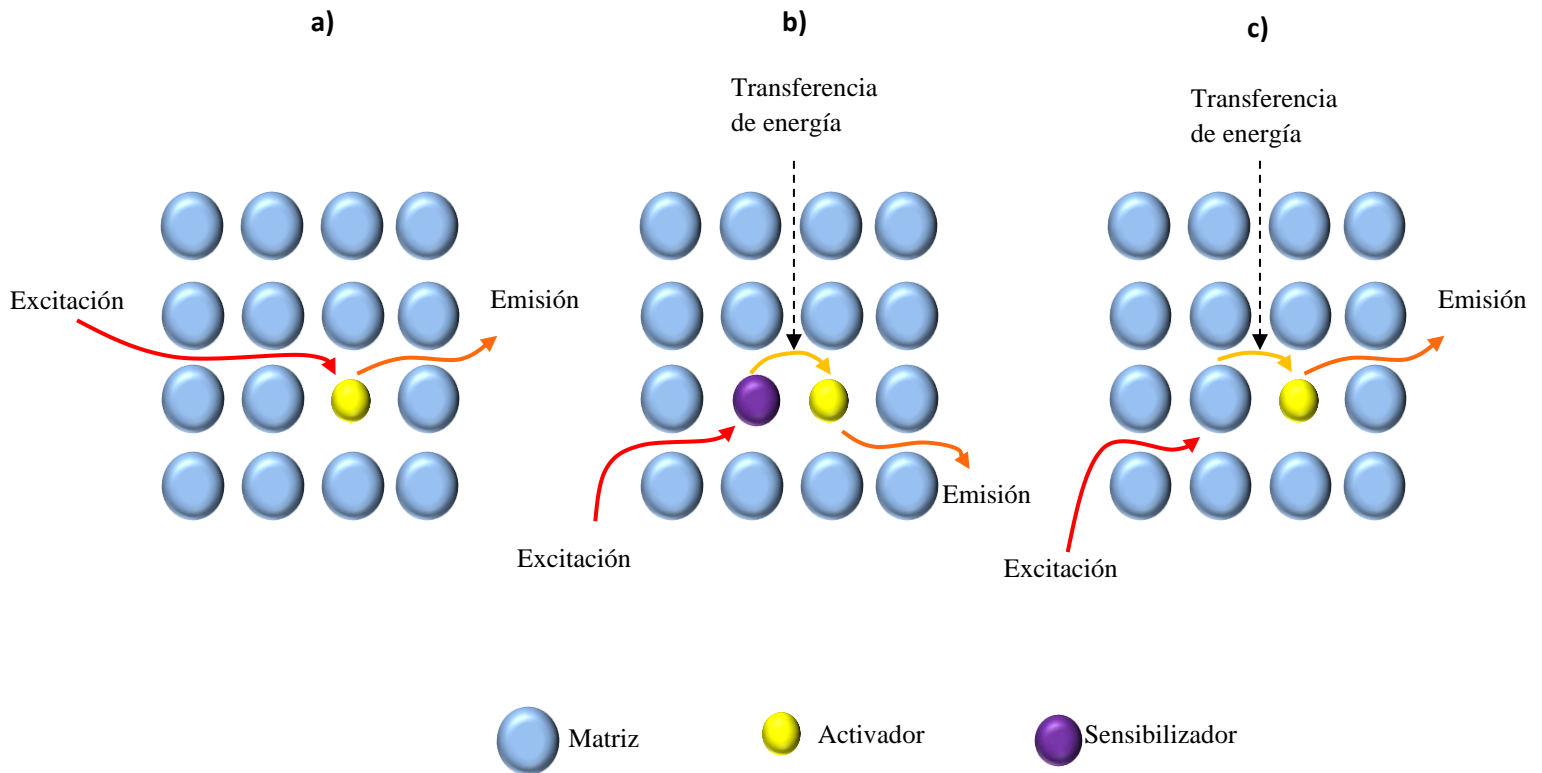


Figura 9. Activación de la luminiscencia. a) Impureza (activador) presente en la red. b) Transferencia de energía del sensibilizador al activador presente en la red. c) Ion de la red que absorbe la energía de excitación y transfiere la energía al activador.

## 6.5. Transferencia de energía

Existe una emisión producida por transferencia de energía entre dos tipos de iones diferentes: sensibilizador y activador; donde, los iones que interactúan con la radiación (sensibilizadores), no la utilizan para la promoción de sus electrones, más bien, la transfieren a un segundo tipo de iones (activadores), mediante interacciones electromagnéticas adyacentes, provocando un incremento en la emisión de luz del activador. Este proceso de transferencia de energía solo ocurre cuando el estado del ion sensibilizador y el estado fundamental del ion activador, están en resonancia [Berg J., et al., 2008; Agarwal A.K., et al., 1984; Pisarska J., et al. 2018]; es decir, las moléculas

involucradas deben de estar muy próximas entre sí. También para que este proceso se lleve a cabo, es necesario que la absorción del sensibilizador sea mayor que la del activador. En este caso, ambos iones al ser irradiados con energía de excitación, absorben un fotón, ocasionando que sus electrones de valencia, transiten a niveles energéticos superiores, los cuales son sus respectivos niveles excitados ( $Ex1'$  y  $Ex1$ ). El ion sensibilizador transfiere la energía al activador, de manera no radiativa, mediante interacciones resonantes dipolo-dipolo; por consiguiente, el sensibilizador tiene una relajación a niveles energéticos inferiores ( $Em1'$ ). Por otra parte, el activador pasa a un estado excitado superior ( $Ex2$ ), desde el cual se produce la emisión luminosa (transición  $Ex2 \rightarrow Em1$ ). Este proceso de transferencia de energía puede ser observado en la figura 10 [Pollnau M., et al., 2000].

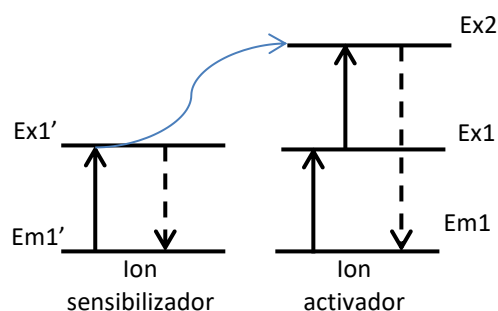


Figura 10. Proceso de transferencia de energía entre dos tipos de iones

Para una mejor eficiencia de la intensidad de emisión en un material luminiscente, normalmente se realiza un dopaje con dos o más tipos de iones que presenten una elevada absorción de energía. Estos iones dopantes actúan como sensibilizadores o donantes, los cuales son los encargados de transmitir la energía al ion aceptor o activador. La transferencia de energía puede ser radiativa o no radiativa.

Si las frecuencias con las que los electrones pasan de un estado base a un estado excitado coinciden o son muy cercanas entre sí, la radiación emitida por el ion sensibilizador puede ser absorbida por el ion activador para pasar a un estado de excitación superior; esto conlleva a que su intensidad de emisión sea incrementada, por lo que la transferencia de energía es radiativa. A este proceso también suele llamarse proceso de reabsorción, debido a que el ion sensibilizador, emite un fotón, el cual es absorbido por el ion activador.

En caso de que la transferencia de energía sea no radiativa, existe una interacción entre los iones activadores y sensibilizadores, pero sin emisión o mediación de fotones, provocando una disminución en el tiempo de vida y la intensidad luminiscente del donador. En este proceso, el ion sensibilizador absorbe la radiación de excitación, posteriormente transmite esta energía al ion activador, pasando este último a un estado excitado, finalmente, el ion activador, al transitar a su estado base, tiene una emisión de luz más intensa; en el momento en que el ion sensibilizador transmite la energía al ion activador y pasa a un estado basal, no hay emisión de fotones [Fernández Navarro J.N., 2003, Solé J., et al., 2005].

Un ejemplo del proceso de transferencia de energía se muestra en la figura 11.

Se puede observar que cuando se agrega al sistema iones  $\text{Sm}^{3+}$ , el pico de emisión de los iones  $\text{Tb}^{3+}$  decrece y el de los iones  $\text{Sm}^{3+}$  aumenta.

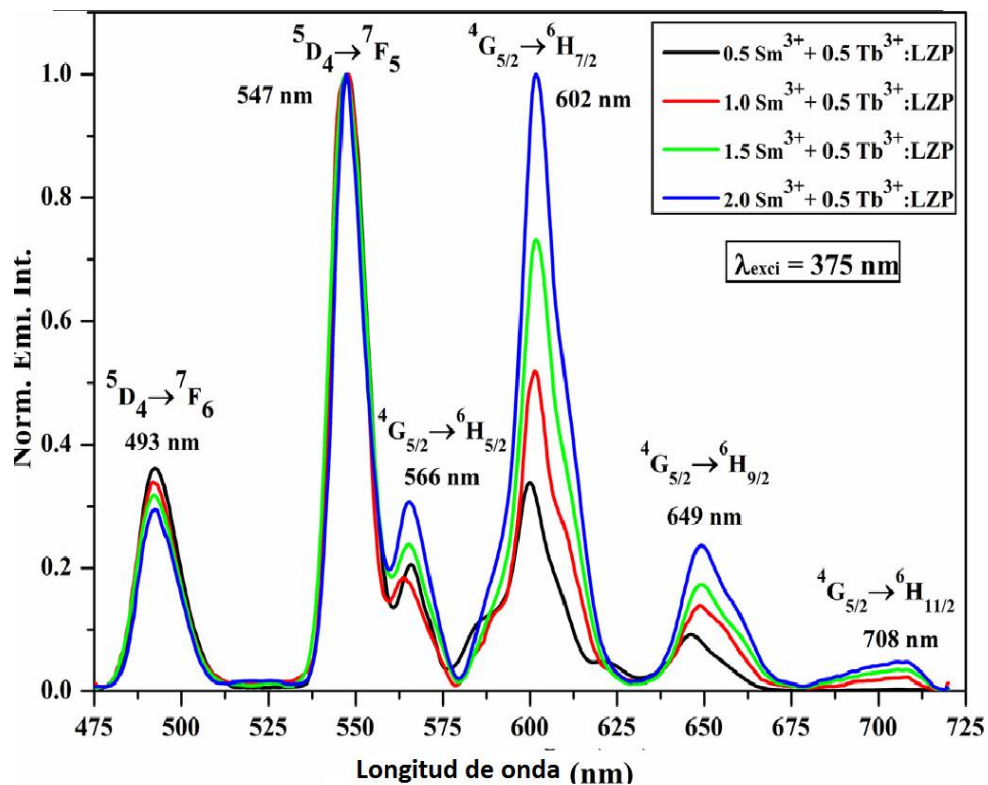


Figura 11. Espectro de emisión del sistema  $\text{Sm}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$ , observando una transferencia de energía de los iones  $\text{Tb}^{3+}$  a los iones  $\text{Sm}^{3+}$ . Tomado de [Agarwal A.K. et al., 1984]

En ocasiones, al incrementar la concentración de iones de tierras raras en el sistema, la intensidad de emisión incrementa; sin embargo, algunas veces, el incremento de la concentración de iones lantánidos provoca una reducción en la intensidad de emisión. Esto ocurre debido al “quenching de emisión” de los estados excitados; al disminuir la intensidad de emisión, indica una reducción en el tiempo de vida de los excitones producidos en la red (por energía de excitación, como puede ser UV), siendo este el resultado de las interacciones débiles entre los iones dopantes en la matriz [Van Uitert L.G. & Soden R.R., 1962]. Este fenómeno quenching puede presentarse por medio de diversos mecanismos, los cuales son: transferencia de energía, formación de complejos, por colisiones, por reacciones de los estados excitados.

Los fenómenos quenching involucran moléculas llamadas fluoróforos, las cuales son aquellas moléculas que tienen una emisión de luz después de haber absorbido energía de excitación.

El quenching colisional ocurre cuando el fluoróforo se encuentra en estado excitado y entra en contacto con otra molécula en solución (quencher), en este momento, el fluoróforo regresa a su estado basal. En este proceso, las moléculas no tienen alteraciones químicas. Si el quencher es más accesible al fluoróforo, la extinción de la luminiscencia ocurrirá con mayor velocidad.

El quenching por transferencia de energía involucra la presencia de una molécula excitada y una activadora; dando como resultado e incremento de emisión de la molécula activadora, mientras que la molécula excitada o donadora, sufren una reducción en la emisión de luz [Lakowicz J.R. 2010; Pino Pérez F. & Pérez Bendito D. 1983].

## 6.6 Aplicaciones

Los vidrios de borato de Bario han sido utilizados para diversas aplicaciones debido a sus propiedades, ya que tienen una buena estabilidad térmica, son higroscópicos, además de que los iones de tierras raras son solubles en esta matriz. Estas propiedades hacen de los vidrios de borato de Bario (BBO), materiales con aplicaciones como dosimetría de

radiación (se desarrollan dispositivos para monitorear la dosis de radiación a la que se exponen algunos cuerpos, esta radiación puede ser rayos X, rayos gamma, y protones, esto se realiza utilizando microprocesadores), conversión de energía solar (se ha llevado a cabo la producción de energía sostenible con el objetivo de minimizar el impacto global de consumo de energía en el medio ambiente) y óptica no lineal. [Santos S.N.C., et al., 2017; Terra I.A.A., et al. 2012].

En los últimos años, se ha incrementado de gran manera el desarrollo de materiales con propiedades ópticas, tales como láseres y materiales luminiscentes; estos últimos son de gran interés ya que al ser dopados con iones de tierras raras y/o metales de transición, pueden generar procesos de transferencia de energía, incrementando la emisión original de radiación del ion activador. Los procesos de transferencia de energía han ganado mucha importancia en la rama tecnológica, principalmente en los campos de la optoelectrónica y materiales fotónicos, debido al incremento de la eficiencia y reducción de costos [Parthasaradhi Reddy C., et al., 2015].

Los iones lantánidos poseen propiedades ópticas utilizadas en aplicaciones tecnológicas, tales como dispositivos de iluminación (diodos emisores de luz y lámparas ahorradoras) computadoras, pantallas de televisión, emitiendo en color rojo, verde y azul para formar la imagen; estos colores son generados al utilizar Manganeso y Plata como iones dopantes [López Luke T., et al. 2010], fibras ópticas, así como tinta luminiscente, sensible para el análisis biomédico [Jean-Claude G.B. & Claude P., 2005].

Dentro del área biomédica, se han utilizado este tipo de materiales para localizar células cancerígenas y tumores de manera más sencilla y eficaz, de manera que ha sido un avance sumamente importante y favorable; estos procedimientos médicos se han logrado con el empleo de activadores lantánidos, ya que estos tienen un tiempo de vida más largo y mayores resistencias a la degradación, además de que permiten una mayor profundidad de penetración al tejido deseado.

La luminiscencia se ha utilizado en la determinación de pesticidas en agua, esto se realiza mediante la acción de bacterias luminiscentes, cuando la luminiscencia se extingue indica

que se ha superado los valores de sustancias tóxicas [Correcher V. & García-Guinea J., 2015].

Cuando el Terbio es dopante en una matriz vítrea, exhibe colores de emisión que van del azul a un verde intenso, utilizados en LED multicolor, paneles de pantalla de plasma y dispositivos electrónicos; en el área médica, es utilizado para obtener imágenes de alta resolución de rayos-X [Zhang L., et al., 2012].

## **6.7 Técnicas de caracterización**

A continuación, se describen las técnicas utilizadas para caracterizar los vidrios de borato de Bario (BBO y BBOC).

### **6.7.1 Fotoluminiscencia**

Se utiliza un espectrofluorímetro, este equipo contiene una fuente de excitación (láser, fotodiodos, lámparas de Xenón, entre otras) el cual emite luz. Esta pasa a través de un filtro o monocromador (transmite luz de una longitud de onda ajustable, la cual entra en una rejilla y sale con un ángulo diferente dependiendo de la longitud de onda), para posteriormente incidir sobre la muestra a analizar. Parte de la luz incida es absorbida por el material, algunas de las moléculas de la muestra producen fluorescencia, la cual es emitida en todas direcciones. Así mismo, parte de esta fluorescencia pasa a través de un segundo filtro o monocromador llegando a un detector (normalmente dicho detector se encuentra a 90° con respecto a la fuente de excitación, para evitar que esta luz incidente llegue al detector) que mide la intensidad de una longitud de onda [Correcher V. & García-Guinea J., 2015; Solé J., Bausa L. & Jaque D., 2005]. Este funcionamiento es observado en la figura 12.

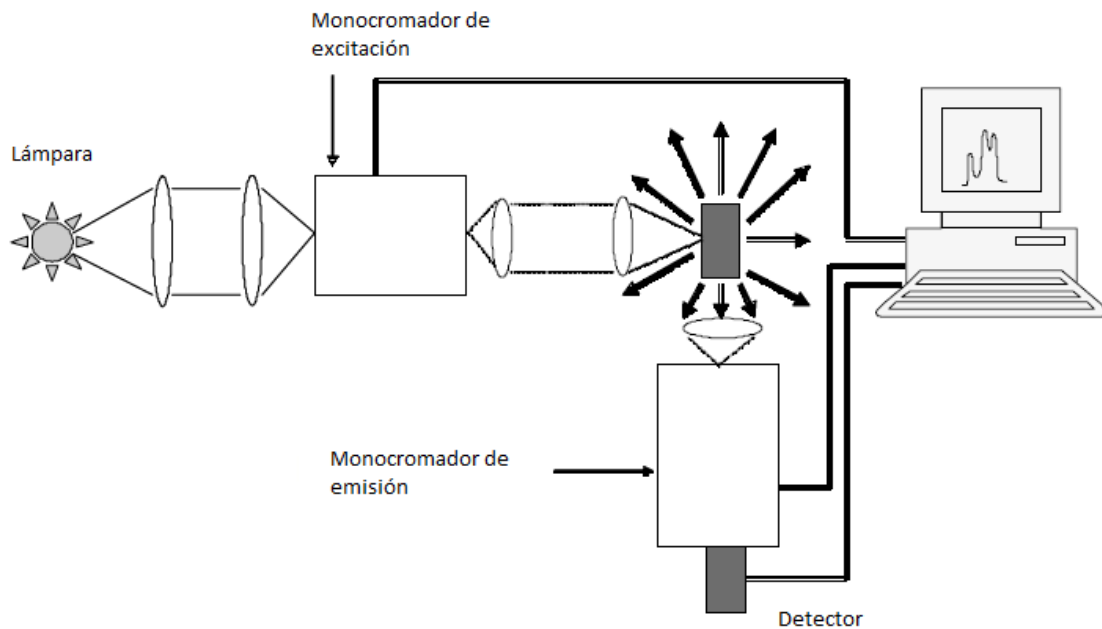


Figura 12. Funcionamiento de fluorímetro. Tomado de [Solé J., Bausa L. & Jaque D., 2005].

Este análisis mide la intensidad de emisión de una longitud de onda de una muestra. Arroja un gráfico donde la variable independiente es la longitud de onda medida en nanómetros, mientras que la variable dependiente será la intensidad de emisión medida en unidades arbitrarias.

### 6.7.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Para este análisis se utiliza un equipo que cuenta con una balanza analítica sensible, un horno, sistema de gas para que la atmósfera en la que se maneje el material sea inerte y un microprocesador para la visualización de datos.

Para este análisis la muestra sólida es colocada dentro de un horno, posteriormente se incrementa la temperatura gradualmente mientras la balanza analítica registra el peso del material. El soporte de la balanza se encuentra dentro del horno, mientras que el resto se encuentra térmicamente aislado.



La temperatura de la muestra es comparada con la temperatura de un producto inerte (alúmina), y registra la diferencia de temperaturas durante todo el ciclo de calentamiento.

Los efectos térmicos observados en los diagramas ATD son debidos a fenómenos físicos ocurridos durante el calentamiento, tales como evaporación, fusión, ebullición, entre otros, así como otros efectos, como son reacciones químicas, descomposición, oxidación, reducción [Pickering W.F., 1980].

### **6.7.3 Microscopía de calefacción**

Con esta técnica se lleva a cabo un análisis de imagen mediante una cámara que se encuentra acoplada a un horno tubular. Durante el calentamiento se registra la variación del área, la anchura y la altura del material, así como su factor de forma.

Todo ello permite determinar una serie de temperaturas características de los materiales, como pueden ser la temperatura de deformación, temperaturas de formación de esfera, de semiesfera y de fluencia, así como el comienzo de sinterización y su evolución [Instituto de cerámica y vidrio].

### **6.7.4 Dilatometría**

Su funcionamiento se basa en determinar la dilatación que sufre el material al incrementar su temperatura. Este equipo consta de dos tubos de cuarzo obstruidos por un extremo. Estos tubos se introducen en un horno eléctrico. Con ayuda de varillas de cuarzo, se introduce el material en uno de los tubos.

Se registra la curva de dilatación. Registrando en el eje "y",  $dL/L_0$ ; siendo  $dL = l_f$  (longitud final en un punto) –  $l_i$  (la longitud inicial). Mientras que en el eje "x" se tiene el rango de temperatura utilizado.

Este análisis brinda información sobre la temperatura de cristalización vítrea ( $T_g$ ) [Vielhaber L., 2002].

## 7. METODOLOGÍA

La metodología utilizada para la obtención de vidrios de borato de Bario (BBO), dopados con distintos iones, consta de dos partes: preparación del polvo y obtención del vidrio.

Nota: En cada una de las secciones de la metodología, se mencionan los materiales necesarios (precursores), para la obtención de los vidrios BBO dopados con tierras raras.

Las propiedades fotoluminiscentes de los vidrios, obtenidos con un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog con una lámpara de Xenón de 450W. Los perfiles de tiempo de decaimiento fueron registrados en el modo fosforescencia utilizando un tiempo de retraso de 0.01ms.

Para la caracterización por dilatometría se utilizó un equipo Netzsch Dil 402, con una varilla de vidrio horizontal, un soporte de sílice y con circulación de aire.

La caracterización por ATD (Análisis Térmico Diferencial), se realizó con un equipo Netzsch STA 409/C, utilizando un rango de temperatura de 25 – 1100°C, con atmósfera de aire.

Los espectros UV-Vis se obtuvieron midiendo la absorbancia de los vidrios obtenidos, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer UV WinLab 6.3.2.0749 Lambda900. Como fuentes de radiación se utiliza una lámpara de deuterio y una de Tungsteno.

Para el análisis por microscopía de calefacción, se utilizó un horno modelo HR18 de Hesse Instruments con calefactores de Rodio

### 7.1. PREPARACIÓN DEL POLVO

Para la fabricación de los vidrios BBO y BBO dopados con diferentes iones, primero fue necesario preparar los polvos de cada uno de los sistemas (BBO, BBO:Ag, BBO:Tb, BBO:Mn, BBO:Ag,Mn, BBO:Ag,Tb, BBO:Tb,Mn y BBO:Ag,Tb,Mn).

### 7.1.1. Preparación de los polvos para la fabricación de vidrios BBO sin dopar

Para la formación de polvos de Borato de Bario sin dopar, se utilizó la metodología mostrada en la figura 13. Fueron necesarios los precursores hidróxido de Bario [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 95%, Aldrich] y ácido bórico [ $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 99.5%, Sigma].

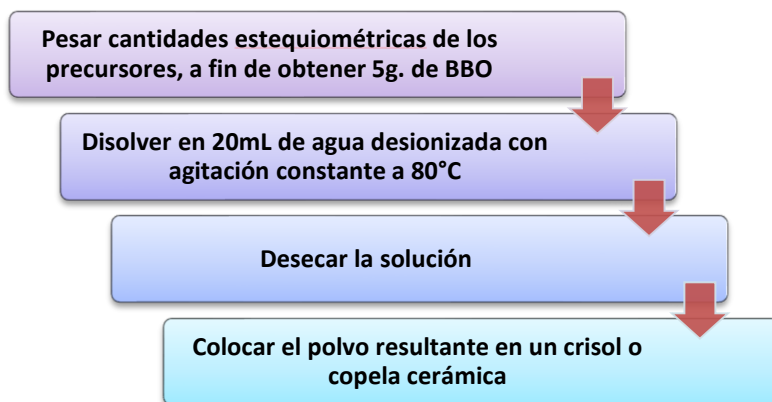


Figura 13. Esquema de la metodología para la fabricación de polvos BBO.

### 7.1.2. Preparación de los polvos para la fabricación de vidrios BBO monodopados

Para la formación de polvos de Borato de Bario ( $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , BBO y BBOC), dopados con iones  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , respectivamente, se utilizó la metodología mostrada en la figura 14. (Es importante mencionar que tanto BBO como BBOC, son vidrios de borato de bario, sin embargo, se utiliza esa nomenclatura para diferenciar los precursores utilizados).

Para la fabricación de los vidrios BBO, fueron necesarios los precursores  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Por otra parte, para la fabricación de los vidrios BBOC, fueron necesarios los precursores  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Boro vítreo) y carbonato de Bario (Sigma Aldrich, 99.99%).

Para los dopantes se utilizaron los siguientes reactivos: nitrato de Plata [AgNO<sub>3</sub>, Aldrich], óxido de Terbio [Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99.99%, Aldrich] y óxido de Manganeso [MgO, 99%, Aldrich], utilizando la siguiente relación molar:



### 7.1.3. Preparación de los polvos para la fabricación de vidrios BBO codopados

Para la formación de polvos de Borato de Bario dopados con iones Ag, Mn, Ag, Tb y Tb, Mn, se utilizó la metodología mostrada en la figura 14 para lo cual son necesarios los precursores mencionados en la sección anterior, utilizando la siguiente relación molar:

#### Sistema 1 (BBO:0.1Mn, XAg).



#### Sistema 2 (BBO:0.1Mn, XTb).



#### Sistema 3 (BBO:1.0Ag, XTb).



### 7.1.4. Preparación de los polvos para la fabricación de vidrios BBO y BBOC tridopados

Para la formación de polvos de Borato de Bario dopados con iones Ag, Tb, Mn, se utilizó la metodología mostrada en la figura 14. Para lo cual fueron necesarios los precursores antes mencionados, se utilizó la siguiente relación molar:



En la figura 14, se muestra el procedimiento utilizado para la obtención de los polvos BBO y BBOC dopados con iones  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ .

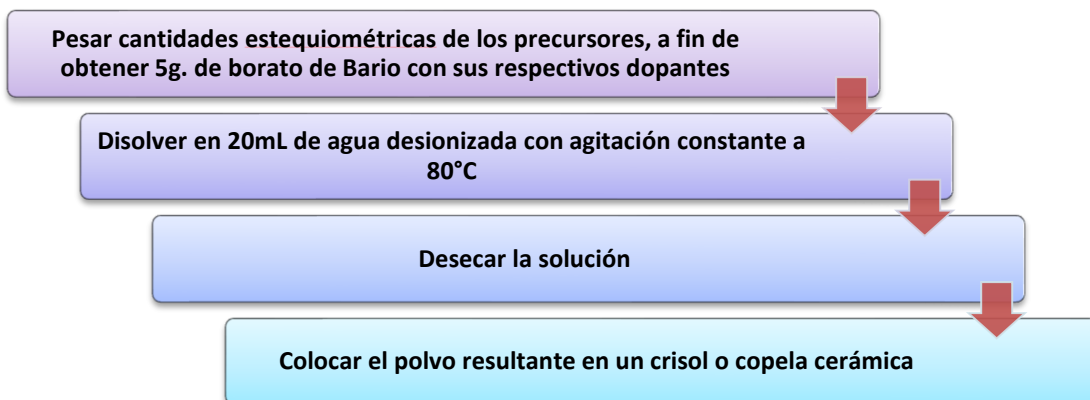


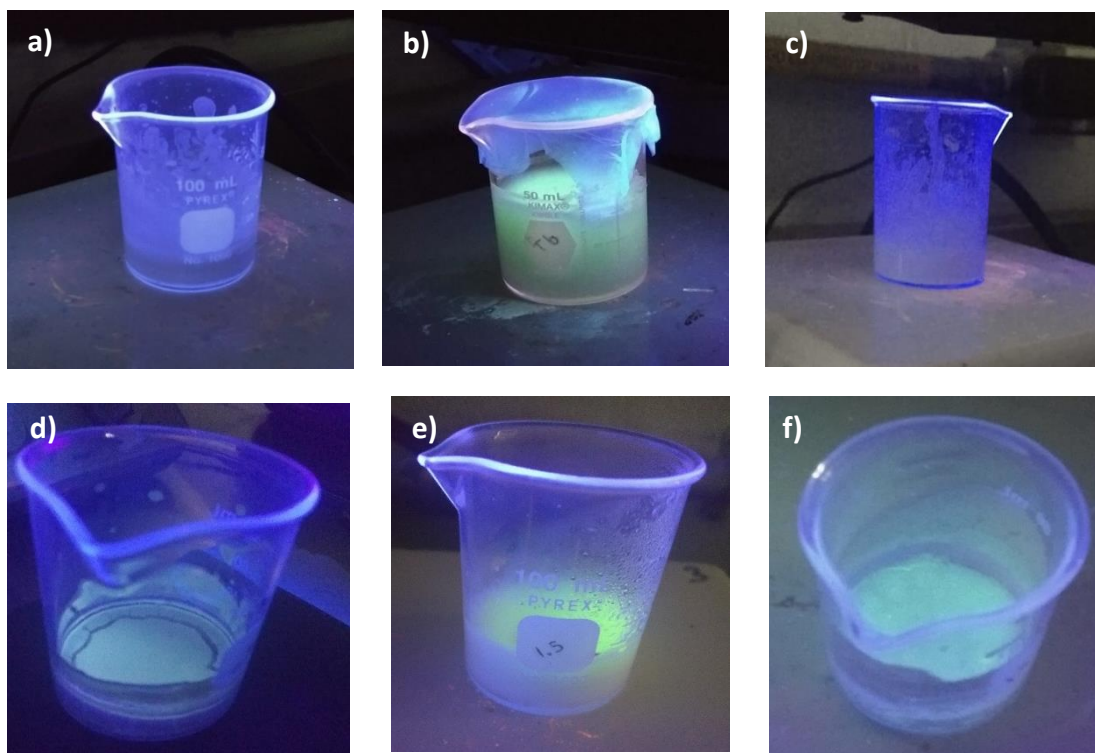
Figura 14. Esquema de la metodología para la fabricación de polvos BBO y BBOC dopados.

Para cada uno de los sistemas se pesaron cantidades estequiométricas de los precursores a fin de obtener 5g. del producto deseado. Estos precursores fueron disueltos en 20mL de agua des-ionizada, con agitación constante a 80°C durante 2h., tal como se muestra en la figura 15, con el objetivo de que los precursores sean mezclados de manera homogénea.



Figura 15. Disolución de los precursores para la fabricación de polvos BBO y polvos BBO dopados con iones  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ .

Durante la agitación, las muestras fueron irradiadas con luz UV, donde se observa que la solución que contiene iones  $Tb^{3+}$  emite radiación en color verde, mientras que la solución que contiene iones  $Ag^+$  y  $Mn^{2+}$ , no emiten radiación, esto puede observarse en la figura 16.



**Figura 16. Irradiación con luz UV de las soluciones de los precursores para la fabricación de polvos BBO: a) BBO sin dopar, b) BBO: Tb, c) BBO:Mn y BBO:Ag, d) BBO:Mn,Ag; e) BBO:Ag,Tb; f) BBO:Mn,Tb**

La solución formada fue desecada, colocándola en una estufa a  $80^{\circ}C$  durante 24h. (figura 17); posterior a este tiempo, se formó un polvo blanco (figura 18), el cual es el producto deseado. Este polvo fue depositado en una copela cerámica (figura 19), para después ser colocada en la mufla. Se irradió con luz UV para observar la emisión de luz de estos polvos, donde se muestra que los polvos que contienen iones  $Tb^{3+}$  emiten radiación en color verde, mientras que los polvos que contienen iones  $Ag^+$  y  $Mn^{2+}$  y el polvo de BBO, no emiten radiación, esta caracterización cualitativa es mostrada en la figura 20.



**Figura 17. Solución de borato de Bario, dopado con iones  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , en el proceso de desecado.**



**Figura 18. Polvo obtenido posterior al desecado.**



**Figura 19. Polvo depositado en la copela cerámica.**

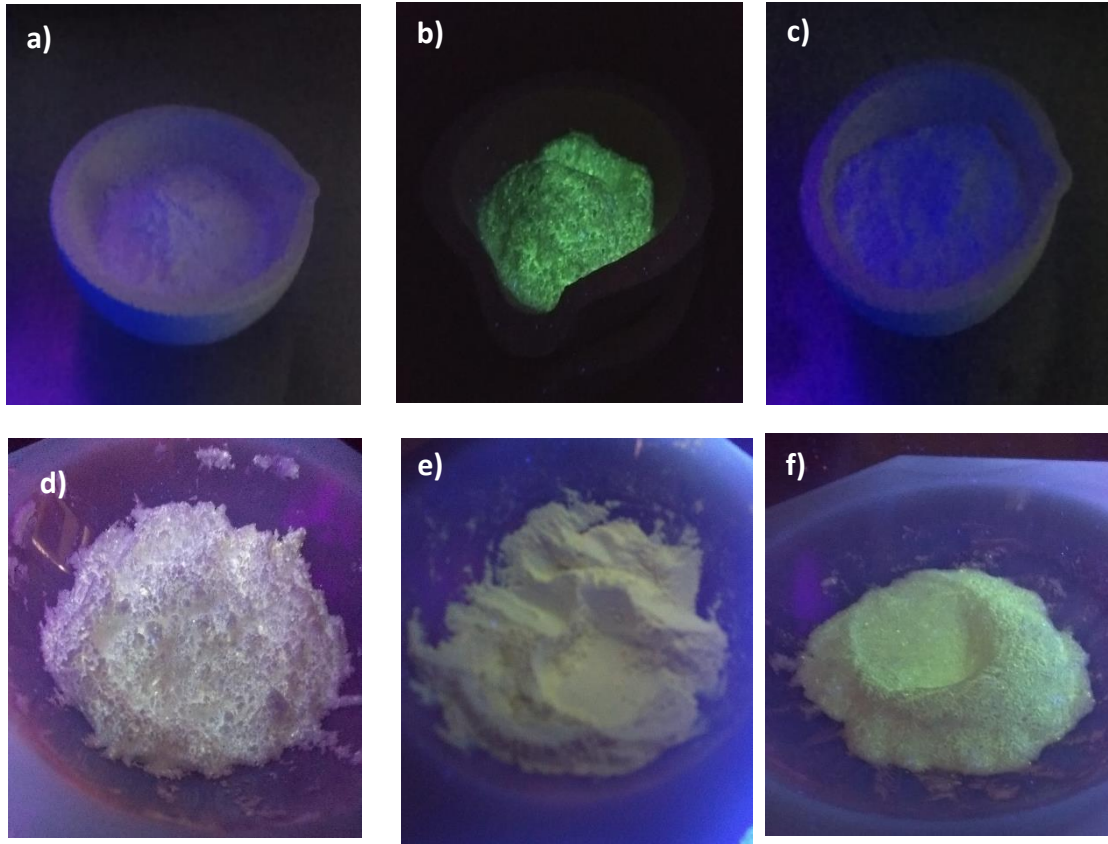


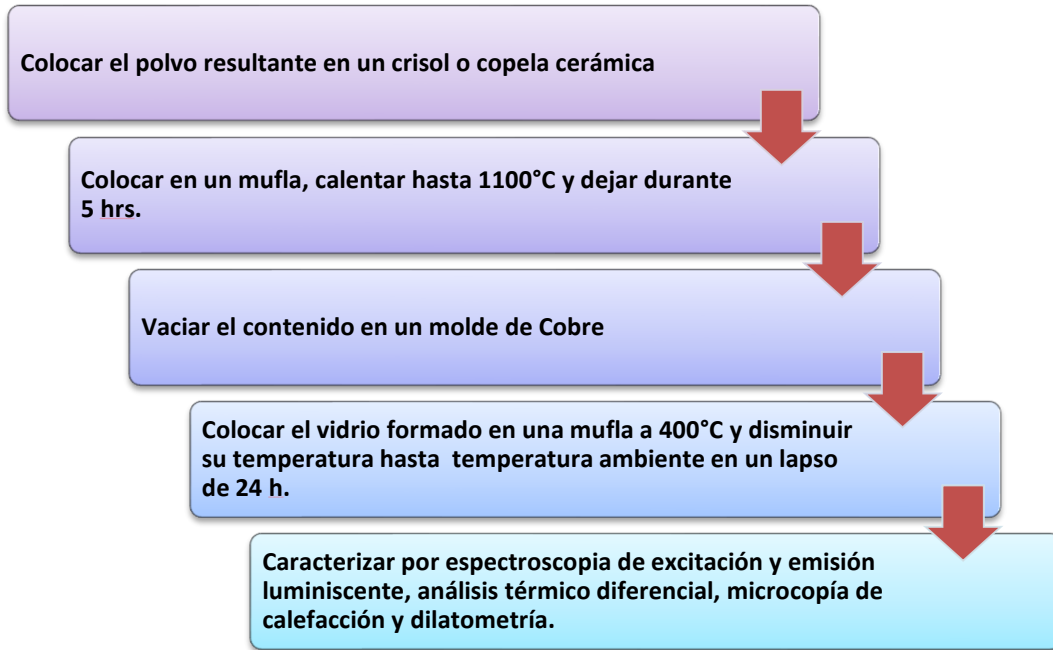
Figura 20. Polvo depositado en la copela cerámica, siendo irradiado con luz UV: a) BBO sin dopar, b) BBO: Tb, c) BBO:Mn y BBO:Ag, d) BBO:Mn,Ag, e) BBO:Ag,Tb, f) BBO:Mn,Tb

## 7.2. OBTENCIÓN DE VIDRIOS BBO

Para la obtención de los vidrios antes mencionados, se utilizó el procedimiento mostrado en la figura 21.

El polvo obtenido en el procedimiento anterior fue vaciado en una copela cerámica y posteriormente, esta fue colocada en una mufla a 1100°C durante 5h. Pasado este tiempo, el contenido de la copela fue vaciado en un molde de Cobre, de manera que el vidrio pierda temperatura rápidamente y se forme el vidrio.





**Figura 21. Esquema de la metodología para la fabricación de vidrios BBO y BBOC.**

Se realizó un tratamiento térmico, debido a que el vidrio contiene tensiones residuales por la pérdida de calor; colocando el vidrio en una mufla a 400°C y disminuyendo su temperatura hasta temperatura ambiente, en un lapso de 24 h., Finalmente, los vidrios resultantes fueron irradiados con luz UV, tal como se muestra en la figura 22, donde no se observa cambio alguno en la radiación emitida mostrada en las figuras 16 y 20.

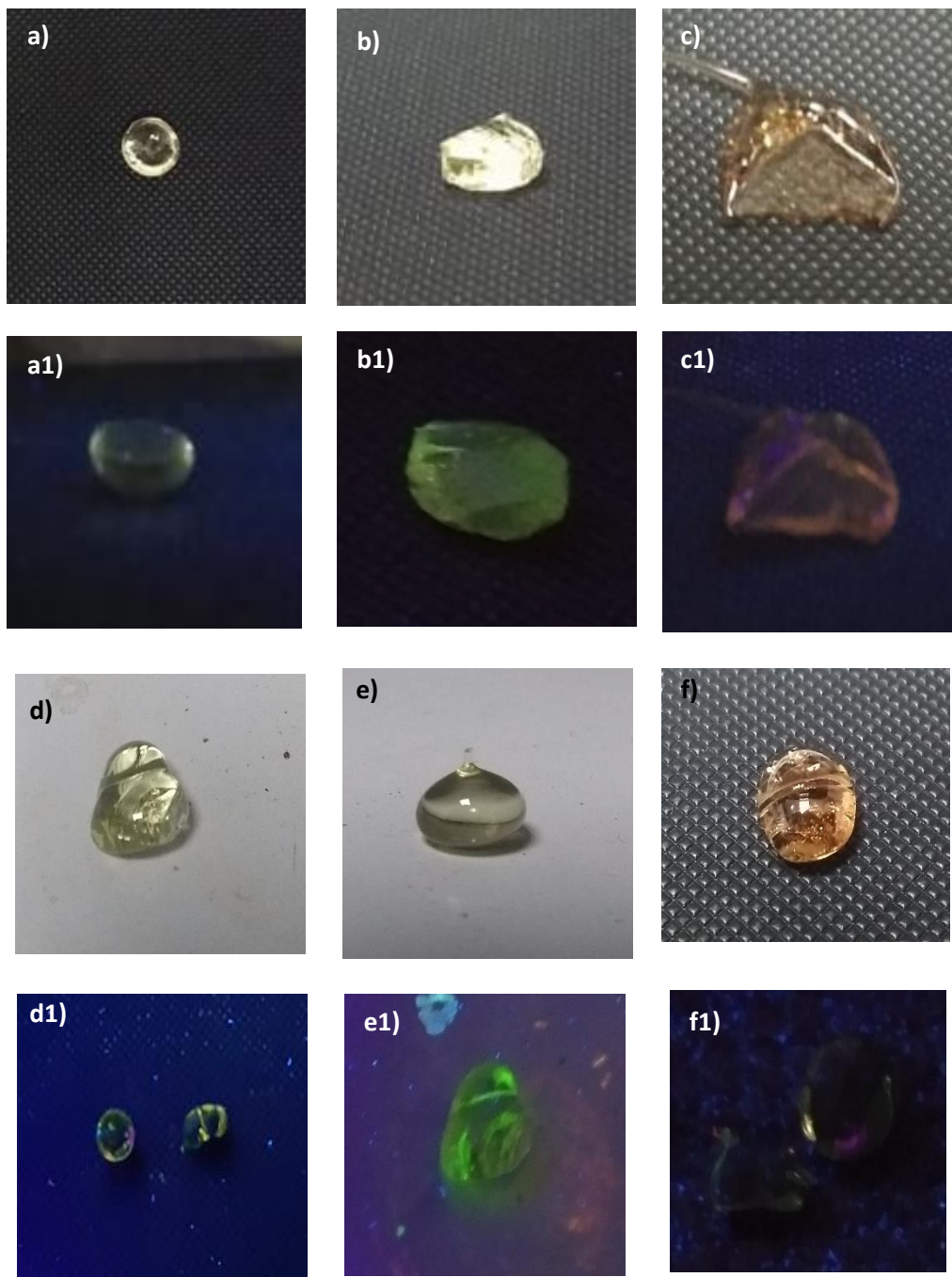


Figura 22. Vidrios formados: a) BBO:Ag, a1) BBOAg irradiado con luz UV, b) BBO:Tb, b1) BBO: Tb irradiado con luz UV, c) BBO:Mn, c1) BBO:Mn irradiado con luz UV, d)BBO:Mn,Ag, d1)BBO:Mn,Ag irradiado con luz UV, e)BBO:Ag,Tb, e1)BBO:Ag,Tb irradiado con luz UV, f)BBO:Mn,Tb y f1)BBO:Mn,Tb irradiado con luz UV

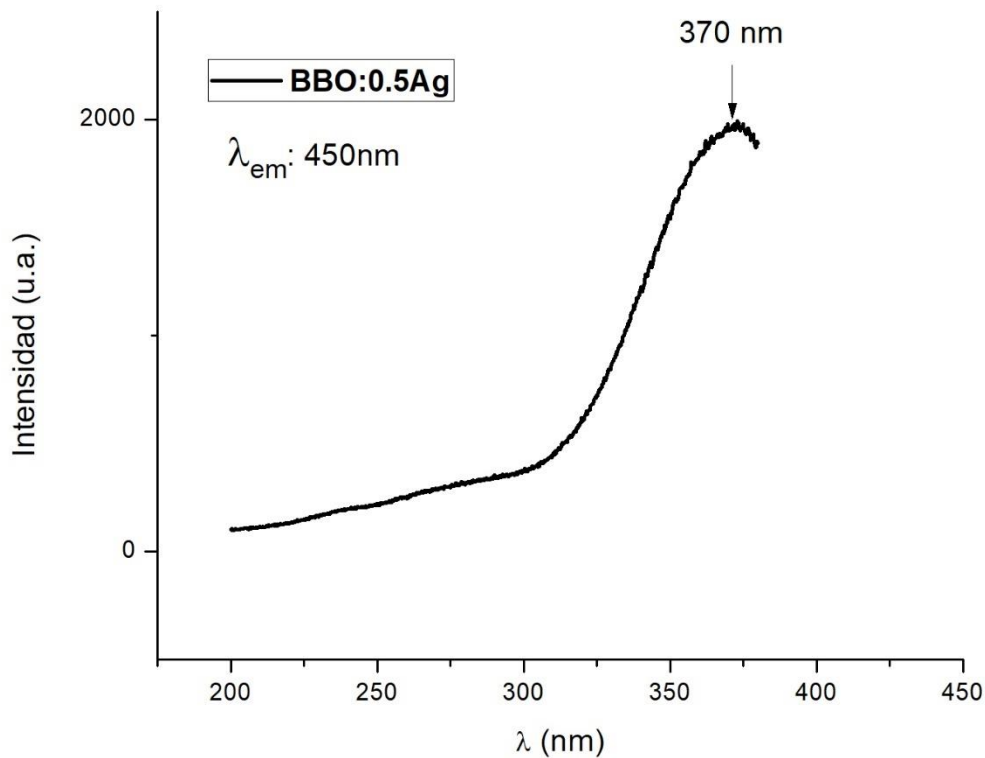
La propiedad luminiscente de los sistemas obtenidos será determinada a través de los espectros de excitación y emisión, los cuales se obtendrán con un equipo de espectroscopia luminiscente (marca Fluorolog). Para este proceso, no se necesita un tratamiento previo de la muestra. Su modo de funcionamiento está basado en la recolección de la señal por medio de una fibra óptica que dirige la luz hacia un conjunto de rejillas de difracción. Estas rejillas dispersan la luz para ser colectada por un arreglo CCD de detectores. La sensibilidad del espectrómetro es de 86 fotones/unidad y cuenta con una resolución desde 0.3 hasta 10 nm en FWHM dependiendo de la rejilla y del tamaño de la apertura de entrada.

## **8. RESULTADOS OBTENIDOS**

Debido a que la matriz utilizada es amorfa, no se realizaron caracterizaciones correspondientes a estructura o composición elemental de la muestra, ya que los resultados correspondientes a estas caracterizaciones no brindan información útil para el desarrollo del proyecto.

### **8.1. Propiedades fotoluminiscentes del vidrio BBO:Ag**

Los vidrios de BBO:Ag fueron caracterizados por espectroscopia luminiscente, obteniendo el espectro de excitación, mostrado en la figura 23, este espectro de excitación resultó dentro del rango 300-400 nm, donde la mayor excitación se obtiene a 370 nm, para una emisión en  $\lambda_{em}=450$  nm.



**Figura 23. Espectro de excitación (con  $\lambda_{em}$ : 450nm) de vidrios BBO:0.5Ag**

Se observa una banda ancha y de mayor intensidad, la cual está centrada a una longitud de onda de 370nm; esta se utilizó para obtener el espectro de emisión.

Se obtuvieron los espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios BBO:xAg [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], para una excitación de  $\lambda_{exc}=370$  nm, los cuales son mostrados en la figura 24, donde se observa la variación en la intensidad de emisión de los vidrios BBO dopados con xAg [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], conforme se aumenta la cantidad de Plata en el sistema, la intensidad luminosa también va incrementando, sin embargo, al incrementar la concentración hasta 1.5Ag, se observa un “apagamiento” o disminución de la luminiscencia, a este se le conoce como “efecto quenching”, ocasionado por saturación del ion dopante en el sistema [Juárez Batalla J. 2006], siendo la emisión de mayor intensidad de emisión, el sistema con 1.0Ag.

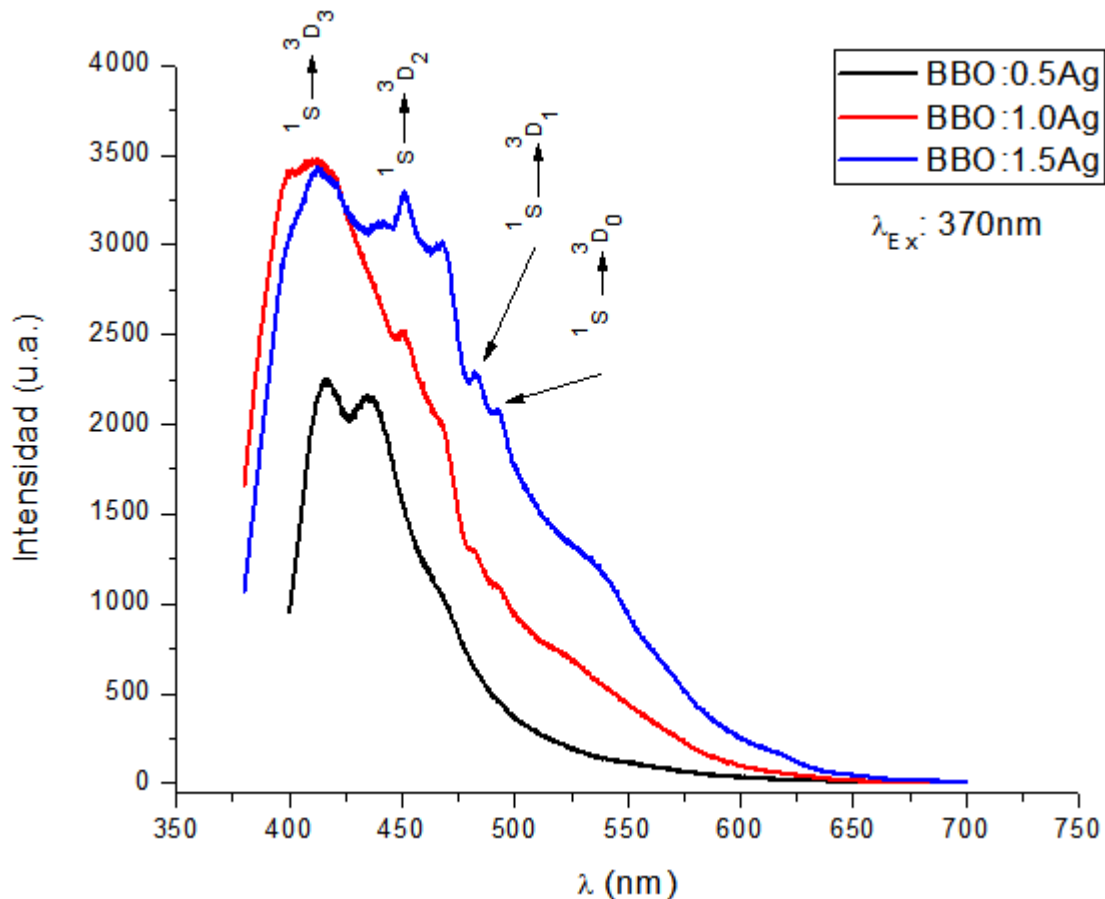
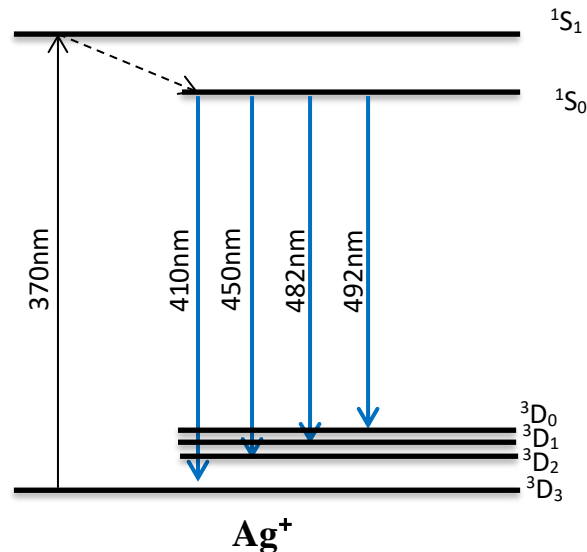


Figura 24. Espectro de emisión (con  $\lambda_{ex}$ : 370nm) de vidrios BBO:xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%]

En los espectros se perciben bandas asociadas a las transiciones que ocurren en los niveles d-d, el cual corresponde a una emisión en azul. Estas bandas son causadas debido a las transiciones del estado excitado  $^1S$ , hacia su estado fundamental  $^3D_J$  [ $J = 3, 2, 1$  y  $0$ , respectivamente], localizadas en 410 ( $^3D_3$ ), 450 ( $^3D_2$ ), 482 ( $^3D_1$ ) y 492 nm ( $^3D_0$ ); de los cuales, la banda ancha situada a 410 nm, es la más intensa, correspondiendo a una emisión en color azul, correspondiente a la transición  $^1S \rightarrow ^3D_3$  [Guo H. et al., 2010].

En la literatura la información acerca de las transiciones de excitación y emisión de este ion es muy reducida, por lo que solo se maneja como nivel excitado y niveles fundamentales; sin embargo, diversos autores mencionan que la luminiscencia de 400-450nm de  $Ag^+$ , puede ser inducida por pares de  $Ag^+-Ag^+$  o por transiciones  $^3D_{1-3} \rightarrow ^1S_0$  de iones aislados de  $Ag^+$  [Mattarelli M. et al., 2007; Antropova T.V. et al., 2018].

El material absorbe la energía de excitación (luz ultravioleta) a una longitud de onda de 370 nm, provocando que los electrones de valencia transiten a un nivel excitado  $^1S_1$ , teniendo relajaciones no-radioativas a los niveles  $^1S_0$ . A partir de este nivel energético, los electrones regresan a su estado fundamental  $^3D_1$ , dando lugar a emisiones en la región visible de color azul, este proceso se muestra en el diagrama de niveles de energía, en la figura 25.



**Figura 25. Diagrama de niveles de energía, mostrando la emisión y relajación de  $Ag^+$  en vidrios de borato de Bario, bajo una excitación de 370 nm**

Por último, la emisión global de los vidrios fue caracterizada por su diagrama de cromaticidad CIE con la intensidad de emisión en cada uno de los sistemas analizados, obteniendo el diagrama de la figura 26, donde cada punto marcado corresponde a una concentración diferente de  $Ag^+$ . En la tabla 2 se observan las coordenadas utilizadas para la obtención de cada punto en el diagrama de cromaticidad.

El punto “a” corresponde al sistema BBO:0.5Ag, su intensidad luminiscente es la menor de todas y su color de emisión es azul-violeta. En seguida se observa el punto “b”, correspondiente al sistema BBO:1.0Ag, en el cual, la intensidad luminosa es aumentada,

emitiendo color azul. Finalmente, el punto “c”, correspondiente al sistema BBO:1.5Ag, el cual muestra la mayor intensidad luminosa, emitiendo color azul.

Se observa que la emisión de luz varía en diferentes tonalidades de azul, conforme se aumenta la concentración de la  $Ag^+$  en los vidrios BBO, la emisión de luz va moviéndose hacia una emisión en blanco.

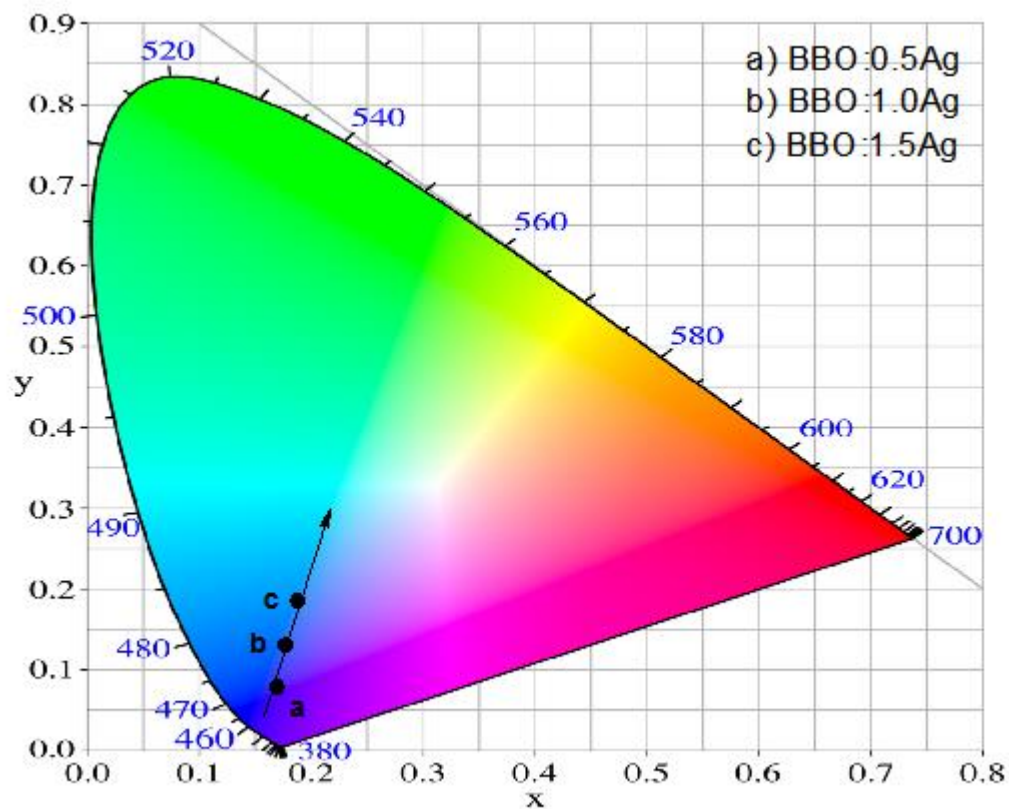


Figura 26. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBO:xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%]

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas, de acuerdo a la expresión (1), los resultados se muestran en la tabla 2 [Lou Z. & Hao J., 2004; Juárez Batalla J., et al., 2006]:

$$\% \text{ Pureza} = \frac{\sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100 \quad (1)$$

Dónde:

$(x_s, y_s)$ : coordenadas del sistema a medir

$(x_i, y_i)$ : coordenadas del CIE1931 standard ( $x_i=0.3101$ ,  $y_i=0.3162$ )

$(x_d, y_d)$ : coordenadas de la longitud de onda dominante

**Tabla 2. % de pureza en cada sistema de BBO:xAg [0.5, 1.0 y 1.5%]**

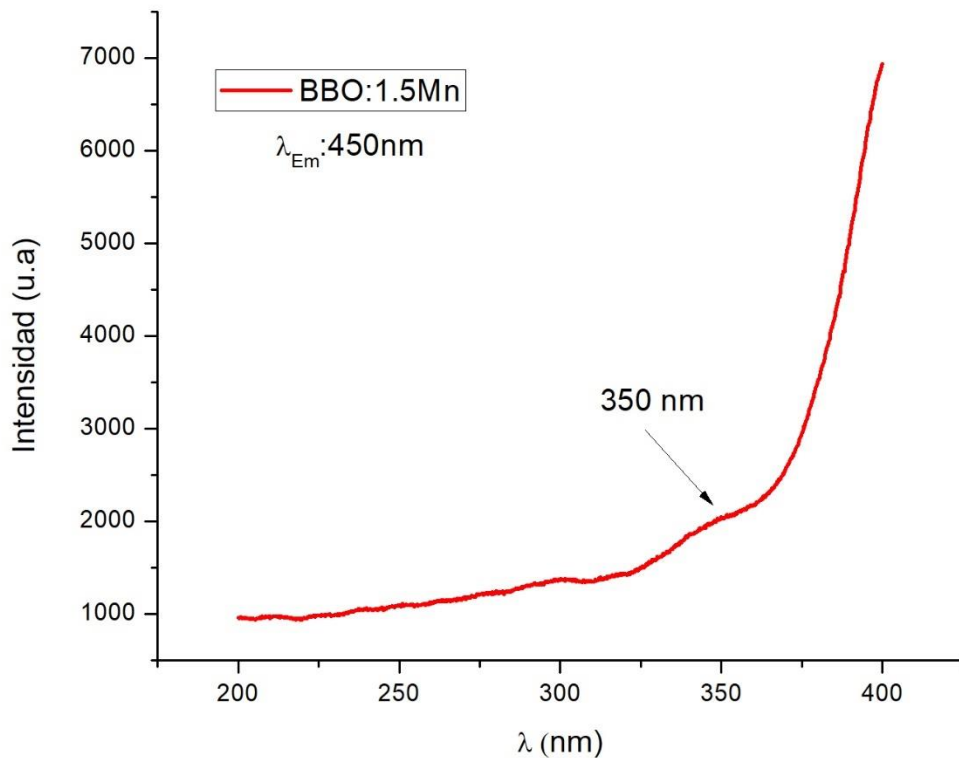
Sistema	$(x_s, y_s)$	$(x_d, y_d)$	$(x_i, y_i)$	%pureza
BBO:0.5Ag	(0.16455, 0.08045)	(0.13773, 0.03282)	(0.3101, 0.3162)	83.52
BBO:1.0Ag	(0.1721, 0.13208)	(0.07527, 0.18417)		85.42
BBO:1.5Ag	(0.18309, 0.18694)	(0.10385, 0.09234)		59.52

En la tabla 2 se observa que el sistema que contiene una mayor intensidad de emisión (BBO:1.0Ag), es el que emite luz de un color más puro, con 85.42% de pureza. Esto es comprobado debido a que tiene menor combinación de colores, tal como ocurre con el vidrio con mayor concentración de Plata. Sin embargo, el sistema con 1.5Ag, es el que menor pureza de emisión tiene, debido a que este se acerca más a los bordes de una emisión en blanco y porque su banda en el espectro de emisión es la más ancha, lo que indica que abarca más tonalidades en el espectro electromagnético.

## 8.2. Propiedades fotoluminiscentes del vidrio BBO:Mn

Los vidrios de BBO:Mn fueron caracterizados por espectroscopía luminiscente, obteniendo el espectro de excitación mostrado en la figura 27.





**Figura 27. Espectro de excitación (con  $\lambda_{em}$ : 450 nm) de vidrios BBO:1.5Mn**

El espectro de excitación resultó dentro del rango 200-370 nm, donde la mayor excitación se obtiene a 350 nm, para una emisión en  $\lambda_{em}=450$  nm.

Se observa una pequeña banda centrada a una longitud de onda de 350 nm, esta se relaciona con la transición hacia el estado excitado  $^4A_1$ ; tomando esta longitud de onda para obtener el espectro de emisión.

Se obtuvieron los espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios BBO:xMn [x= 0.5 y 1.5%], para una excitación de  $\lambda_{exc}=350$  nm, los cuales se muestran en la figura 28.

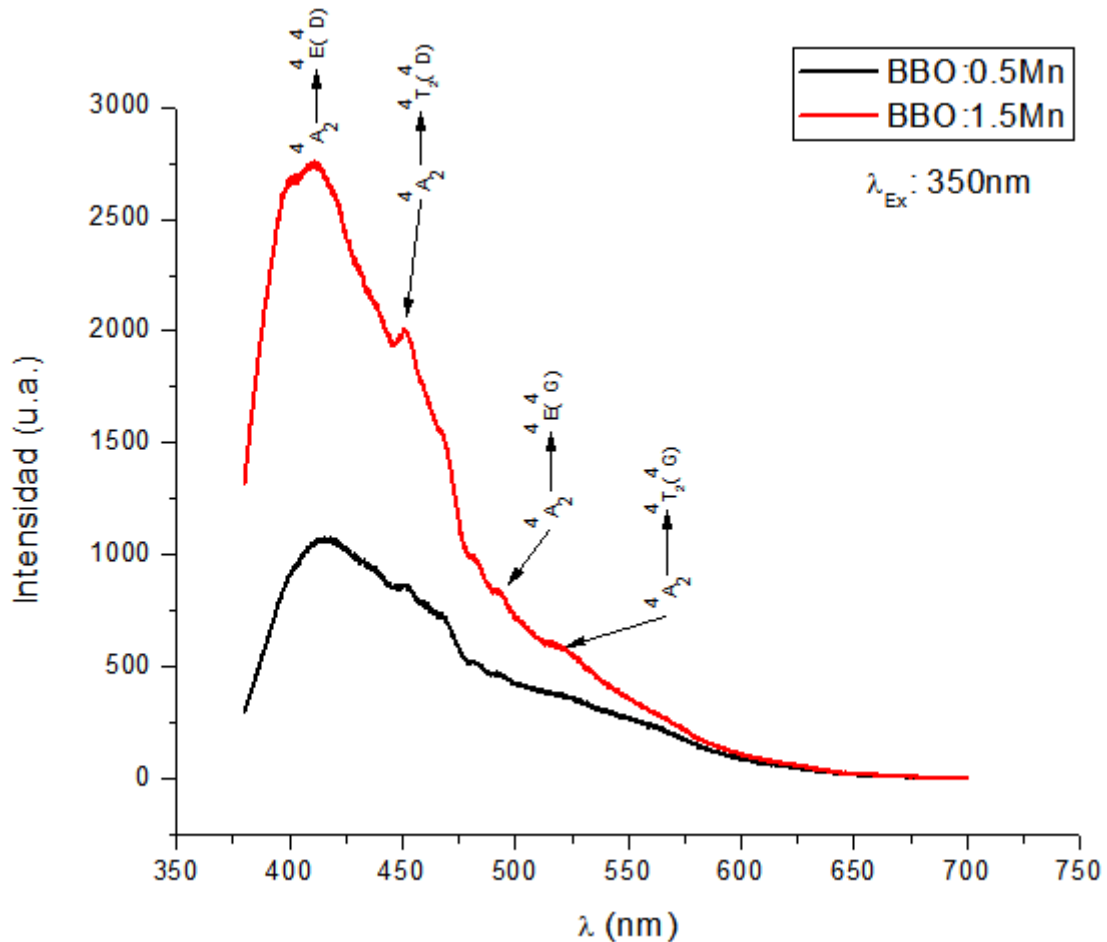


Figura 28. Espectro de emisión (con  $\lambda_{exc}$ : 350 nm) de vidrios BBO:xMn [x=0.5 y 1.5%]

Se observa que conforme se aumenta la cantidad de Manganeso en el sistema, la intensidad luminosa va incrementando también. En este caso, no hubo un “apagamiento” de la luminiscencia.

Las bandas de emisión están localizadas en 410, 450, 490 y 517 nm; originadas en el nivel energético excitado  $^4A_2$ ; regresando a su estado fundamental en los niveles energéticos:  $^4E(^4D)$ ,  $^4T_2(^4D)$ ,  $^4E(^4G)$  y  $^4T_2(^4G)$ , respectivamente; de los cuales, la banda situada a 410nm, es la más intensa y corresponde a una emisión en color azul; estos niveles excitados corresponden a los niveles reportados por Wang X.J. y col. en 2014 [Morales Ramírez A.J. et al., 2018; Wang X.J. et al. 2014].

El proceso de emisión es representado en la figura 29, donde se observa que el electrón tiene una excitación a 350 nm, transitando del estado fundamental al estado excitado  ${}^4A_1$ . Al ser inestable en este nivel energético, el electrón pierde energía en forma de calor, situándose en el nivel de energía más bajo de la banda de conducción ( ${}^4A_2$ ); a partir de este nivel, el electrón regresa a la banda de valencia.

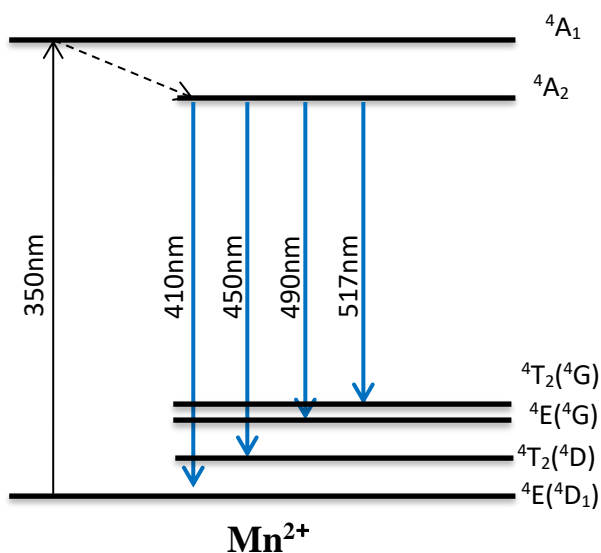


Figura 29. Diagrama de niveles de energía, mostrando la emisión y relajación del Mn en vidrios de borato de Bario, bajo una excitación de 350 nm

Por último, la emisión global de los vidrios fue caracterizada por su diagrama de cromaticidad, obteniendo el diagrama de la figura 30.

Cada punto marcado en la figura 30 corresponde a una concentración diferente de  $Mn^{2+}$ , así mismo, las coordenadas utilizadas para la obtención de los puntos en el diagrama de cromaticidad, se muestran en la tabla 3.

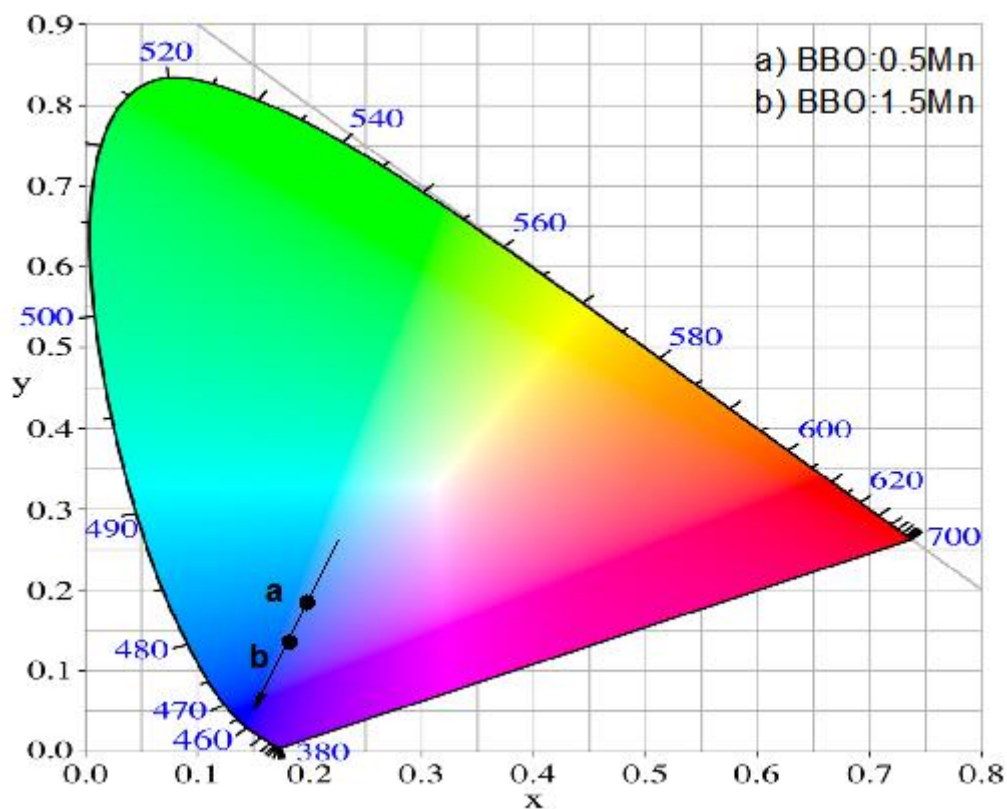


Figura 30. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBO:xMn [x=0.5 y 1.5%]

El punto “a” corresponde al sistema BBO:0.5Mn, su intensidad fotoluminiscente es la menor de todas, y su color de emisión es azul-violeta. En seguida se observa el punto “b”, correspondiente al sistema BBO:1.5Mn, en el cual, la intensidad luminosa es aumentada, emitiendo color azul.

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas, de acuerdo con la expresión (1) [Lou Z. & Hao J., 2004], los resultados se muestran en la tabla 3:

Tabla 3. % de pureza en cada sistema de BBO:xMn [x= 0.5 y 1.5%]

Sistema	( $x_s, y_s$ )	( $x_d, y_d$ )	( $x_i, y_i$ )	%pureza
BBO:0.5Mn	(0.19299, 0.18583)	(0.10549, 0.08725)	(0.3101,	57.08
BBO:1.5Mn	(0.17741, 0.13717)	(0.12161, 0.05495)	0.3162)	69.18

En la tabla 3 se observa que el sistema que contiene una mayor concentración de Manganeso, es el que emite luz de un color más puro, con 69.18% de pureza; esto puede ser comprobado, ya que es la emisión que más se acerca a los bordes del diagrama CIE, sin embargo, se puede considerar que el porcentaje de pureza es bajo debido a que la banda de emisión de este, es más ancha, abarcando un gran rango en las longitudes de onda.

### **8.3. Caracterizaciones del vidrio BBO:Tb y BBOC:Tb**

Debido a que el Terbio funciona como ion activador de la luminiscencia, se realizaron las siguientes caracterizaciones: fotoluminiscencia, Dilatometría, Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Tiempos de decaimiento.

Se muestran los resultados (caracterizaciones de fotoluminiscencia y dilatometría), de las comparaciones de vidrios de borato de Bario obtenidos por los precursores convencionales (ácido bórico e hidróxido de Bario, los cuales se han nombrado BBO a lo largo del desarrollo del trabajo), y con los obtenidos a partir de Boro vítreo y carbonato de Bario (los cuales se nombrarán a partir de ahora como BBOC).

#### **8.3.1 Propiedades fotoluminiscentes del vidrio BBO:Tb**

Los vidrios de BBO:Tb fueron caracterizados por espectroscopía luminiscente, obteniendo el espectro de emisión y excitación mostrado en la figura 31.

El espectro de excitación resultó dentro del rango 200-400 nm, donde la mayor excitación se obtiene a 375 nm, para una emisión en  $\lambda_{em}=545$  nm.

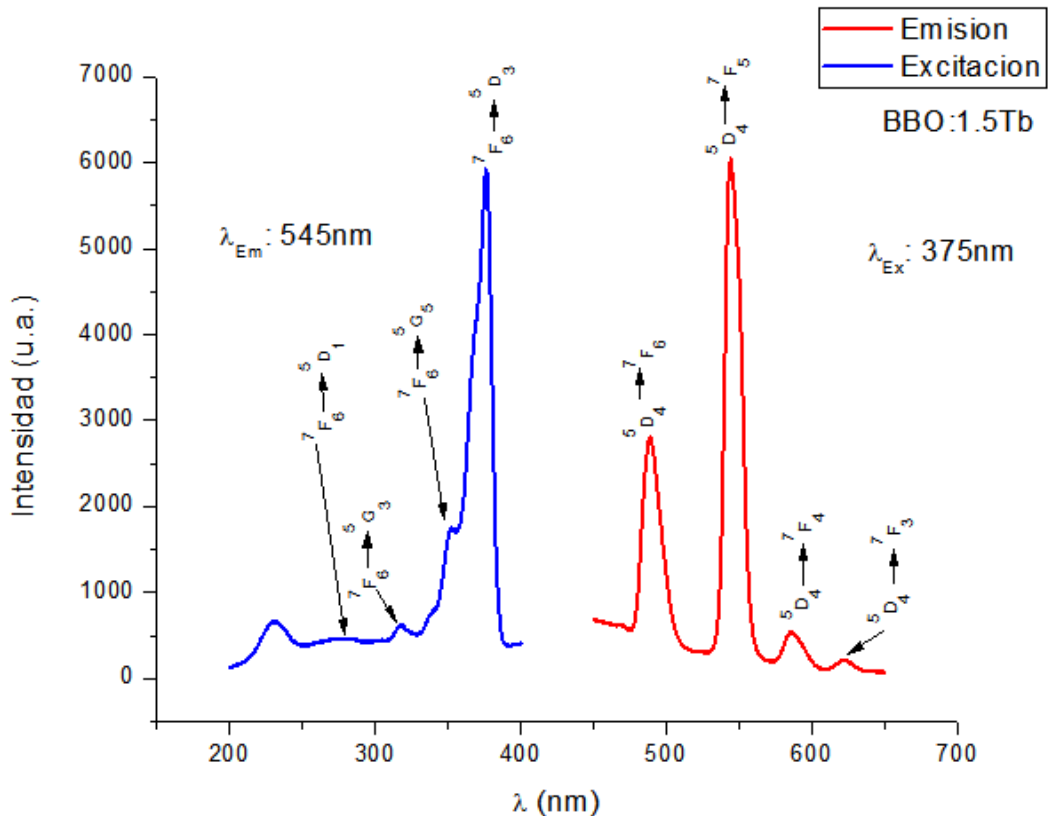


Figura 31. Espectro de emisión (con  $\lambda_{exc}$ : 375nm) y excitación (con  $\lambda_{em}$ : 545nm) de vidrios BBO:1.5Tb

Se observan bandas centradas a una longitud de onda de 261, 334, 352 y 375 nm, estas se relacionan con la transición del estado fundamental  $^7F_6$ , a los niveles energéticos excitados  $^5D_1$ ,  $^5G_3$ ,  $^5G_5$  y  $^5D_3$ , respectivamente; estos niveles excitados corresponden a los niveles reportados por Carnali W.T.y col. en 1968 [Carnali, W. T. et al., 1968; Medina Velázquez D.Y., 2013]. Con base en el espectro de excitación, se utilizó una longitud de onda de 375 nm para obtener el espectro de emisión, debido a que fue la de mayor intensidad.

Se obtuvieron los espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios BBO:xTb [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], para una excitación de  $\lambda_{exc}=375$  nm, los cuales son mostrados en la figura 32, donde se observa que al aumentar la cantidad de Terbio en el sistema, la intensidad de emisión va incrementando. En este caso, no hubo un “apagamiento” de la luminiscencia, por lo que el vidrio con 1.5Tb, es el que tiene una mayor intensidad lumínica.

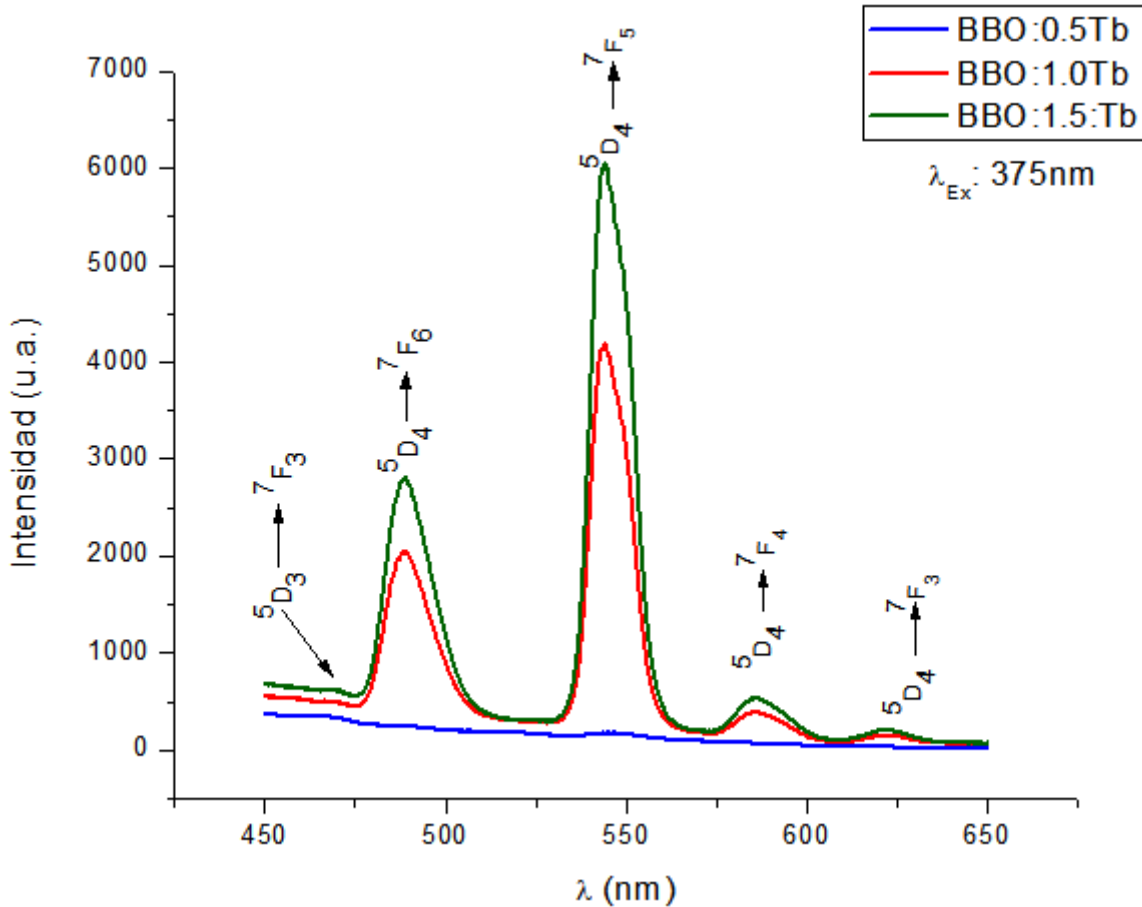


Figura 32. Espectro de emisión (con  $\lambda_{exc}$ : 375 nm) de vidrios BBO:xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%]

En los espectros se perciben bandas asociadas a las transiciones que ocurren en los niveles 4f de los niveles  $^5D_3$ , el cual corresponde a una emisión en azul; y  $^5D_4$ , correspondientes a una emisión en verde. Estas bandas están localizadas en 467 nm, (correspondiente a la transición  $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ ), 488, 545, 585 y 621nm (correspondientes a las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  [j=6, 5, 4, 3; respectivamente]; de los cuales, la banda situada a 545nm, es la más intensa y corresponde a una emisión en color verde.

Todas estas emisiones son originadas en el nivel  $^5D_2$  de la banda de conducción, teniendo relajaciones no-radioactivas a los niveles  $^5D_3$  y posteriormente al  $^5D_4$ , dando lugar a emisiones en la región visible de color azul y verde, respectivamente, este proceso se observa en el diagrama de niveles de energía, en la figura 33.

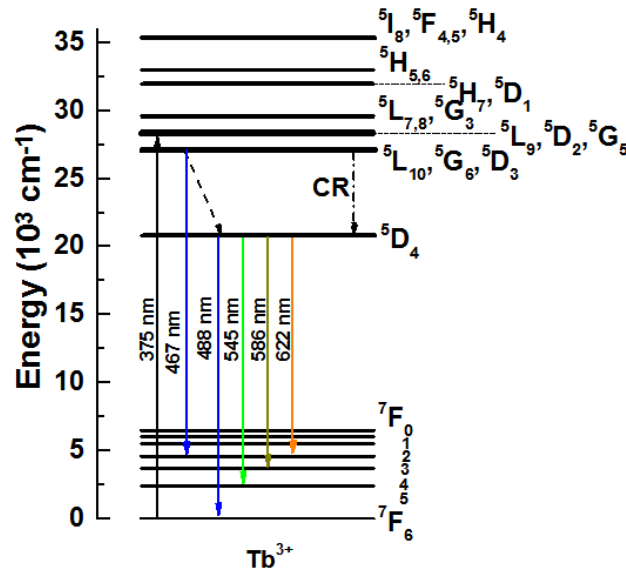


Figura 33. Diagrama de niveles de energía, mostrando la emisión y relajación del Tb<sup>3+</sup> en vidrios BBO, bajo una excitación de 375 nm

Este diagrama de niveles de energía fue determinado a partir del espectro de emisión y excitación mostrado en la figura 33. En la literatura se ha reportado que a bajas concentraciones de Tb<sup>3+</sup>, las transiciones en los niveles <sup>5</sup>D<sub>3</sub> se ven favorecidas, sin embargo, al incrementar la concentración de este ion, las transiciones en los niveles <sup>5</sup>D<sub>3</sub>, funcionan como promotoras de la luminiscencia, transmitiendo su energía a los iones vecinos en su estado fundamental, a su vez, debido a las vibraciones de la matriz amorfa, los electrones en estos niveles energéticos, pierden energía, por lo que las transiciones en los niveles <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, se ven incrementadas [Medina Velázquez D.Y., 2013].

Para una excitación de 375nm, los vidrios de BBO:xTb [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], tuvieron un tiempo de decaimiento de 2.31, 2.27 y 2.35ms, respectivamente, los tiempos obtenidos son mostrados en la tabla 4. Es importante resaltar que dichos resultados fueron obtenidos de acuerdo, a la expresión (2) [Morales Ramírez A.J. et al., 2018]:

$$I(t) = I_0 \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \gamma S \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{3/5} \right] \quad (2)$$



Donde:

$I(t)$ : intensidad en función del tiempo transcurrido después de la excitación

$t$ : tiempo después de la excitación

$I_0$ : intensidad a  $t=0$

$\tau_0$ : tiempo de decaimiento

$\gamma$ : transferencia de energía

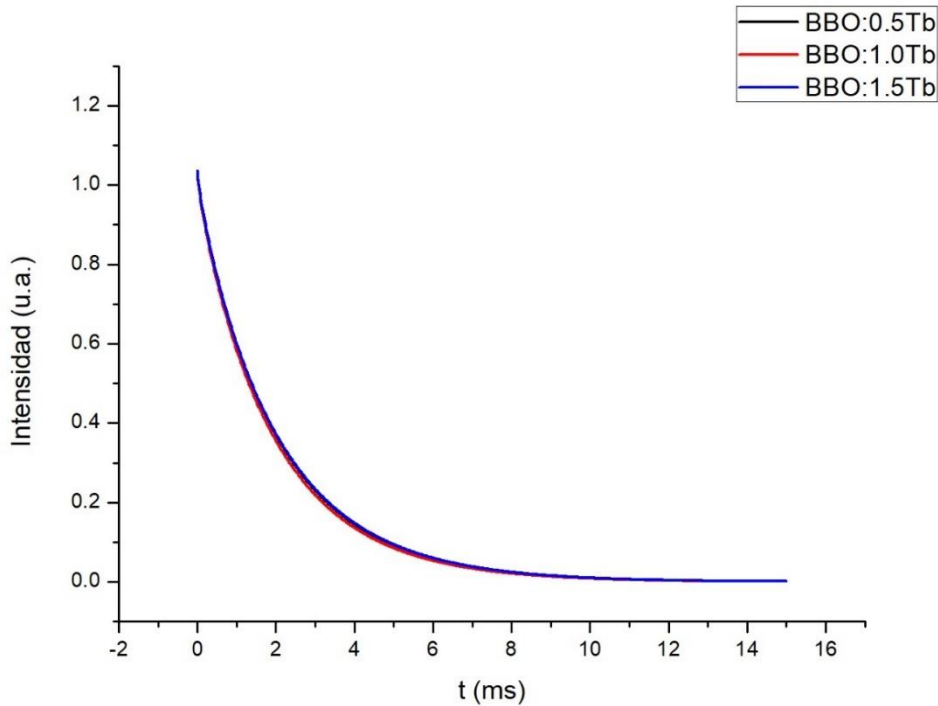
$S$ : parámetro de interacción multipolar [ $S=6$ ]

**Tabla 4. Valores de tiempo de decaimiento de la muestra BBO:xTb [x= 0.5, 1.0 y 1.5%]**

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de decaimiento [ms]</b>	<b>Parámetro de interacción</b>
<b>BBO:0.5Tb</b>	2.31194 $\pm$ 0.00555	S=6
<b>BBO:1.0Tb</b>	2.27552 $\pm$ 0.00397	
<b>BBO:1.5Tb</b>	2.3505 $\pm$ 0.00426	

En la tabla 4 se observa que el vidrio con 1.5% Tb, tiene un mayor tiempo de decaimiento, es decir, que está más tiempo emitiendo luz cuando la fuente de excitación ha sido retirada. Los perfiles de decaimiento (mostrados en la figura 34), de las emisiones de  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  tienen valores de tiempo de vida que van desde 2.35 (vidrio con 1.5%  $Tb^{3+}$ ) a 2.27ms (vidrio con 1.0%  $Tb^{3+}$ ), a su vez, se observa que en las transiciones  ${}^5D_4$ , hay un aumento de tiempo de decaimiento, conforme la concentración del  $Tb^{3+}$  aumenta [Juárez Batalla J. et al., 2006].

Diversos autores tales como Barbosa-García O. y Lupei V. mencionan la importancia de los tiempos de decaimiento largos o cortos. A tiempos cortos, existe una interacción de corto alcance entre los iones dopantes, por lo tanto, la transferencia de energía se realiza con mayor facilidad. Por otra parte, se indica que a tiempos largo, la mayoría de los iones dopantes actúan como aceptores, por lo que no se lleva a cabo transferencia de energía [Lupei V., et al., 1989; Barbosa García O., et al., 2000].



**Figura 34. Curva de tiempo de decaimiento en los vidrios BBO:xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%]**

Así mismo, dependiendo la aplicación que se requiera, será el tiempo de decaimiento óptimo. Por ejemplo, en la literatura existen muchas aplicaciones médicas y desarrollo de láseres los cuales requieren de tiempos de decaimiento altos debido a la necesidad de que duren más tiempo emitiendo luz [Shamshad L. et al., 2018; Juárez Batalla J., et al., 2016; Guidelli E.J., et al., 2016]. Sin embargo si la aplicación es para dispositivos electrónicos como pantallas de celulares y televisiones, se requiere un tiempo de decaimiento corto [Kapon E., et al., 1992].

Por último, la emisión global de los vidrios, fueron caracterizados por su diagrama de cromaticidad CIE, con la intensidad de emisión en cada uno de los sistemas analizados, obteniendo el diagrama de la figura 35.

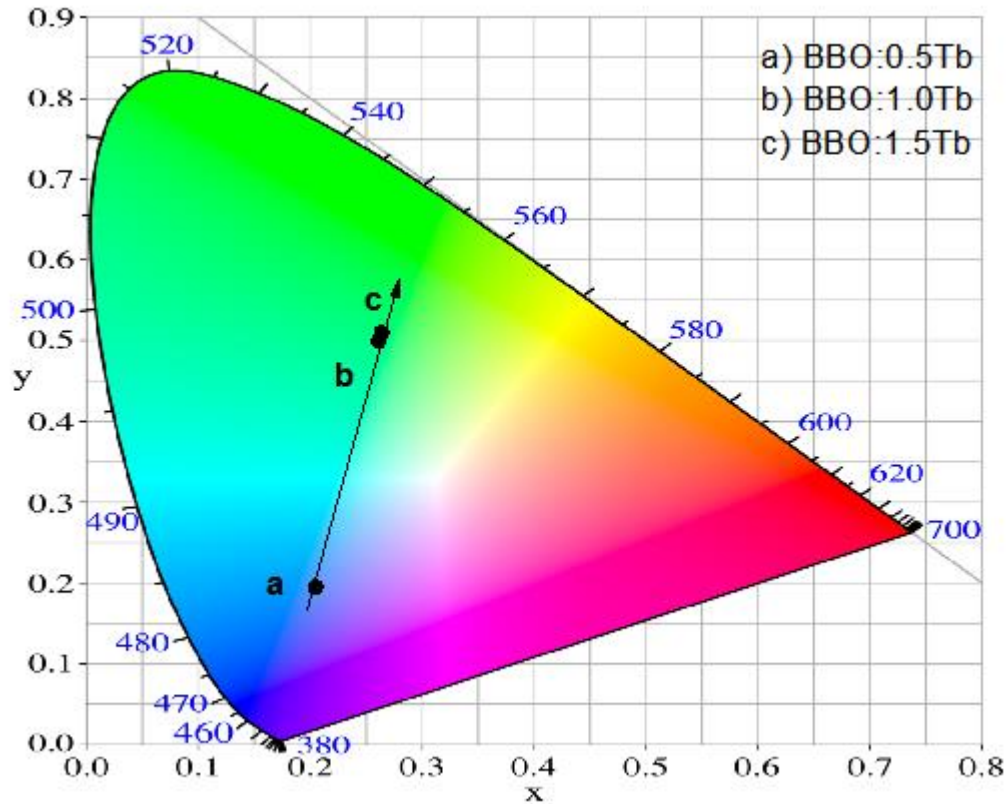


Figura 35. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBO:xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%]

Cada punto marcado en la figura 33 corresponde a una concentración diferente de  $Tb^{3+}$ . Las coordenadas de cada sistema son mostradas en la tabla 5.

El punto “a” corresponde al sistema BBO:0.5Tb, su intensidad fotoluminiscente es la menor de todas y su color de emisión es azul-violeta, tal como está indicado en el espectro de emisión. En seguida se observa el punto “b”, correspondiente al sistema BBO:1.0Tb, en el cual la emisión de luz cambia a una tonalidad en verde, corroborado por el espectro de emisión, siendo la banda más intensa en una longitud de onda de 545nm. Finalmente, el punto “c”, correspondiente al sistema BBO:1.5Tb muestra una emisión en verde, sin embargo, esta es de mayor intensidad.

Se puede observar que la emisión de luz varía de un color azul a un color verde, conforme se aumenta la concentración del  $Tb^{3+}$  en los vidrios BBO.

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas de acuerdo a la expresión (1) [Lou Z. & Hao J., 2004], los resultados se muestran en la tabla 5:

**Tabla 5. % de pureza en cada sistema de BBO: xTb [x=0.5,1.0 y 1.5%].**

Sistema	( $x_s, y_s$ )	( $x_d, y_d$ )	( $x_i, y_i$ )	%pureza
BBO:0.5Tb	(0.20027, 0.196399)	(0.10733, 0.07987)	(0.3101, 0.3162)	52.19
BBO:1.0Tb	(0.256071, 0.256071)	(0.16099, 0.80232)		37.82
BBO:1.5Tb	(0.258707, 0.258707)	(0.20733, 0.77)		39.68

En la tabla 5 se observa que el sistema que contiene una menor concentración de Terbio, es el que emite luz de un color verde más puro, con 52.19% de pureza; esto puede ser comprobado, ya que es la emisión que más se acerca a los bordes del diagrama CIE, sin embargo, la pureza de los sistemas restantes, es baja, debido a que el espectro de emisión es un poco ancho, lo que indica que es una combinación con el blanco.

### 8.3.2 Microscopía de calefacción del vidrio BBO:Tb

Se realizó microscopía de calefacción, esta técnica permite seguir la evolución de la muestra en función de la temperatura, registrando el área de la muestra, ancho, alto, así como su factor de forma.

En la figura 36 se registran las temperaturas características utilizadas en la microscopia de calefacción para los diversos sistemas sintetizados; estas formas son: forma inicial de la muestra, inicio de contracción, máxima contracción, reblandecimiento, media bola y fluencia [Coloranda S.L., 2014].

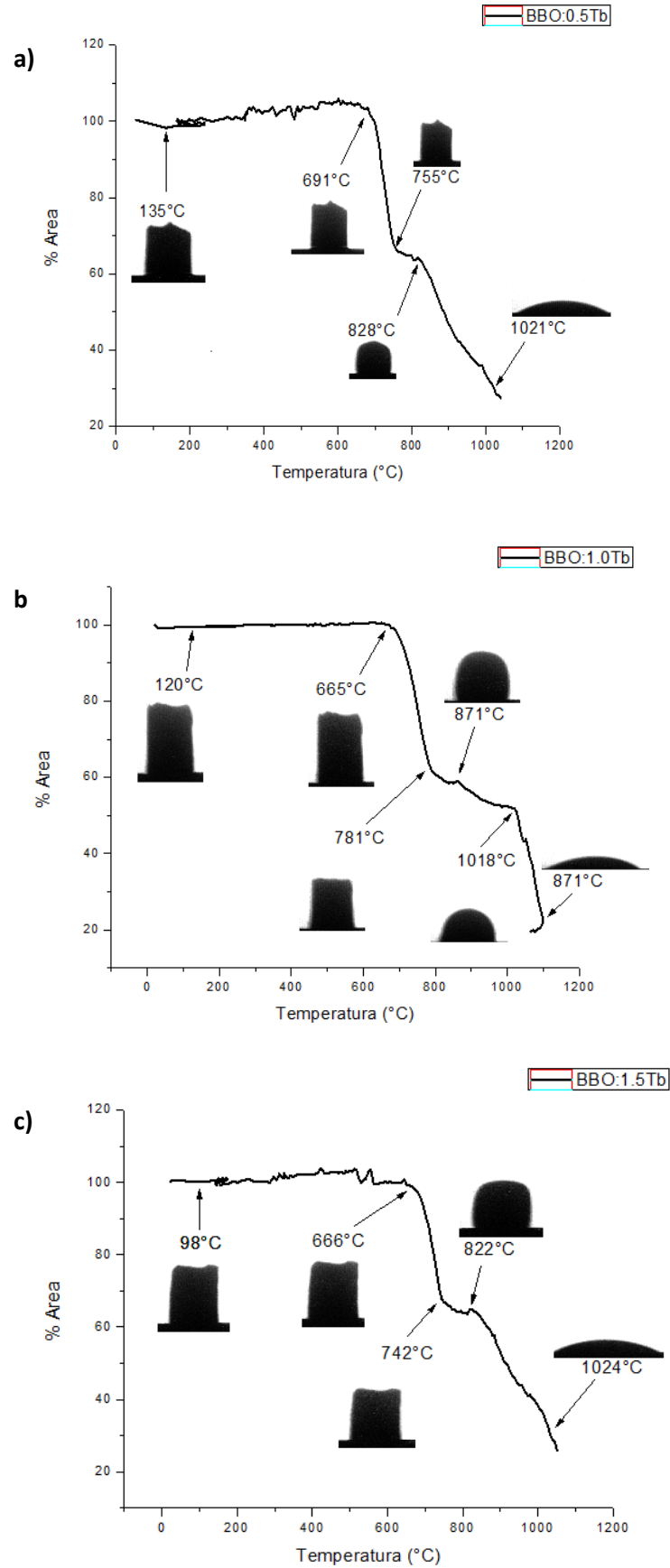


Figura 36. Variación de la forma y área del vidrio en función de la temperatura de los vidrios BBO a) BBO:0.5Tb, b) BBO:1.0Tb y c) BBO:1.5Tb

La primera etapa de la microscopía de calefacción es la forma inicial de la probeta, la cual es cuadrada, esta se encuentra a una cierta temperatura, siendo estas de 135, 120 y 98°C.

Posteriormente se observa un inicio de contracción, lo cual indica que el material comienza a perder ligeramente altura y área, estas temperaturas son: 691°C (vidrio BBO:0.5Tb), 665°C (vidrio BBO:1.0Tb) y 666°C (vidrio BBO:1.5Tb); seguido, se muestra la máxima contracción que puede tener la probeta antes de cambiar de forma, conservando aun el 67, 62 y 67%, para una temperatura de 755, 781 y 742°C, respectivamente.

En un ligero incremento de temperatura, se observa un cambio de forma en la probeta analizada, a una esfera, lo cual indica el momento en que el material comienza a reblandecer, estas temperaturas son 828, 871 y 822°C, para los vidrios con 0.5, 1.0 y 1.5Tb, respectivamente.

La última fase que tiene la probeta antes de fundirse, es llegar a su punto de fluencia, en este punto el área del material se reduce significativamente, contando solo con un 29% del material, estas temperaturas de fluencia son 1021, 1100 y 1024°C, respectivamente.

Es importante resaltar que las temperaturas de cada uno de los virios sintetizados, al cambiar la forma característica, no varía en gran manera, por lo que se puede concluir que, el cambio de forma en los vidrios no se ve afectada a bajas concentraciones de dopantes.

### **8.3.3 Dilatometría del vidrio BBO:Tb**

Se realizó un análisis de temperatura por dilatometría, esta técnica indica los cambios en la dimensión de los sólidos con un cambio de temperatura, indicando la temperatura de reblandecimiento y la temperatura de fusión, así como los coeficientes de dilatación.

Estas curvas obtenidas por dilatometría se muestran en la figura 37.

Las curvas mostradas, indican los puntos de cristalización vítrea ( $T_g$ ), y la temperatura de reblandecimiento ( $T_d$ ). La primera es la temperatura de transición del vidrio donde pasa de ser un sólido duro y rígido, a uno blando y deformable; mientras que la segunda se refiere a la temperatura donde el material comienza a deformarse de manera visible [Seymour R.B., 2002].

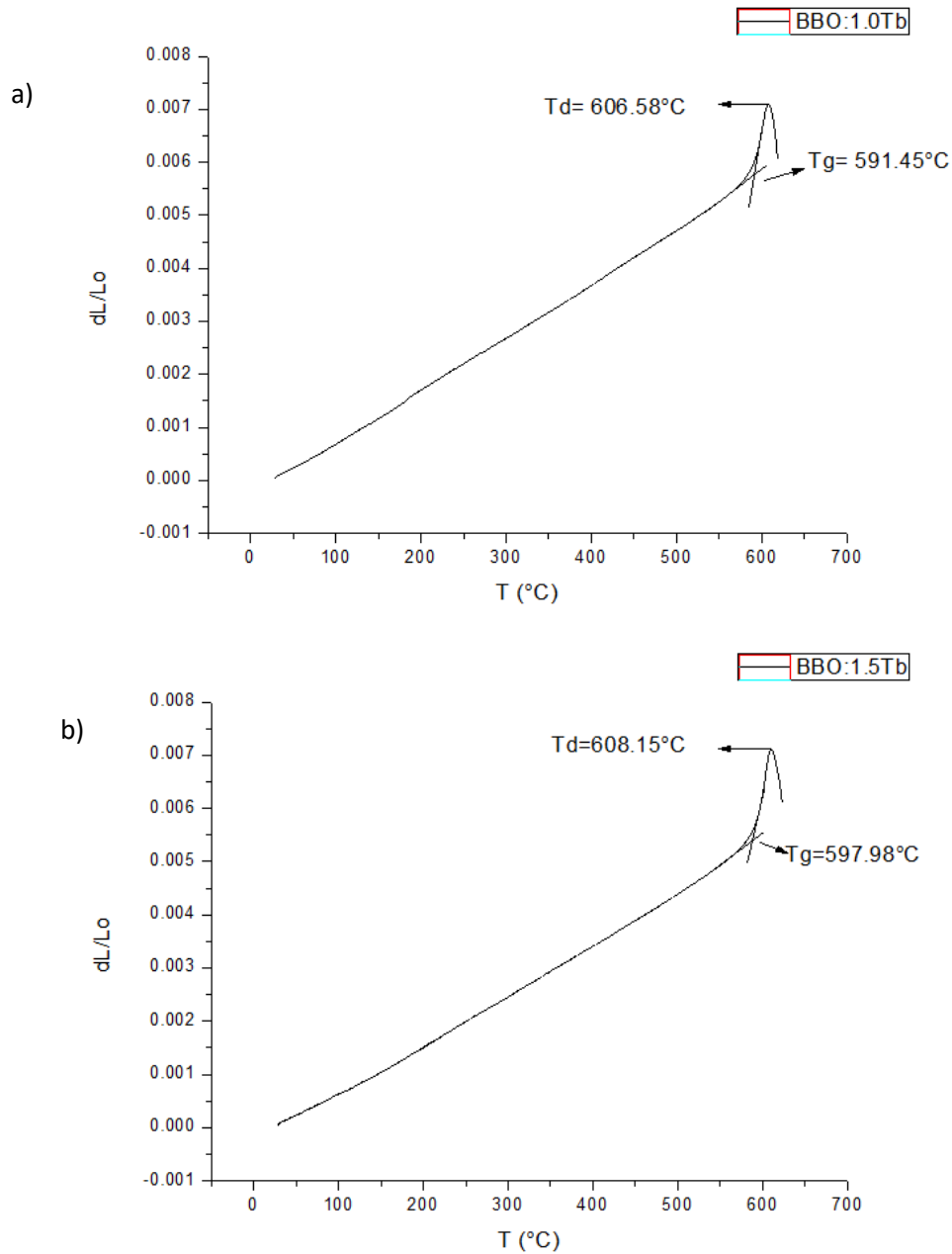


Figura 37. Dilatometría de  $dL/Lo$  vs  $T$  a) BBO:1.0Tb; b) BBO:1.5Tb; indicando las temperaturas de cristalización vítrea y de reblandecimiento.

Las dilatometrías indican temperaturas de cristalización vítrea ( $T_g$ ) y de reblandecimiento ( $T_d$ ), muy similares para ambos vidrios analizados. El vidrio BBO:1.0Tb tuvo una  $T_g$  de  $591.45^\circ\text{C}$  y una  $T_d$  de  $606.58^\circ\text{C}$ ; mientras que para el vidrio BBO:1.5Tb, se obtuvieron unas  $T_g$  y  $T_d$ , de  $597.98$  y  $608.12^\circ\text{C}$ , respectivamente; lo que indica que los iones dopantes

no influyen en la cristalización y reblandecimiento del vidrio formado; dichas temperaturas son características del vidrio de borato de Bario [Marzouk M.A., et al., 2016].

Con la curva de la dilatometría, se determinaron los coeficientes de expansión térmica ( $\alpha$ ) de los vidrios BBO:1.0Tb y BBO:1.5Tb, los cuales son mostrados en la tabla 6.

Tabla 6. Coeficientes de expansión térmica para los virios BBO1.0Tb y BBO:1.5Tb.

	<b>Tg</b> [°C]	<b>Td</b> [°C]	<b><math>\alpha</math></b> [°C] : [1/K]
<b>BBOC:1.0Tb</b>	591.45	606.58	332-350 : $9.847 \times 10^{-6}$ 332-400 : $9.955 \times 10^{-6}$ 332-450 : $10.277 \times 10^{-6}$
<b>BBOC:1.5Tb</b>	597.98	608.15	332-400 : $9.578 \times 10^{-6}$ 332-450 : $9.59 \times 10^{-6}$ 332-470 : $9.595 \times 10^{-6}$

Al incrementar el intervalo de temperatura, los coeficientes de expansión térmica también incrementan, esto es debido a que las vibraciones de las moléculas aumentan, al hacerlo, la distancia entre ellas comienza a ser más grande, produciendo la dilatación del vidrio.

### 8.3.4 Análisis térmico diferencial (ATD) de los vidrios BBO:Tb

Esta técnica de caracterización determina la variación en peso de la muestra con cambios graduales de temperatura, mostrando los cambios endotérmicos o exotérmicos; estos resultados se muestran en la figura 38.



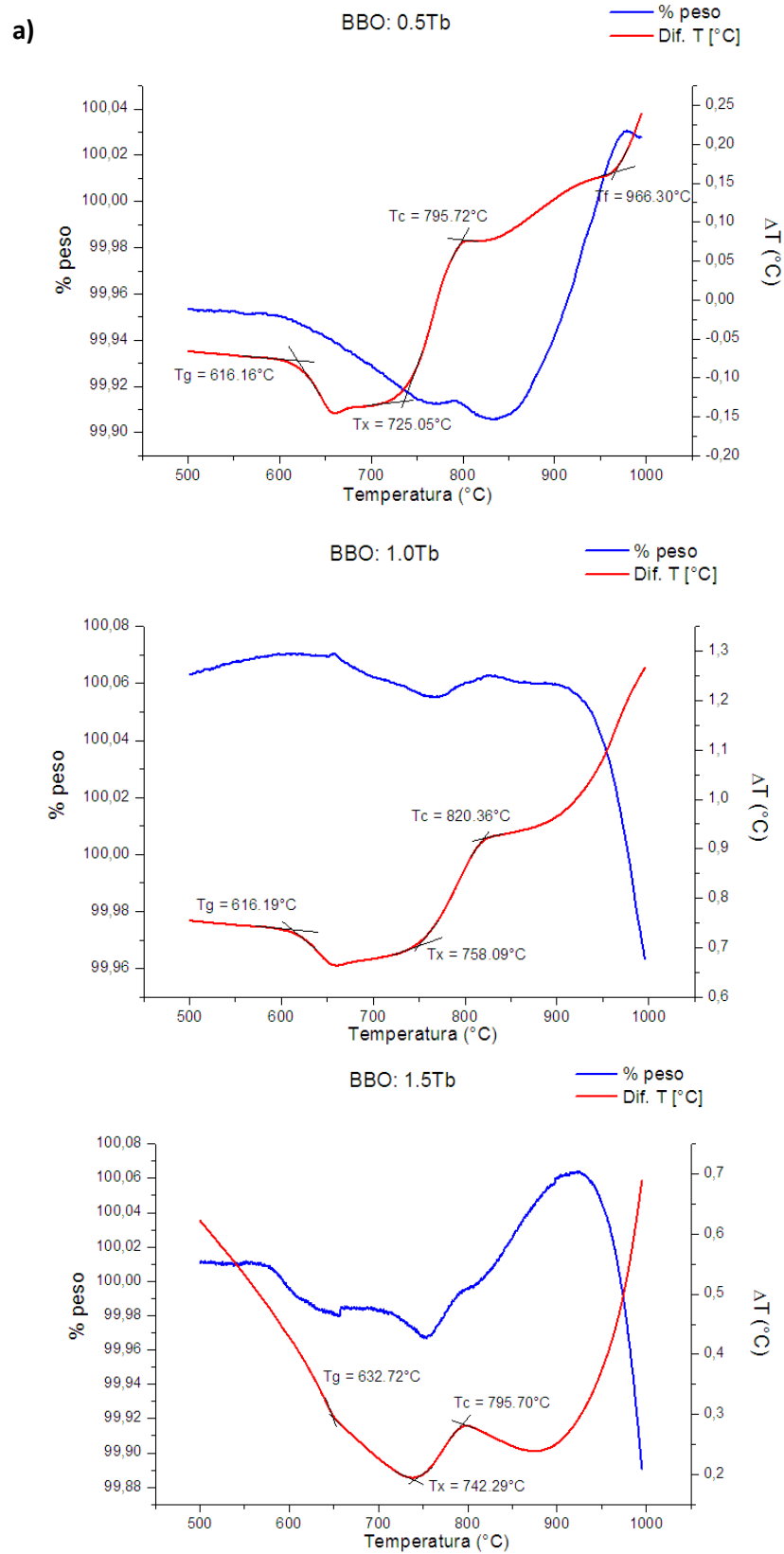


Figura 38. (ATD) Análisis térmico diferencial del vidrio BBO:xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5 %]. a) BBO:0.5Tb, b) BBO:1.0Tb, c) BBO:1.5Tb

Se obtuvieron los diagramas ATD de vidrios BBO:xTb [ $x = 0.5, 1.0$  y  $1.5\%$ ]. En los tres casos se observan dos bandas correspondientes a procesos exotérmicos, los cuales resultan en las temperaturas de cristalización vítrea ( $T_g$ ) y cristalización ( $T_c$ ), en esta última, las moléculas tienen un reacomodamiento, por lo que, al realizar un tratamiento térmico a esta temperatura, el material será cristalino. Las temperaturas  $T_g$  y  $T_c$ , resultan a  $616$  y  $795^\circ\text{C}$  (para el vidrio BBO:0.5Tb);  $616$  y  $820^\circ\text{C}$  (para el vidrio BBO:1.0Tb);  $632$  y  $795^\circ\text{C}$  (para el vidrio BBO:1.5Tb), respectivamente.

Entre estas dos bandas exotérmicas, se encuentra una banda correspondiente a un proceso endotérmico, la cual resulta en una temperatura de semi cristalización ( $T_x$ ); la cual indica la temperatura a la que el vidrio comenzará a cristalizar durante el tratamiento térmico; dicha semi cristalización se obtiene a  $725, 758$  y  $742^\circ\text{C}$ , para los sistemas BBO:0.5Tb, BBO:1.0Tb y BBO:1.5Tb, respectivamente.

Hay una variación en los  $T_g$  de las técnicas de ATD y dilatometría, esto es debido a que son técnicas diferentes y se han realizado en diferente atmósfera.

### **8.3.5 Propiedades fotoluminiscentes del vidrio BBOC:Tb**

Los vidrios de BBOC:Tb fueron caracterizados por espectroscopía luminiscente, obteniendo el espectro de emisión y excitación mostrado en la figura 39.

El espectro de excitación resultó dentro del rango  $200\text{-}400\text{nm}$ , donde la mayor excitación se obtiene a  $375\text{nm}$ , para una emisión en  $\lambda_{em}=545\text{nm}$ . Esta longitud de onda de excitación y emisión son las mismas que se obtuvieron en los vidrios obtenidos con los precursores: ácido bórico e hidróxido de Bario, debido a que es la longitud de emisión característica del ion Terbio.

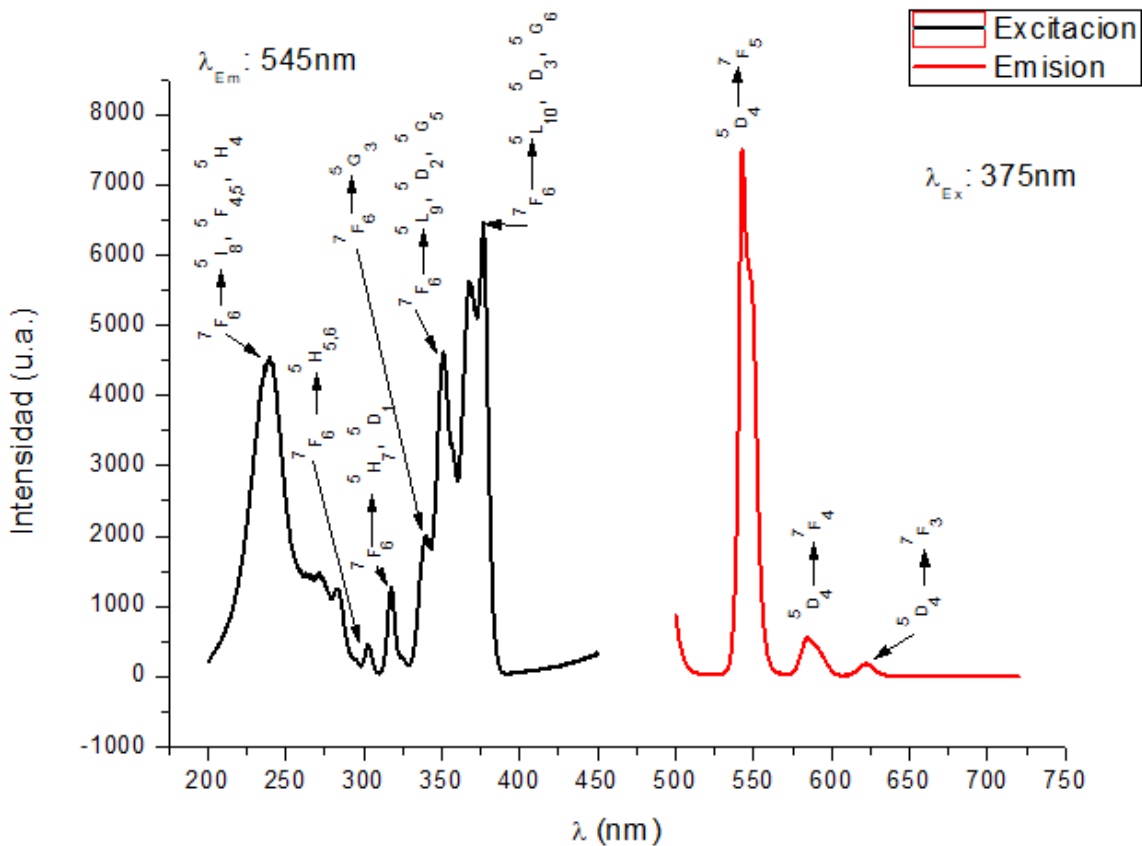


Figura 39. Espectro de emisión (con  $\lambda_{exc}$ : 375nm) y excitación (con  $\lambda_{em}$ : 545nm) de vidrios BBOC:Tb

Se observan bandas centradas a una longitud de onda de 239, 302, 318, 337, 351 y 375 nm, estas se relacionan con la transición del estado fundamental  $^7F_6$ , a los niveles energéticos excitados  $^5H_4$ ,  $^5H_5$ ,  $^5D_1$ ,  $^5G_3$ ,  $^5D_2$  y  $^5D_3$ , respectivamente; estos niveles excitados corresponden a los niveles reportados por Carnali W.T.y col. en 1968 [Carnali, W. T. et al., 1968; Medina Velázquez D.Y., 2013]. Con base en el espectro de excitación, se utilizó una longitud de onda de 375nm para obtener el espectro de emisión, debido a que fue la de mayor intensidad.

Se obtuvieron los espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios BBOC:xTb [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], para una excitación de  $\lambda_{exc}$ =375nm, esto puede ser observado en la figura 40, donde se observa que al aumentar la cantidad de Terbio en el sistema, la intensidad de

emisión va incrementando. En este caso, no hubo un “apagamiento” de la luminiscencia, por lo que el vidrio con 1.5Tb, es el que tiene una mayor intensidad lumínica. Es importante resaltar que en los vidrios BBOC, se obtuvieron picos de emisión más delegados que los mostrados en los vidrios BBO (figura 32); esto indica que la luz emitida es de un verde más puro, lo cual se demostrará posteriormente en el diagrama de cromaticidad CIE.

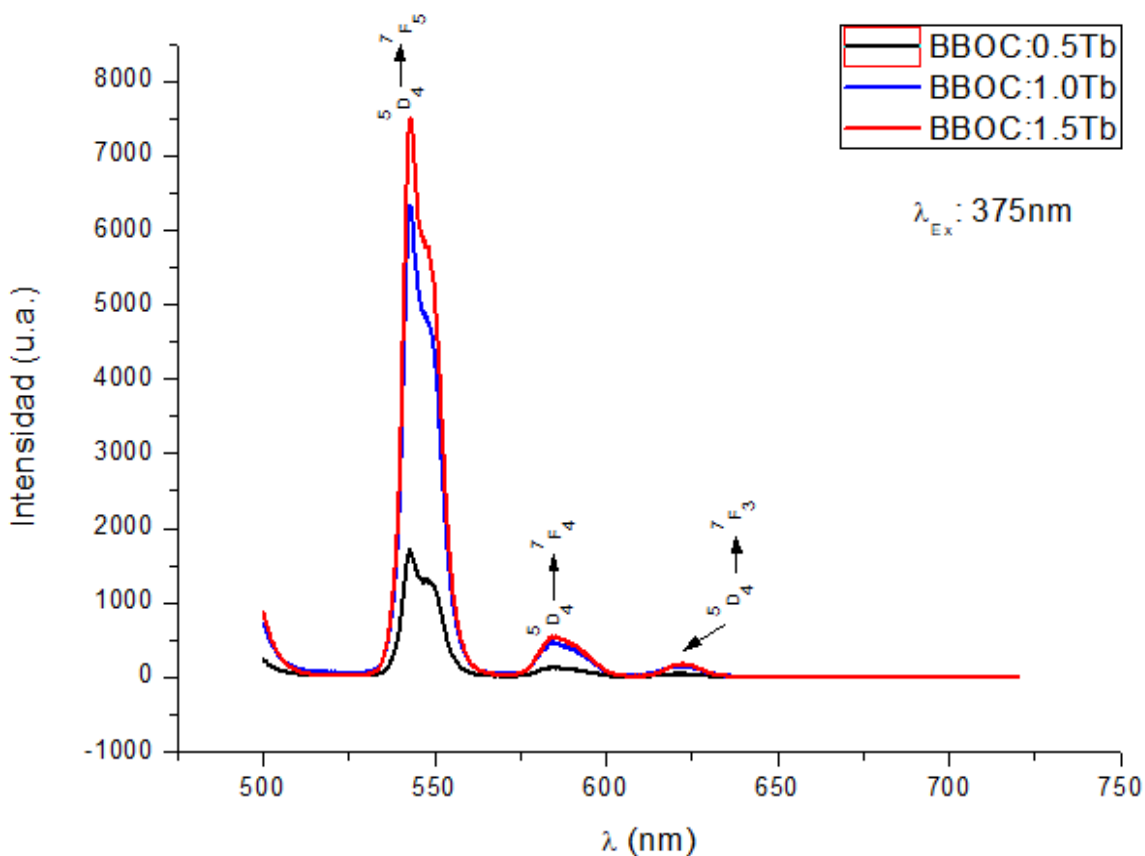


Figura 40. Espectro de emisión (con  $\lambda_{exc}$ : 375nm) de vidrios BBOC:xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%]

En los espectros se perciben bandas asociadas a las transiciones que ocurren en los niveles 4f de los niveles  $^5D_4$ , correspondientes a una emisión en verde. Estas bandas están localizadas en 545, 585 y 622nm (correspondientes a las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  [j= 5, 4, 3; respectivamente]); de los cuales, la banda situada a 545nm, es la más intensa y corresponde a una emisión en color verde.

Todas estas emisiones son originadas en el nivel  $^5D_3$  de la banda de conducción, teniendo relajaciones no-radioactivas a los niveles  $^5D_4$ , este proceso se puede observar en el diagrama de niveles de energía, en la figura 41.

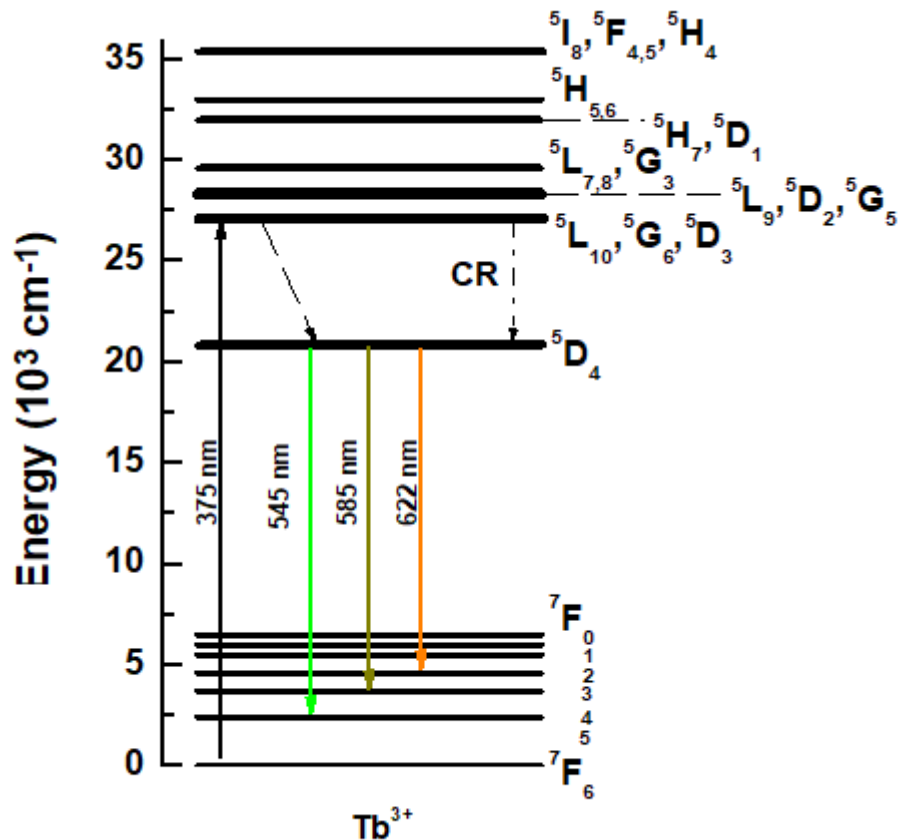


Figura 41. Diagrama de niveles de energía, mostrando la emisión y relajación del  $Tb^{3+}$  en vidrios BBOC, bajo una excitación de 375nm

Por último, la emisión global de los vidrios, fueron caracterizados por su diagrama de cromaticidad CIE, con la intensidad de emisión en cada uno de los sistemas analizados, obteniendo el diagrama de la figura 42.

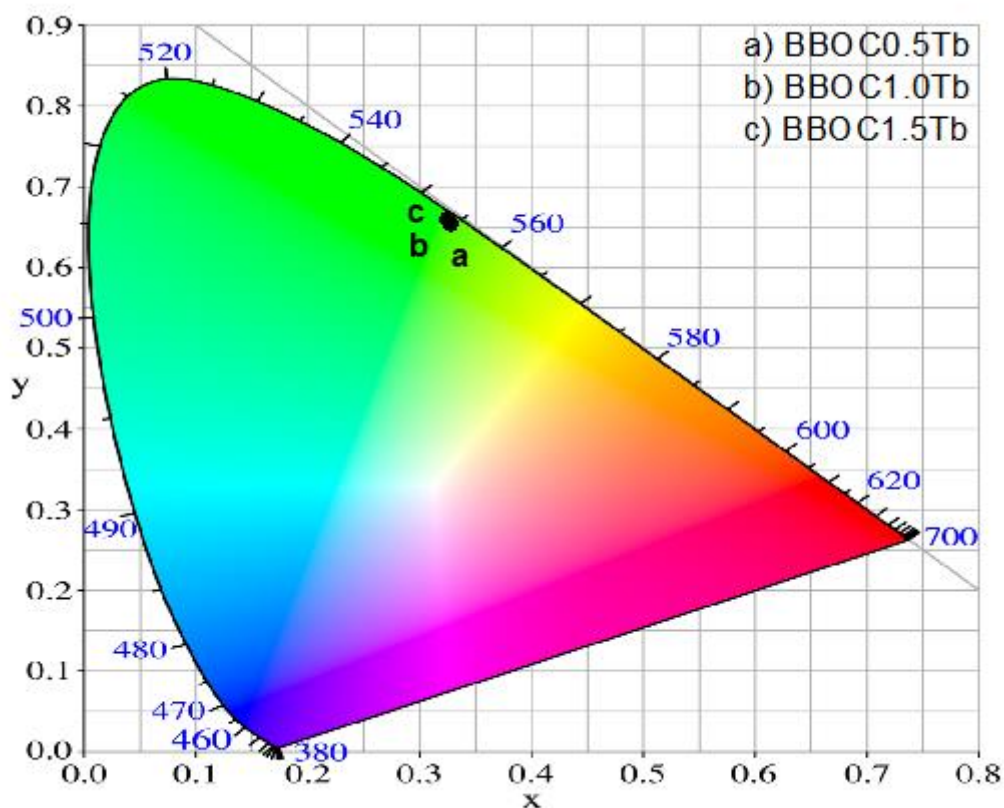


Figura 42. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBOC:xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%]

Cada punto marcado en la figura 42 corresponde a una concentración diferente de  $Tb^{3+}$ , sin embargo, se observa que la emisión de los tres vidrios obtenidos es verde con alto grado de pureza; la cual se atribuye a los precursores utilizados para la formación de los vidrios de borato de Bario, BBOC (Boro vítreo y carbonato de Bario). En este caso, la luminiscencia no se ve afectada por productos extra formados durante la síntesis.

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas de acuerdo a la expresión (1) [Lou Z. & Hao J., 2004], los resultados se muestran en la tabla 7:

**Tabla 7. % de pureza en cada sistema de BBO: xTb [x=0.5,1.0 y 1.5%].**

<b>Sistema</b>	<b>(<math>x_s</math>, <math>y_s</math>)</b>	<b>(<math>x_d</math>, <math>y_d</math>)</b>	<b>(<math>x_i</math>, <math>y_i</math>)</b>	<b>%pureza</b>
BBOC:0.5Tb	(0.3226, 0.6552)	(0.32344, 0.67055)	(0.3101, 0.3162)	95.65
BBOC:1.0Tb	(0.3204, 0.6595)	(0.32179, 0.67309)		96.17
BBOC:1.5Tb	(0.3193, 0.6614)	(0.3163, 0.67309)		96.74

En la tabla 7 se observa que el sistema que contiene una mayor concentración de Terbio, es el que tiene una mayor eficiencia, además de emitir luz de un color verde más puro, con 96.74% de pureza, esto puede ser comprobado, ya que es la emisión que más se acerca a los bordes del diagrama CIE.

A pesar de que los sistemas BBOC:0.5Tb y BBOC:1.0Tb tienen una menor pureza en comparación con el vidrio BBOC:1.5Tb; tienen una mayor intensidad de emisión y una mayor pureza que el vidrio BBO:1.5Tb, el cual resultó más eficiente; por lo que el Boro vítreo es un buen candidato para la obtención de vidrios transparentes y eficientes de borato de Bario.

### **8.3.6 Microscopía de calefacción del vidrio BBO:Tb**

En la figura 43, se registran las temperaturas características utilizadas en la microscopía de calefacción para los diversos sistemas sintetizados; estas formas son: forma inicial de la muestra, inicio de contracción, máxima contracción, reblandecimiento, media bola y fluencia [Coloranda S.L., 2014].

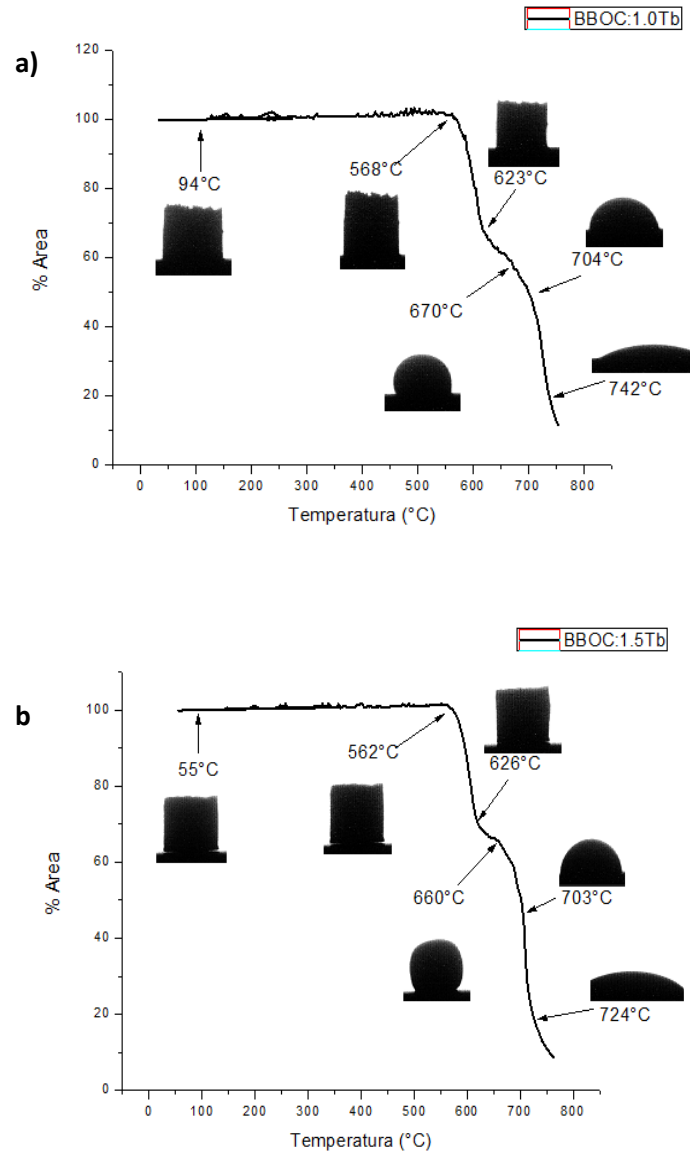


Figura 43. Variación de la forma y área del vidrio en función de la temperatura de los vidrios BBOC a) BBOC:0.5Tb, b)BBOC:1.5Tb

La primera etapa de la microscopía de calefacción es la forma inicial de la probeta, la cual es cuadrada, esta se encuentra a una cierta temperatura, siendo estas de 94 y 55°C.

Posteriormente se observa un inicio de contracción, lo cual indica que el material comienza a perder ligeramente altura y área, estas temperaturas son: 658°C (vidrio BBOC:1.0Tb) y 562°C (vidrio BBOC:1.5Tb); seguido, se muestra la máxima contracción que puede tener la



probeta antes de cambiar de forma, conservando aun el 70 y 68%, para una temperatura de 623 y 626°C, respectivamente.

En un ligero incremento de temperatura, se observa un cambio de forma en la probeta analizada, a una esfera, lo cual indica el momento en que el material comienza a reblandecer, estas temperaturas son 670 y 660°C, para los vidrios con 1.0 y 1.5Tb, respectivamente.

La última fase que tiene la probeta antes de fundirse, es llegar a su punto de fluencia, en este punto el área del material se reduce significativamente, contando solo con un 18% del material, estas temperaturas de fluencia son 742 y 724°C, respectivamente.

En comparación con los vidrios BBO, las temperaturas características de los vidrios BBOC, son menores; los primeros funden alrededor de 1000°C, mientras que los vidrios BBOC, funden alrededor de los 700°C; esto es debido al uso de Boro vítreo en la síntesis, este reactivo no forma otros productos durante la reacción.

### **8.3.7 Dilatometría del vidrio BBOC:Tb**

Se realizó un análisis de temperatura por dilatometría, estas curvas son mostradas en la figura 44.

Las curvas mostradas, indican los puntos de cristalización vítrea ( $T_g$ ), y la temperatura de reblandecimiento ( $T_d$ ); la primera es la temperatura de transición del vidrio donde pasa de ser un sólido duro y rígido, a uno blando y deformable; mientras que la segunda se refiere a la temperatura donde el material comienza a deformarse de manera visible [Seymour R.B., 2002].

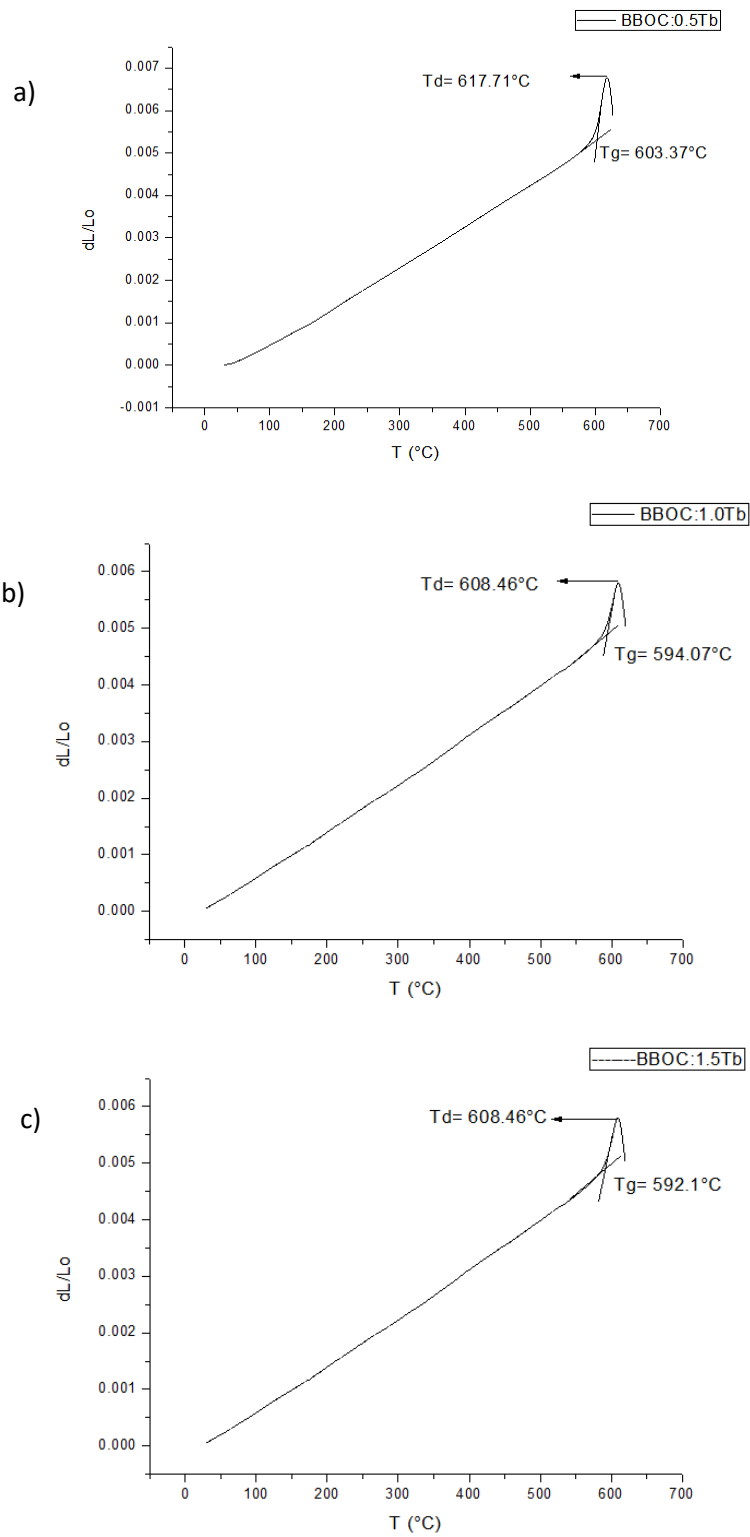


Figura 44. Dilatometría de  $dL/L_0$  vs  $T$  a) BBOC:0.5Tb; b) BBOC:1.0Tb y c) BBOC:1.5Tb; indicando las temperaturas de cristalización vítrea y de reblandecimiento.

Las dilatometrías indican temperaturas de cristalización vítrea ( $T_g$ ) y de reblandecimiento ( $T_d$ ), muy similares para los vidrios analizados. El vidrio BBOC:0.5Tb tuvo una  $T_g$  de 603°C y una  $T_d$  de 617°C; el vidrio BBOC:1.0Tb tuvo una  $T_g$  de 594°C y una  $T_d$  de 608°C mientras que para el vidrio BBOC:1.5Tb, se obtuvieron unas  $T_g$  y  $T_d$ , de 592 y 608°C, respectivamente.

Con la curva de la dilatometría, se determinaron los coeficientes de expansión térmica ( $\alpha$ ) de los sistemas obtenidos, los cuales son mostrados en la tabla 8.

**Tabla 8. Coeficientes de expansión térmica para los virios BBOC:0.5Tb; BBOC:1.0Tb y BBOC:1.5Tb.**

	<b>T<sub>g</sub></b> [°C]	<b>T<sub>d</sub></b> [°C]	<b><math>\alpha</math></b> [°C] : [1/K]
<b>BBOC:0.5Tb</b>	603	617	332 -350 : 10.437x10 <sup>-6</sup> 332- 400 : 10.491x10 <sup>-6</sup> 332-450 : 10.492x10 <sup>-6</sup> 332-470 : 10.704x10 <sup>-6</sup>
<b>BBOC:1.0Tb</b>	594	608	332-350 : 8.906x10 <sup>-6</sup> 332-400 : 9.278x10 <sup>-6</sup>
<b>BBOC:1.5Tb</b>	592	608	332-350 : 10.082x10 <sup>-6</sup> 332-400 : 10.164x10 <sup>-6</sup> 332-450 : 10.227x10 <sup>-6</sup> 332-470 : 10.257x10 <sup>-6</sup>

Al incrementar el intervalo de temperatura, los coeficientes de expansión térmica también incrementan, esto es debido a que las vibraciones de las moléculas aumentan, al hacerlo, la distancia entre ellas comienza a ser más grande, produciendo la dilatación del vidrio.

Se puede observar que los vidrios BBOC tienen una  $T_g$  muy cercana entre sí, así como el coeficiente de dilatación, esto indica que al incrementar la temperatura, los vidrios BBOC tienen un cambio de longitud de aproximadamente  $10 \times 10^{-6}$  [1/K].

### 8.3.8 Análisis térmico diferencial (ATD) de los vidrios BBOC:Tb

Esta técnica de caracterización determina la diferencia de temperatura y la variación en peso de la muestra, con cambios graduales de temperatura, mostrando los cambios endotérmicos o exotérmicos; estos resultados son mostrados en la figura 45.

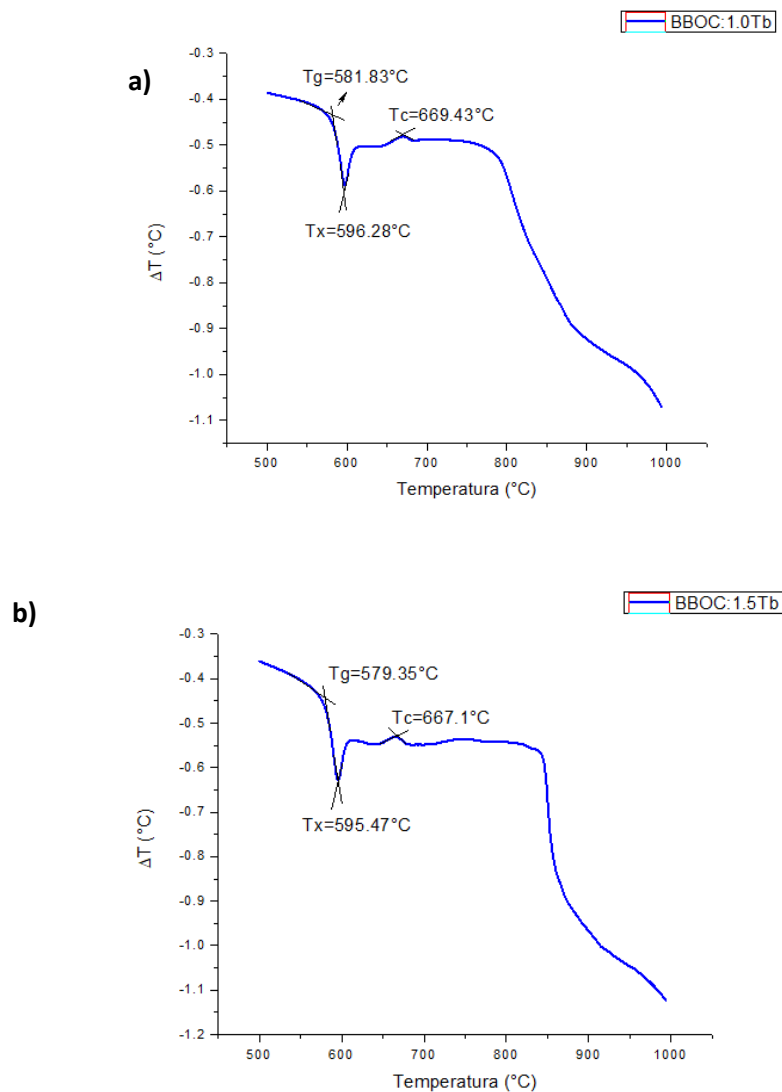


Figura 45. (ATD) Análisis térmico diferencial del vidrio BBOC:xTb [x=1.0 y 1.5 %]. a)BBOC:1.0Tb, b)BBOC:1.5Tb

Se obtuvieron los diagramas ATD de vidrios BBOC:xTb [ $x = 1.0$  y  $1.5\%$ ]. En ambos casos se observan picos correspondientes a procesos exotérmicos, los cuales resultan en las temperaturas de cristalización vítrea ( $T_g$ ) y cristalización ( $T_c$ ), en esta última, las moléculas tienen un reacomodamiento, por lo que, al realizar un tratamiento térmico a esta temperatura, el material será cristalino. Las temperaturas  $T_g$  y  $T_c$ , resultan a  $677$  y  $714^\circ\text{C}$  (para el vidrio BBOC:1.0Tb);  $714$  y  $840^\circ\text{C}$  (para el vidrio BBOC:1.5Tb), respectivamente.

Entre estas dos bandas exotérmicas, se encuentra una banda correspondiente a un proceso endotérmico, la cual resulta en una temperatura de semi cristalización ( $T_x$ ); la cual indica la temperatura a la que el vidrio comenzará a cristalizar durante el tratamiento térmico; dicha semi cristalización se obtiene a  $782$  y  $766^\circ\text{C}$ , para los sistemas BBOC:1.0Tb y BBOC:1.5Tb, respectivamente.

Comparando los resultados de ATD de los vidrios BBO y BBOC, se observa que las temperaturas características de los vidrios ( $T_g$  y  $T_c$ ), son mayores en los vidrios BBOC, debido a la alta pureza y transparencia de estos. La alta pureza es comprobada en los espectros de emisión de los vidrios BBOC, debido a que las bandas mostradas son más delgadas. Además de que en el diagrama de cromaticidad CIE, los puntos marcados son más próximos a los bordes.

Hay una variación en los  $T_g$  de las técnicas de ATD y dilatometría, esto es debido a que son técnicas diferentes y se han realizado en diferente atmósfera.

#### **8.4. Propiedades fotoluminiscentes del vidrio BBO:Ag, Mn**

Se realizó un sistema co-dopado con iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . Los vidrios de BBO:0.1Mn,xAg [ $x=0.5$ ,  $1.0$  y  $1.5\%$ ] fueron caracterizados por espectroscopía luminiscente, obteniendo el espectro de emisión, mostrado en la figura 46 esta emisión se obtuvo a  $230\text{nm}$  de energía de excitación.

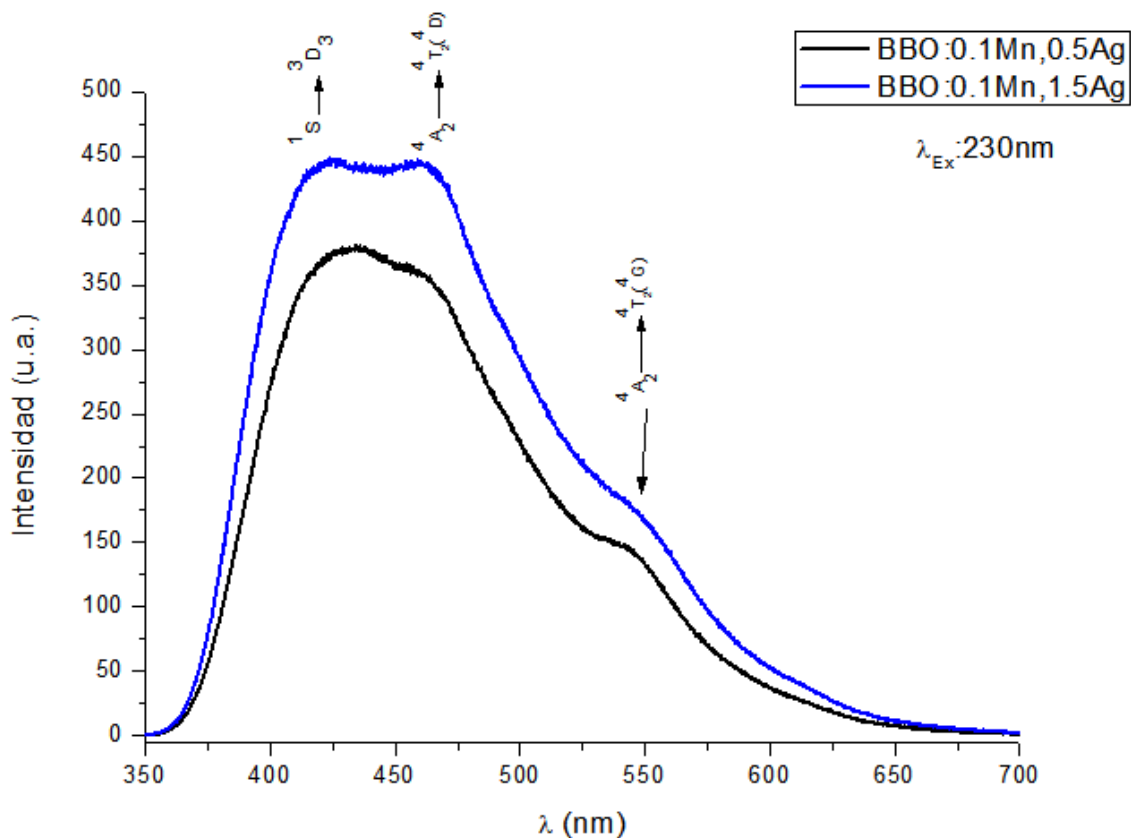


Figura 46. Espectro de emisión (con  $\lambda_{ex}$ : 230nm) de vidrios BBO: 0.1Mn, xAg [x=0.5 y 1.5%]

En el espectro se perciben tres pequeñas bandas localizadas 421, 464 y 561 nm; la primera de estas pertenece a la emisión del ion Plata, correspondiente a la transición  $^1S \rightarrow ^3D_3$ , mientras que las longitudes de onda restantes pertenecen a la emisión del ion Manganeso, correspondientes a las transiciones  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4D)$  y  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4G)$ , respectivamente.

Se observa la variación en la intensidad de emisión de los vidrios BBO co-dopados con 0.1Mn,xAg [x= 0.5 y 1.5%], al incrementar la concentración de Plata en el sistema, la intensidad de emisión incrementa, en este caso no se presentó un apagamiento de la luminiscencia.

El vidrio BBO:0.1Mn,0.5Ag, presentó una mayor emisión a 421nm, sin embargo, al incrementar la concentración de Plata en el sistema, (obteniendo el vidrio

BBO:0.1Mn,1.5Ag), la transición  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$  (541nm), se ve disminuida, mientras que la transición  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$  (464nm), es incrementada debido a la transferencia de energía; este incremento en la intensidad de emisión llega al mismo nivel que la transición correspondiente a los iones Plata, lo que provoca una banda ancha que abarca diversas longitudes de onda, dando como resultado emisión de luz blanca.

Para una excitación de 230nm, los vidrios de BBO:0.1Mn,xAg [x= 0.5 y 1.5%], tuvieron un tiempo de decaimiento de 9.64 y 17.07ms, respectivamente, estos se reflejan en la tabla 9. Se observa que el vidrio mas eficiente (BBO:0.1Mn,1.5Ag), tiene un mayor tiempo de decaimiento, debido a que es el vidrio que tiene una mayor intensidad de emisión, es decir, tarda más tiempo emitiendo luz cuando la fuente de excitación ha sido retirada.

La figura 47, muestra el tiempo de decaimiento que tuvieron los vidrios obtenidos, para una excitación de 230nm, de acuerdo a la expresión (2) [Morales Ramírez A.J. et al., 2018]:

$$I(t) = I_0 \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \gamma S \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{3/S} \right] \quad (2)$$

Dónde:

I(t)= decaimiento de la intensidad

t: tiempo después de la excitación

I<sub>0</sub>: intensidad a t=0

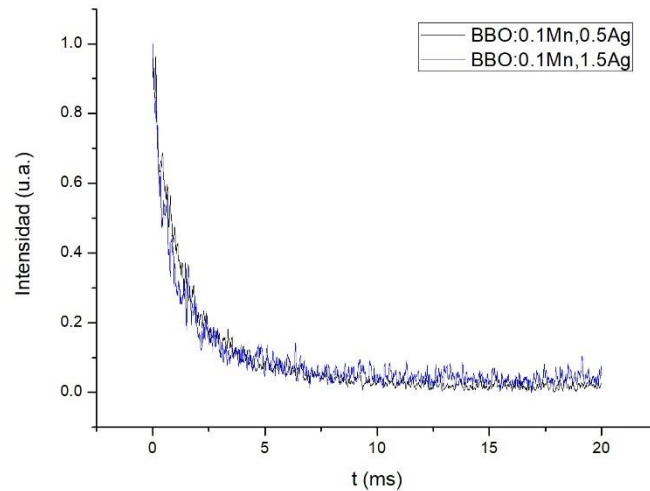
τ<sub>0</sub>: tiempo de decaimiento

γ: transferencia de energía

S: parámetro de interacción multipolar [S=6]

**Tabla 9. Valores de tiempo de decaimiento de la muestra BBO:0.1Mn,xAg [x= 0.5 y 1.5%]**

Muestra	Tiempo de decaimiento [ms]	Parámetro de interacción
<b>BBO:0.1Mn,0.5Ag</b>	$9.67 \pm 0.52392$	S=6
<b>BBO:0.1Mn,1.5Ag</b>	$17.07 \pm 1.18116$	



**Figura 47. Curva de tiempo de decaimiento en los vidrios BBO:0.1Mn,xAg [x=0.5 y 1.5%].**

Los perfiles de decaimiento de las emisiones tienen valores de tiempo de vida que van desde 9.67ms (vidrio con 0.1Mn,0.5Ag) a 17.07ms (vidrio con 0.1Mn,1.5Ag). Es visto claramente que hay un aumento de tiempo de decaimiento conforme la concentración de los iones  $Ag^+$  aumenta, debido a que hay transferencia de energía, por lo tanto, por lo que el electrón ha transitado a niveles energéticos superiores.

Por último, la emisión global de los vidrios, fue caracterizada por su diagrama de cromaticidad CIE; obteniendo el diagrama de la figura 46, donde cada punto marcado corresponde a una concentración diferente de iones dopantes.



El punto “a” corresponde al sistema BBO:0.1Mn,0.5Ag, su color de emisión se encuentra en la región ultravioleta. En seguida se observa el punto “b”, correspondiente al sistema BBO:0.1Mn,1.5Ag, el cual muestra la mayor intensidad luminosa, emitiendo en azul, por lo que se comprueba la información que brinda el espectro de emisión.

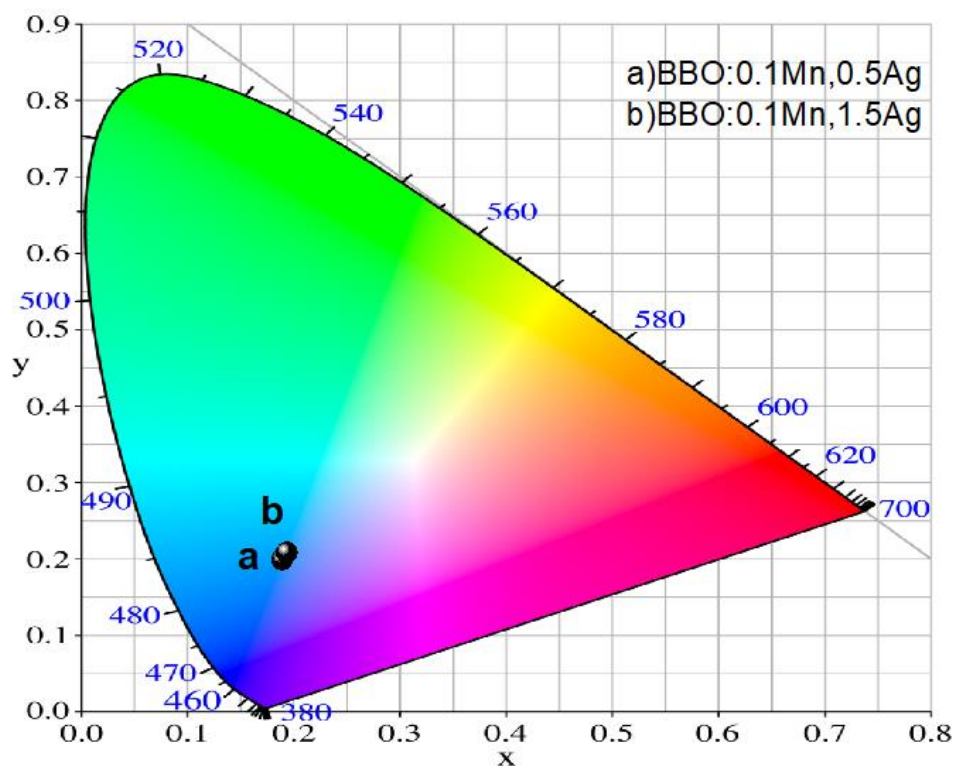


Figura 48. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBO:0.1Mn, xAg [x=0.5 y 1.5%].

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas, de acuerdo a la expresión (1), los resultados se muestran en la tabla 10:

Tabla 10. % de pureza en cada sistema de BBO: 0.1Mn, xAg [x=0.5 y 1.5%].

Sistema	( $x_s, y_s$ )	( $x_d, y_d$ )	( $x_i, y_i$ )	%pureza
BBO:0.1Mn,0.5Ag	(0.1887, 0.1995)	(0.09835, 0.1048)	(0.3101,	56.29
BBO:0.1Mn,1.5Ag	(0.193, 0.2088)	(0.0967, 0.11218)	0.3162)	53.82

En la tabla 10 se observa que el sistema que contiene concentración de 0.5Ag, es el que emite luz de un color más puro, con 56.29% de pureza, sin embargo, el vidrio con mayor intensidad de emisión (BBO:0.1Mn,1.5Ag), es el que emite luz con menos pureza, debido al incremento de concentración de la Plata, además de emitir en azul-blanco, la pureza de emisión es menor, ya que la luz blanca es la combinación de distintas longitudes de onda.

### 8.5. Propiedades fotoluminiscentes del vidrio BBO:Ag, Tb

Los vidrios de BBO:1.0Ag,xTb [x=0.5,1.0 y 1.5%] fueron caracterizados por espectroscopía luminiscente, obteniendo el espectro de excitación y emisión, mostrado en la figura 49.

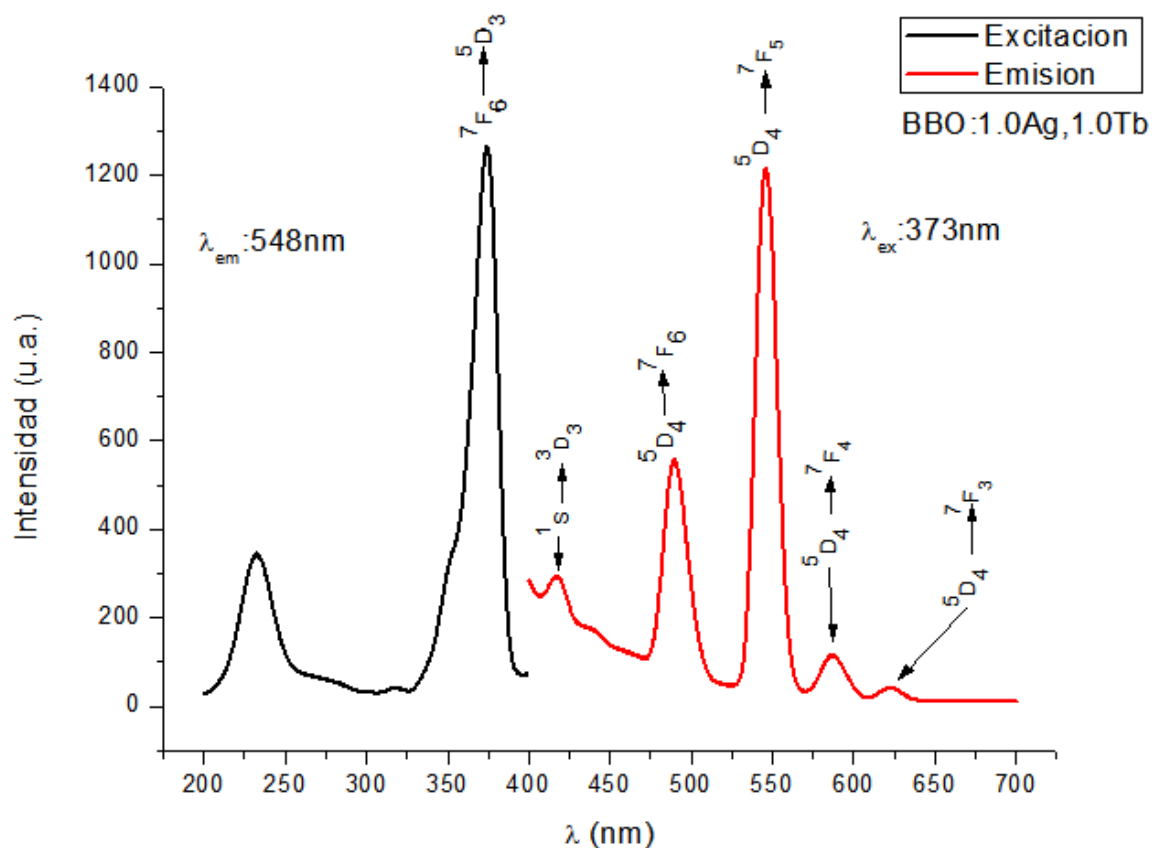


Figura 49. Espectro de excitación (con  $\lambda_{em}$ : 548nm) y emisión (con  $\lambda_{ex}$ :373nm) de vidrios BBO: 1.0Ag, 1.0Tb

El espectro de excitación resultó dentro del rango 200-450nm, donde la mayor excitación se obtiene a 373nm, para una emisión en  $\lambda_{em}=548nm$ .

Se observa una banda centrada a una longitud de onda de 373 nm, esta se relaciona con la transición en los niveles f-f, estos niveles excitados corresponden a las transiciones del Terbio ( $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ ). Con base en el espectro de excitación, se obtuvo el espectro de emisión de estos vidrios, utilizando una longitud de onda de 373nm.

Se obtuvieron los espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios BBO:1.0Ag,xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%], para una excitación de  $\lambda_{exc}=373nm$ , esto puede ser observado en la figura 50.

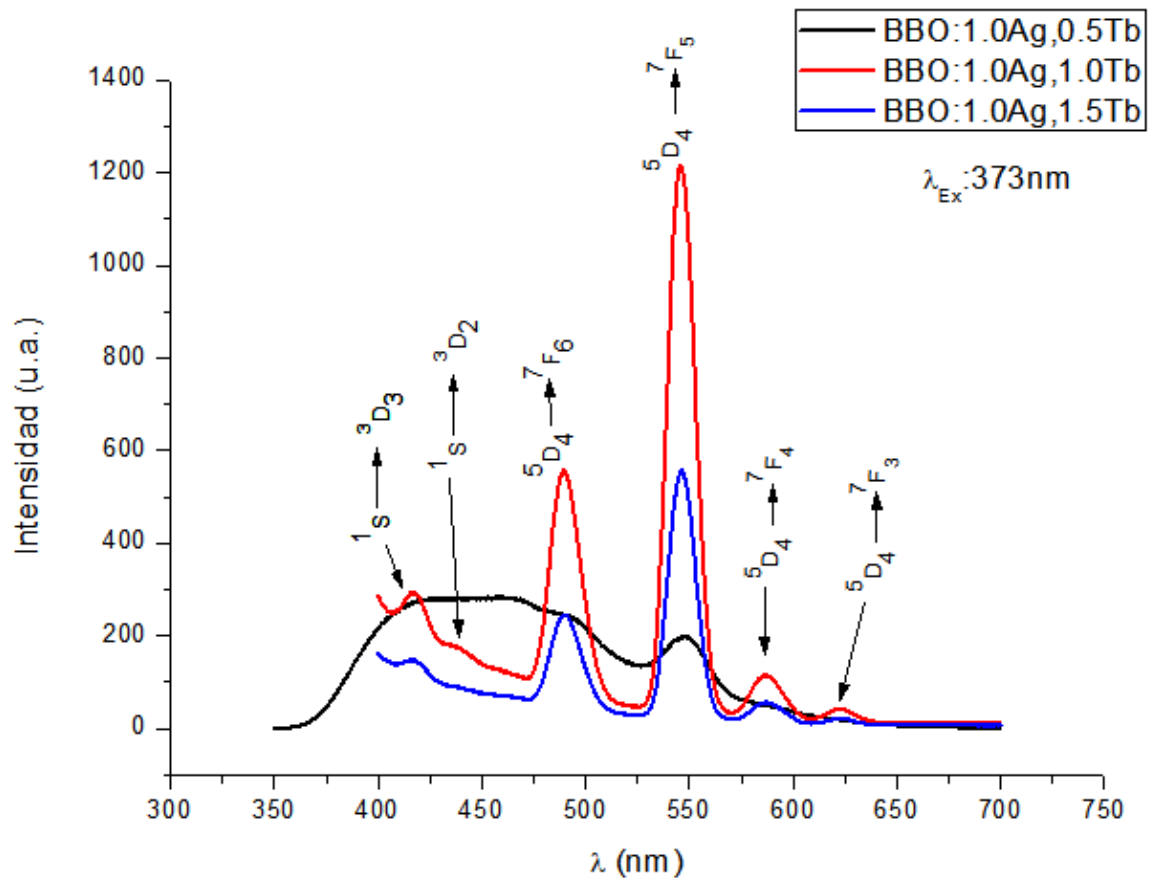


Figura 50. Espectro de emisión (con  $\lambda_{ex}$ : 373nm) de vidrios BBO: 1.0Ag, xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

El espectro se localiza en el rango 350 – 650nm, donde las bandas de emisión están localizadas en 417, 439nm (correspondientes a las transiciones en los iones  $\text{Ag}^+$ ), 489, 548, 586 y 619nm (correspondientes a las transiciones en los iones  $\text{Tb}^{3+}$ ); de los cuales, la banda situada a 548nm, en el vidrio BBO:1.0Ag,1.0Tb, es la más intensa y corresponde a una emisión en color verde.

Todas estas emisiones son originadas en los niveles fundamentales  $^1\text{S}$  (estados fundamentales de los electrones del ion  $\text{Ag}^+$ ) y  $^5\text{D}_4$  (estados fundamentales de los electrones del ion  $\text{Tb}^{3+}$ ), teniendo relajaciones no-radioativas a los niveles  $^3\text{D}_j$  [ $j=3$  y  $2$ ], y  $^7\text{F}_k$  [ $k=6, 5, 4$  y  $3$ ], respectivamente.

Al variar la concentración de Terbio en el sistema, la intensidad de emisión incrementa, sin embargo, se presentó un quenching de emisión al incrementar la concentración a 1.5Tb, debido a la saturación del sistema, por lo que el vidrio con mayor intensidad de emisión fue el BBO:1.0Ag,1.0Tb.

En este espectro observa la transferencia de energía de los iones  $\text{Ag}^+$  a los iones  $\text{Tb}^{3+}$ , debido a que en una concentración inicial (BBO:1.0Ag,0.5Tb), la emisión de los iones  $\text{Ag}^+$  es mayor, a esta concentración, la emisión del vidrio es blanca, debido a que tienen una banda ancha, abarcando distintas longitudes de onda, mientras que las emisiones del ion Terbio son poco intensas; al incrementar la concentración del ion activador (Terbio), en el sistema, se observa como la banda correspondiente a la emisión de los ion sensibilizador ( $\text{Ag}^+$ ) se ve reducida, mientras que las bandas correspondientes a la emisión del Terbio, se ven incrementadas; cabe resaltar que la transferencia de energía se lleva a cabo a través de interacciones electromagnéticas [Berg J., et al., 2008].

Para una excitación de 373nm, los vidrios de BBO:1.0Ag,xTb [ $x= 0.5, 1.0$  y  $1.5\%$ ], tuvieron un tiempo de decaimiento de 2.398, 2.54 y 2.33ms, respectivamente, siendo el de vidrio con 1.0Tb, el que tuvo un mayor tiempo de decaimiento, por lo tanto, es el vidrio que tuvo una mayor intensidad de emisión; esto tiempos son reflejados en la tabla 11.

La figura 51, muestra el tiempo de decaimiento que tuvo la transición  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ , para una excitación de 373nm, de acuerdo a la expresión (2) [Morales Ramírez A.J. et al., 2018]:

Tabla 11. Valores de tiempo de decaimiento de la muestra BBO:1.0Ag,xTb [x= 0.5, 1.0 y 1.5%]

Muestra	Tiempo de decaimiento	Parámetro de interacción
BBO:1.0Ag,0.5Tb	$2.398 \pm 0.00464$	S=6
BBO:1.0Ag,1.0Tb	$2.54 \pm 0.00485$	
BBO:1.0Ag,1.5Tb	$2.33 \pm 0.00417$	

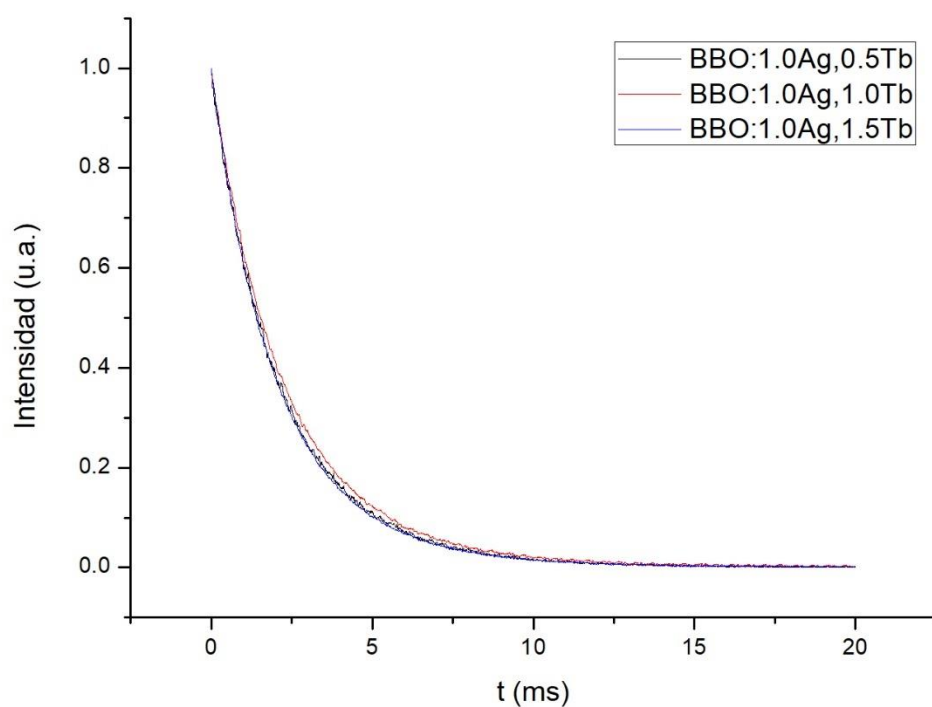


Figura 51. Curva de tiempo de decaimiento en los vidrios BBO:xTb , a) BBO:1.0Ag,0.5Tb, b) BBO:1.0Ag,1.0Tb, c) BBO:1.0Ag,1.5Tb

Los perfiles de decaimiento de las emisiones de  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  tienen valores de tiempo de vida que van desde 2.33 (vidrio con 1.0Ag,1.5Tb) a 2.54ms (vidrio con 1.0Ag,1.0Tb). Se observa, que el vidrio con una mayor intensidad de emisión, es el mismo con un mayor tiempo de decaimiento (BBO:0Ag,1.0Tb).

Por último, la emisión global de los vidrios fue caracterizada por su diagrama de cromaticidad CIE con la intensidad de emisión en cada uno de los sistemas analizados, obteniendo el diagrama de la figura 52, donde cada punto marcado corresponde a una concentración diferente de iones dopantes.

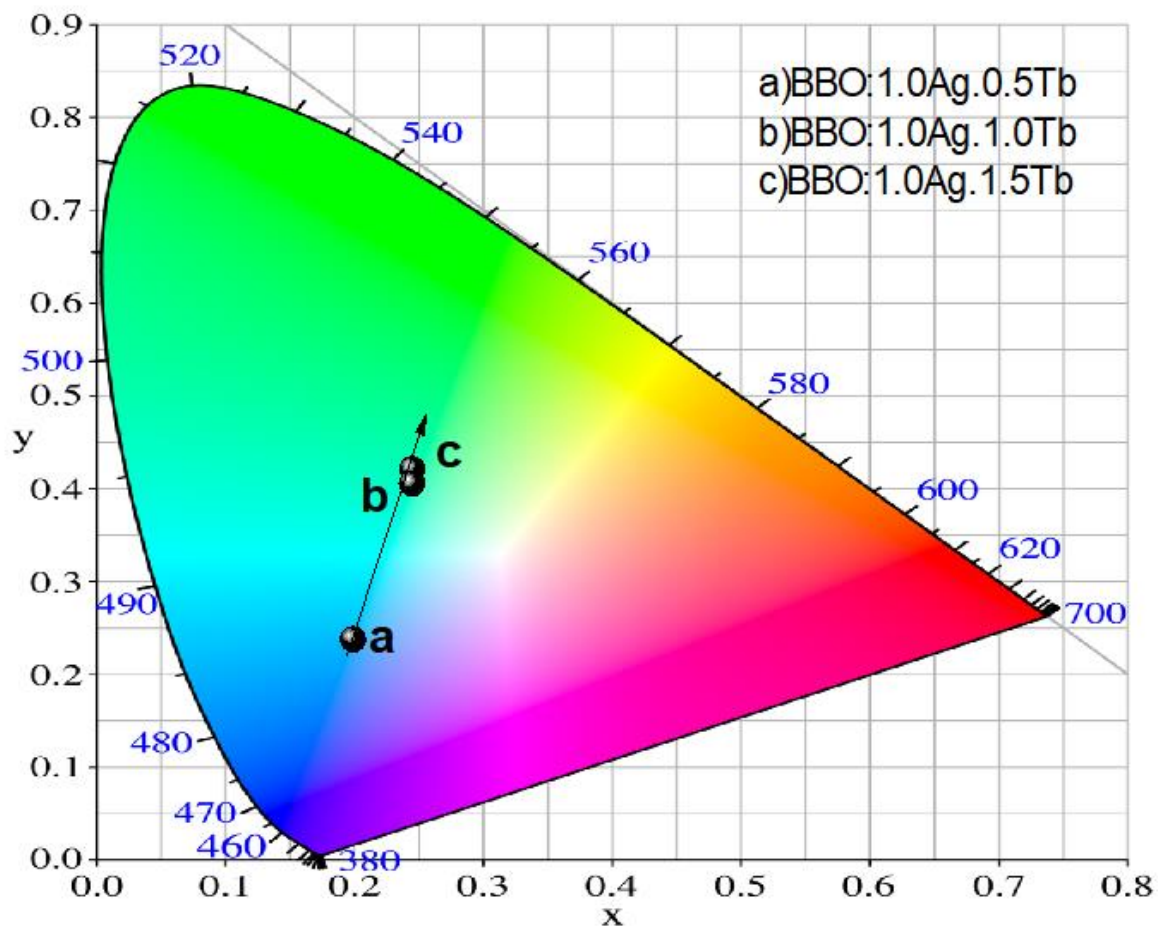


Figura 52. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBO: 1.0Ag, xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

El punto “a” corresponde al sistema BBO:1.0Ag,0.5Tb, su color de emisión es azul-violeta. En seguida se observa el punto “b”, correspondiente al sistema BBO: 1.0Ag,1.0Tb, en el cual, la intensidad luminosa es incrementada, emitiendo color verde. Finalmente, el punto

“c”, correspondiente al sistema BBO:1.0Ag,1.5Tb, el cual disminuyó su intensidad luminosa, emitiendo en color verde, debido a la saturación del sistema o por la formación de aglomerados.

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas, de acuerdo a la expresión (1), los resultados se muestran en la tabla 12:

**Tabla 12. % de pureza en cada sistema de BBO: 1.0Ag, xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%].**

Sistema	( $x_s, y_s$ )	( $x_d, y_d$ )	( $x_i, y_i$ )	%pureza
BBO:1.0Ag,0.5Tb	(0.1986, 0.2379)	(0.08406, 0.14194)	(0.3101, 0.3162)	47.73
BBO:1.0Ag,1.0Tb	(0.2446, 0.4212)	(0.02344, 0.79723)		22.1
BBO:1.0Ag,1.5Tb	(0.2443, 0.4057)	(0.0055, 0.74508)		21.117

En la tabla 12 se observa que el sistema que contiene concentración de 0.5Terbio, es el que emite luz de un color más puro, con 47.73% de pureza; esto puede ser comprobado, ya que es la emisión que más se acerca a los bordes del diagrama CIE, además de que en su espectro de emisión, las bandas correspondientes a los iones  $Ag^+$  son las más intensas, posteriormente, el vidrio con mayor intensidad de emisión (BBO:1.0Ag,1.0Tb), es el que emite luz de color verde; la pureza de estos vidrios disminuyó debido a la emisión de los iones dopantes.

## 8.6. Propiedades fotoluminiscentes del vidrio BBO:Tb, Mn

Los vidrios de BBO:0.1Mn,xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%] fueron caracterizados por espectroscopía luminiscente, obteniendo el espectro de excitación y emisión mostrado en la figura 53.

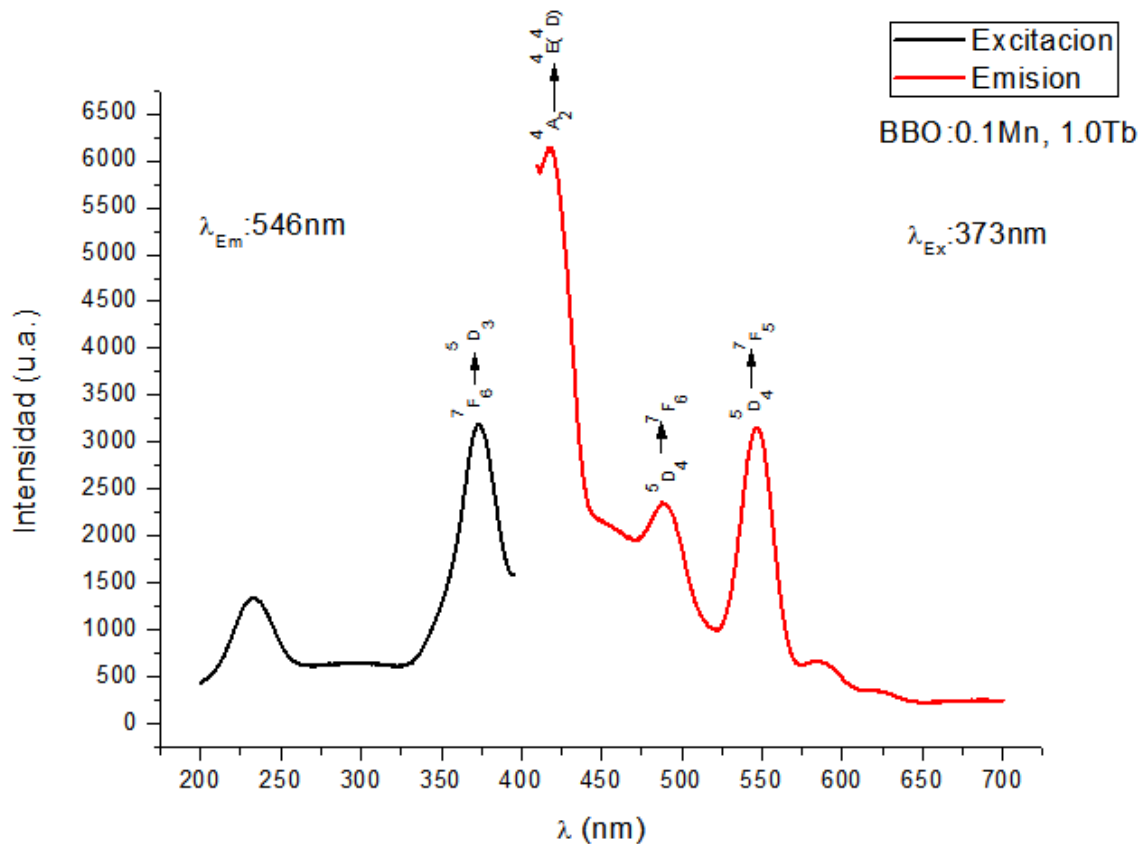


Figura 53. Espectro de excitación (con  $\lambda_{em}$ : 546nm) y emisión (con  $\lambda_{ex}$ : 373nm) de vidrios BBO: 0.1Mn, 1.0Tb

El espectro de excitación resultó dentro del rango 200-400nm, donde la mayor excitación se obtiene a 373nm, para una emisión en  $\lambda_{em}=546\text{nm}$ .

Se observa una banda centrada a una longitud de onda de 373nm, esta se relaciona con la transición en los niveles f-f, estos niveles excitados corresponde a la transición del Terbio ( ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ ). Con base en el espectro de excitación, se obtuvo el espectro de emisión, a una longitud de onda de 373nm.

Se obtuvieron los espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios BBO:0.1Mn,xTb [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], para una excitación de  $\lambda_{exc}=373\text{nm}$ , esto se muestra en la figura 54.



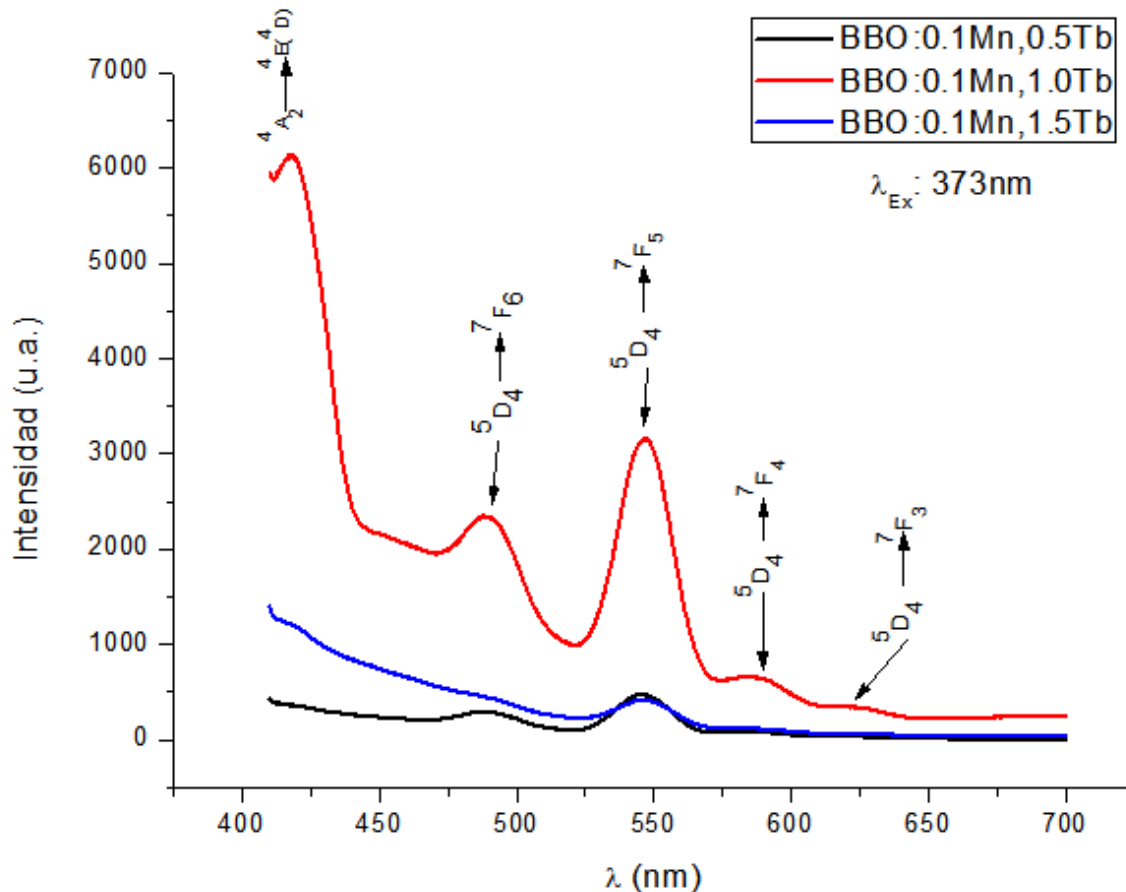


Figura 54. Espectro de emisión (con  $\lambda_{\text{ex}}$ : 373nm) de vidrios BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

El espectro se localiza en el rango 410 – 646nm, donde las bandas de emisión están localizadas en 417 (correspondientes a la transición en los iones  $\text{Mn}^{2+}$ ), 489, 545, 586 y 619nm (correspondientes a las transiciones en los iones  $\text{Tb}^{3+}$ ); de los cuales, la banda situada a 417nm, en el vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb, es la más intensa y corresponde a una emisión en la región violeta-azul.

Todas estas emisiones son originadas en los niveles fundamentales  $^4\text{A}_2$  (estados fundamentales de los electrones del ion  $\text{Mn}^{2+}$ ), y  $^5\text{D}_4$  (estados fundamentales de los electrones del ion  $\text{Tb}^{3+}$ ), teniendo relajaciones no-radioativas a los niveles  $^4\text{D}$  y  $^7\text{F}_6$ , respectivamente. A su vez, se observa la variación en la intensidad de emisión de los vidrios BBO:0.1Mn,xTb [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], conforme se aumenta la cantidad de Terbio en el sistema, la intensidad luminosa va incrementando también. Sin embargo, se presentó

un quenching de emisión al incrementar la concentración a 1.5Tb, debido a la saturación del sistema o por la formación de agregados, por lo que el vidrio con mayor intensidad de emisión fue el BBO:0.1Mn,1.0Tb; se puede observar que la intensidad de emisión de la banda correspondiente a los iones  $Mn^{+}$  (417nm), en el vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb, es incrementada debido a la transferencia de energía de los iones  $Tb^{3+}$ , por lo que la intensidad de emisión de este último dopante se ve disminuida. [Berg J., et al., 2008]. Inicialmente, la emisión se da debido a los iones Terbio, por lo que el vidrio emite en color verde, sin embargo al incrementar la concentración de Terbio en el sistema, las bandas correspondientes a este último se ven disminuidas, mientras que la emisión correspondiente a los iones Manganeso, son incrementadas, por lo que la emisión del vidrio más eficiente es de luz blanca.

Para una excitación de 373nm, los vidrios de BBO:0.1Mn,xTb [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], tuvieron un tiempo de decaimiento de 2.23, 2.28 y 2.12ms, respectivamente, estos se reflejan en la tabla 13.

La figura 55, muestra el tiempo de decaimiento que tuvieron las transiciones de los iones dopantes presentes en el vidrio BBO.

**Tabla 13. Valores de tiempo de decaimiento de la muestra BBO:0.1Mn,xTb [x= 0.5, 1.0 y 1.5%]**

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de decaimiento</b>	<b>Parámetro de interacción</b>
<b>BBO:0.1Mn,0.5Tb</b>	2.23 ±0.00352	S=6
<b>BBO:0.1Mn,1.0Tb</b>	2.28 ±0.00427	
<b>BBO:0.1Mn,1.5Tb</b>	2.12 ±0.0035	

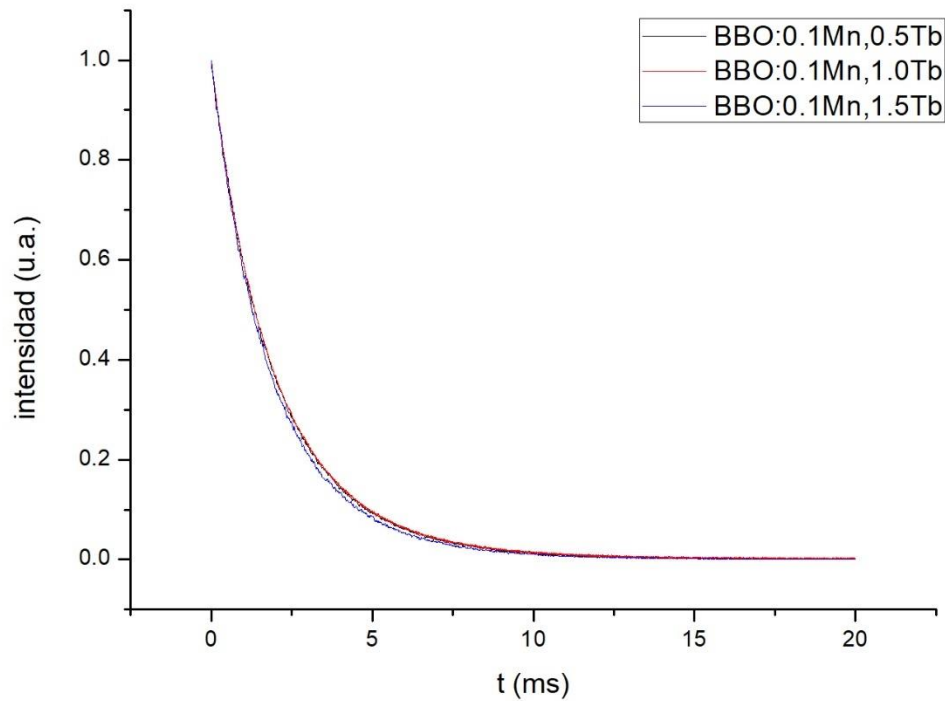


Figura 55. Curva de tiempo de decaimiento en los vidrios BBO:0.1Mn,xTb , a) BBO:0.1Mn,0.5Tb, b) BBO:0.1Mn,1.0Tb, c) BBO:0.1Mn,1.5Tb

En la tabla 13 se observa que el vidrio con 0.1Mn,1.0Tb, tiene un mayor tiempo de decaimiento, es decir, que tarda más tiempo emitiendo luz cuando la fuente de excitación ha sido retirada, por lo tanto, es el vidrio con mayor intensidad de emisión.

Por último, la emisión global de los vidrios fue caracterizada por su diagrama de cromaticidad CIE con la intensidad de emisión en cada uno de los sistemas analizados, obteniendo el diagrama de la figura 56, donde cada punto marcado corresponde a una concentración diferente de iones dopantes.

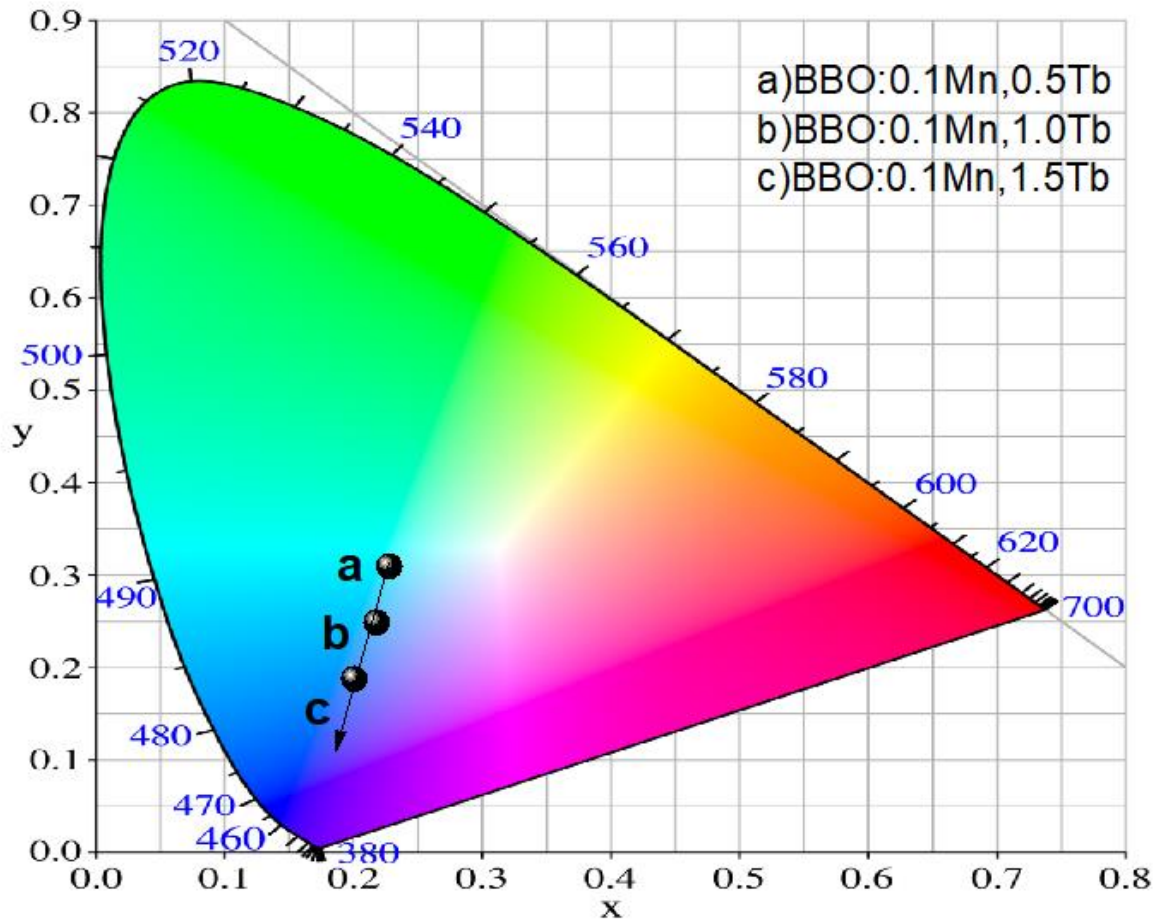


Figura 56. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

El punto “a” corresponde al sistema BBO:0.1Mn,0.5Tb, su color de emisión es muy cercano al blanco-verde. En seguida se observa el punto “b”, correspondiente al sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb, en el cual, la intensidad luminosa es incrementada, emitiendo en el ultravioleta, cabe resaltar que este sistema es el de mayor emisión de radiación. Finalmente, el punto “c”, correspondiente al sistema BBO: 0.1Mn,1.5Tb, el cual disminuyó su intensidad luminosa, emitiendo en color azul.

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas, de acuerdo a la expresión (1), los resultados se muestran en la tabla 14:

Tabla 14. % de pureza en cada sistema de BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

Sistema	( $x_s$ , $y_s$ )	( $x_d$ , $y_d$ )	( $x_i$ , $y_i$ )	%pureza
BBO:0.1Mn,0.5Tb	(0.2275, 0.3096)	(0.07692, 0.15441)	(0.3101, 0.3162)	29.19
BBO:0.1Mn,1.0Tb	(0.2176, 0.249)	(0.08407, 0.1394)		39.85
BBO:0.1Mn,1.5Tb	(0.2001, 0.1879)	(0.10733, 0.08471)		54.91

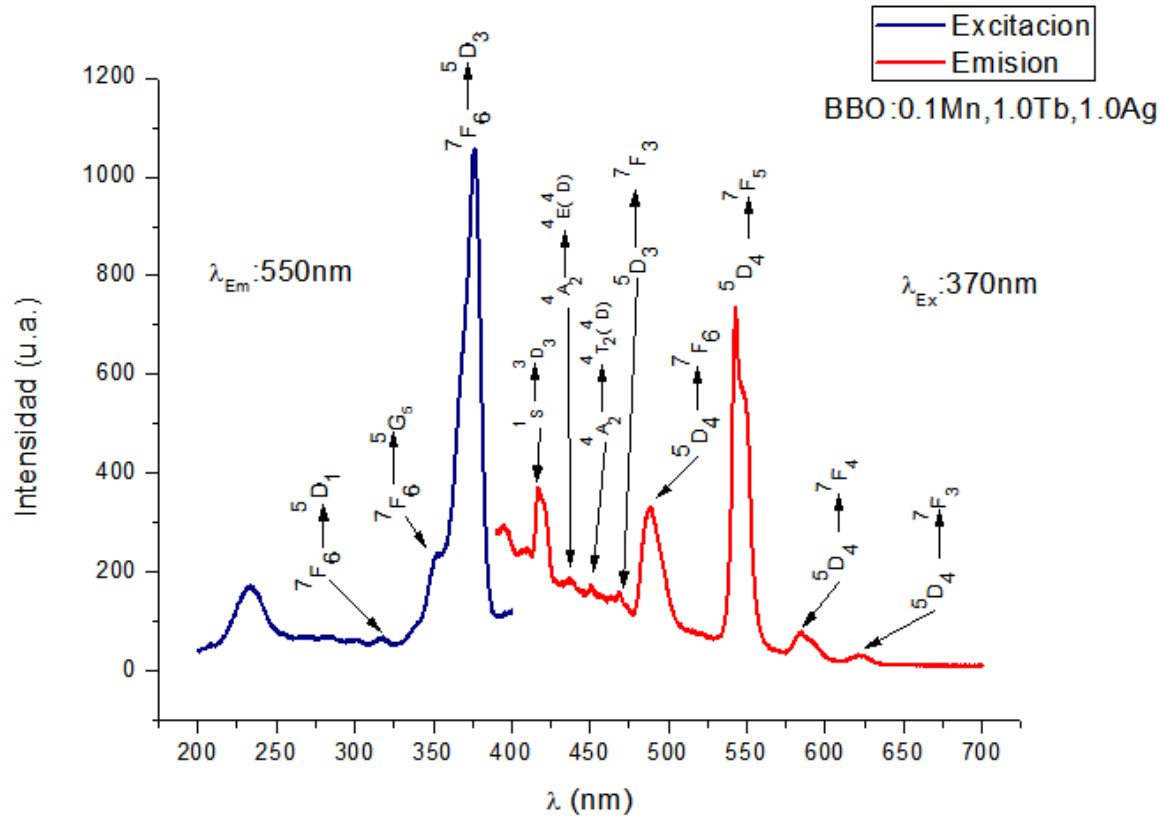
En la tabla 14 se observa que el sistema que contiene concentración de 1.5Terbio, es el que emite luz de un color más puro, con 54.91% de pureza; esto puede ser comprobado, ya que es la emisión que más se acerca a los bordes del diagrama CIE, sin embargo, el vidrio con mayor intensidad de emisión (BBO:0.1Mn,0.5Tb), es el que emite luz con menos pureza, debido a que es el más cercano a una emisión de luz blanca, y como es conocido, la luz blanca está compuesta por ondas a diversas frecuencias.

## 8.7 Caracterización de los vidrios BBO:Ag,Tb, Mn y BBOC:Ag,Tb, Mn

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los sistemas tridopados, obtenidos con distintos precursores; los vidrios BBO fueron obtenidos con ácido bórico e hidróxido de Sodio, mientras que los vidrios BBOC fueron obtenidos con Boro vítreo y carbonato de Bario.

### 8.7.1 Propiedades fotoluminiscentes de los vidrios BBO:Ag,Tb,Mn

Los vidrios de BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%] fueron caracterizados por espectroscopía luminiscente, obteniendo el espectro de excitación mostrado en la figura 57.



**Figura 57. Espectro de excitación (con  $\lambda_{em}$ : 550nm) y emisión (con  $\lambda_{ex}$ : 370nm), de vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag**

El espectro de excitación se realizó en un rango de 200-400nm, donde la mayor excitación se obtiene a 370nm, para una emisión en  $\lambda_{em}=550\text{nm}$ .

Se observa una banda centrada a una longitud de onda de 370nm, esta se relaciona con la transición del terbio correspondiente a  $7F_6 \rightarrow 5D_3$ ; cabe resaltar que, las transiciones observadas en el espectro de excitación, corresponden a las establecidas por los electrones del ion  $Tb^{3+}$ , debido a que este espectro se encuentra traslapado con el espectro de excitación de los iones  $Mn^{2+}$  y  $Ag^+$ , por lo tanto, las transiciones de estos últimos iones, no aparecen en el espectro de excitación mostrado.

Con base en la banda más intensa mostrada en el espectro de excitación, se obtuvo el espectro de emisión de estos vidrios, utilizando una longitud de onda de 370nm.

Se obtuvieron los espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x= 0.5, 1.0 y 1.5%], para una excitación de  $\lambda_{exc}=370\text{nm}$ , esto puede ser observado en la figura 58.

El espectro se localiza en el rango 400 – 650nm, donde las bandas de emisión están localizadas en 410 (correspondientes a la transición en los iones  $\text{Ag}^+$ ), 419, 437 (correspondientes a las transiciones en los iones  $\text{Mn}^{2+}$ ), 467, 486, 543, 584 y 623nm (correspondientes a las transiciones en los iones  $\text{Tb}^{3+}$ ); de los cuales, la banda situada a 543nm, en el vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag, es la más intensa y corresponde a una emisión en la región verde.

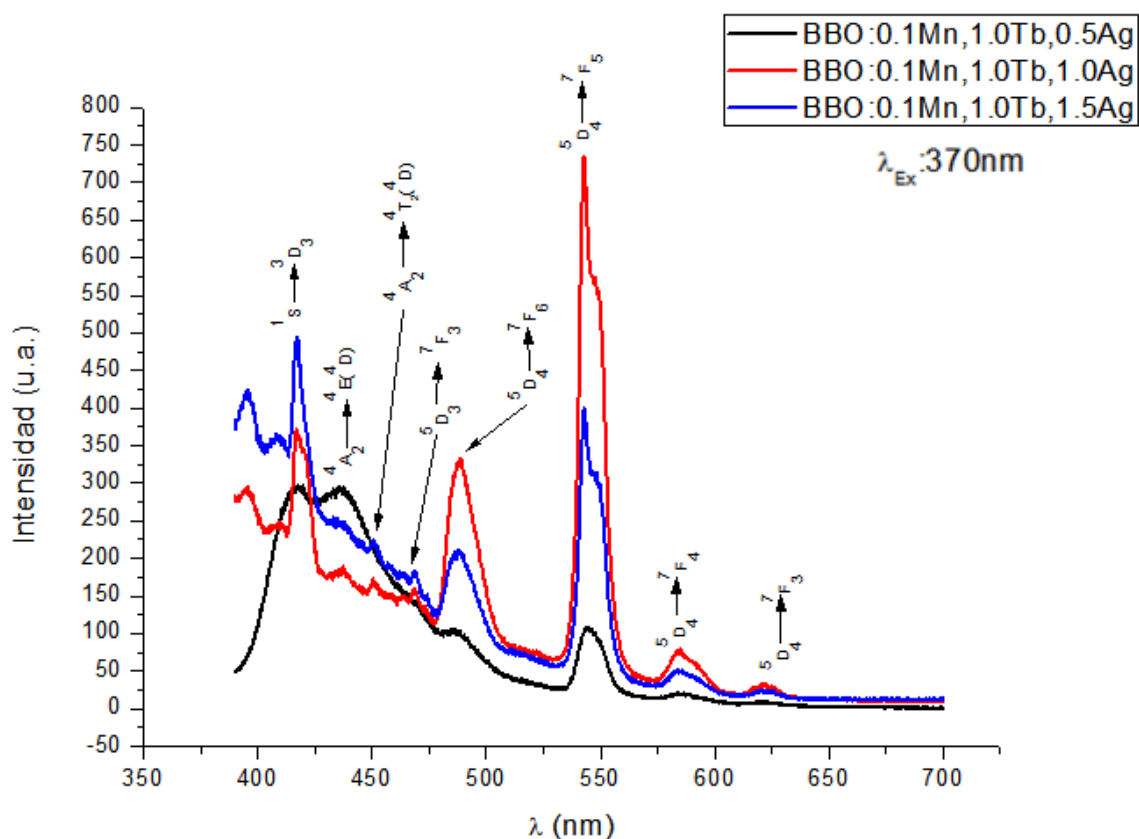


Figura 58. Espectro de emisión (con  $\lambda_{exc}$ : 370nm) de vidrios BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

Estas bandas de emisión son originadas en los niveles fundamentales  $^1S$  (estado fundamental de los electrones del ion  $Ag^+$ ),  $^4A_2$  (estado fundamental de los electrones del ion  $Mn^{2+}$ ),  $^5D_3$  y  $^5D_4$  (estados fundamentales de los electrones del ion  $Tb^{3+}$ ), teniendo relajaciones no-radioativas a los niveles  $^3D_3$ ,  $^4E(^4D)$ ,  $^4T_2(^4D)$ ,  $^7F_3$  y  $^7F_j$  [ $j=6, 5, 4$  y  $3$ ], respectivamente.

En la figura 58 se puede observar la variación en la intensidad de emisión de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [ $x=0.5, 1.0$  y  $1.5\%$ ]; conforme se incrementa la cantidad de Plata en el sistema, la intensidad luminosa también incrementa; inicialmente, con la concentración más baja de iones  $Ag^+$ , la emisión más intensa se obtiene debido a los iones de los metales de transición, obteniendo emisión de luz blanca y muy cercana al ultravioleta, debido a que esta banda es muy ancha, por lo que abarca un amplio rango de longitudes de onda; siendo las transiciones características de estos iones:  $Ag^+$  ( $^1S \rightarrow ^3D_3$ ), y  $Mn^{2+}$  [ $^4A_2 \rightarrow ^4E(^4D)$  y  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4D)$ ], mientras que las transiciones correspondientes a los iones  $Tb^{3+}$  tienen una menor intensidad de emisión.

Al incrementar la concentración de Plata hasta  $1.0\%$ , se observa un incremento en la intensidad de emisión en las transiciones correspondientes a los iones  $Tb^{3+}$  ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$  y  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  [ $j=6, 5, 4$  y  $3$ ]), así como una reducción en el ancho de la banda más intensa, lo que indica que el color de emisión de luz es más puro. A su vez, en este mismo sistema, las transiciones  $^4A_2$  son reducidas en gran manera, provocando que estas bandas sean más angostas, esto ocurre debido a la transferencia de energía por interacciones electromagnéticas adyacentes, de los iones  $Mn^{2+}$  a los iones  $Tb^{3+}$ , por lo tanto, al disminuir la intensidad de emisión de los iones  $Mn^{2+}$ , incrementa la intensidad de emisión de los iones  $Tb^{3+}$ .

Por último, en el sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag, se observa una reducción en la intensidad de emisión o un apagamiento de la luminiscencia (efecto quenching), debido a la saturación del sistema en la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , correspondiente a los iones  $Tb^{3+}$ , mientras que la intensidad de emisión en la transición  $^1S \rightarrow ^3D_3$  es la mayor de todas en este sistema, por lo que el vidrio tiene una emisión de luz en el ultravioleta; con base en los resultados anteriores, se concluye que el vidrio más eficiente fue el BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag.



La emisión global de los vidrios fue caracterizada por su diagrama de cromaticidad CIE con la intensidad de emisión en cada uno de los sistemas analizados, obteniendo el diagrama de la figura 59, donde cada punto marcado corresponde a una concentración diferente de iones dopantes.

El punto “a” corresponde al sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, su color de emisión es muy cercano a una emisión en la región ultravioleta y azul. En seguida se observa el punto “b”, correspondiente al sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag, en el cual, la intensidad luminosa es incrementada, emitiendo color verde, cabe resaltar que este sistema es el de mayor emisión de radiación. Finalmente, el punto “c”, correspondiente al sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag, el cual disminuyó su intensidad luminosa, emitiendo en color azul-violeta.

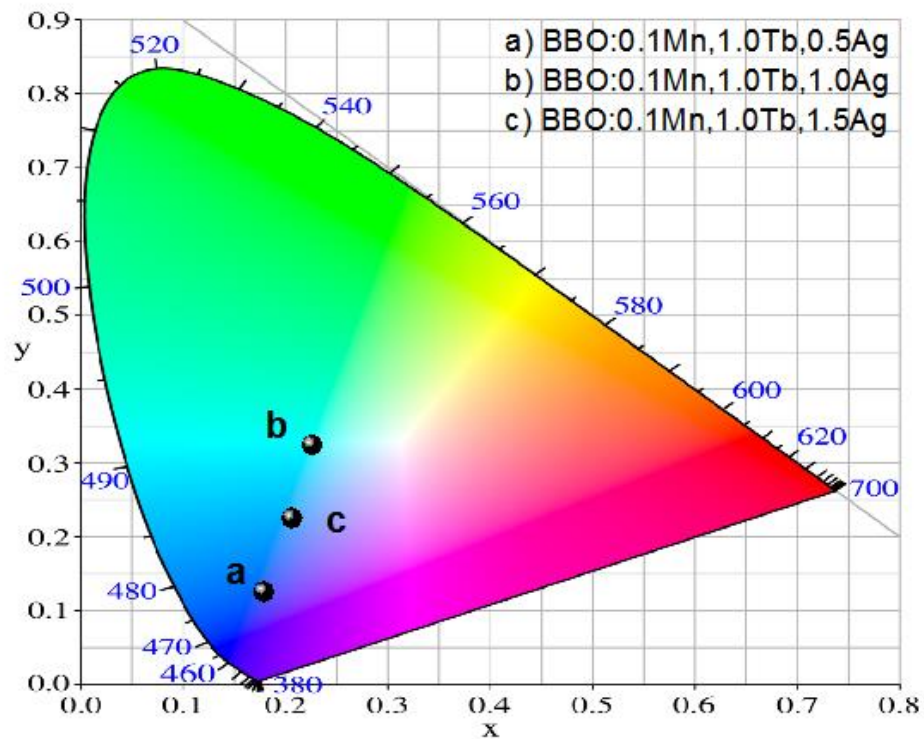


Figura 59. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas, de acuerdo, a la expresión (1), los resultados se muestran en la tabla 15:

**Tabla 15. % de pureza en cada sistema de BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%].**

<b>Sistema</b>	<b>(x<sub>s</sub>, y<sub>s</sub>)</b>	<b>(x<sub>d</sub>, y<sub>d</sub>)</b>	<b>(x<sub>i</sub>, y<sub>i</sub>)</b>	<b>%pureza</b>
BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag	(0.1795, 0.1269)	(0.12527, 0.04503)	(0.3101, 0.3162)	70.08
BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag	(0.2247, 0.3269)	(0.03059, 0.35054)		30.56
BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag	(0.2062, 0.2269)	(0.09304, 0.11702)		46.5

En la tabla 15 se observa que el sistema BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, es el que emite luz de un color más puro, con 70% de pureza; esto puede ser comprobado, ya que es la emisión que más se acerca a los bordes del diagrama CIE, además de que su espectro de emisión abarca menor cantidad de longitudes de onda; sin embargo, el vidrio con mayor intensidad de emisión (BBO:0.1Mn,1.0Tb), es el que emite luz con menos pureza, debido a que es el más cercano a una emisión de luz verde combinada con luz blanca, y como es conocido, la luz blanca está compuesta por ondas a diversas frecuencias, además de que este espectro de emisión presenta bandas características de los iones dopantes con mayor intensidad de emisión.

### **8.7.2 Microscopía de calefacción de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%]**

Se realizó microscopía de calefacción, esta técnica permite seguir la evolución de la muestra en función de la temperatura, registrando el área de la muestra, ancho, alto, así como su factor de forma.

En la figura 60, se registran las temperaturas características utilizadas en la microscopia de calefacción para los diversos sistemas sintetizados; estas formas son: forma inicial de la muestra, inicio de contracción, máxima contracción, reblandecimiento, media bola y fluencia [Coloranda S.L., 2014].

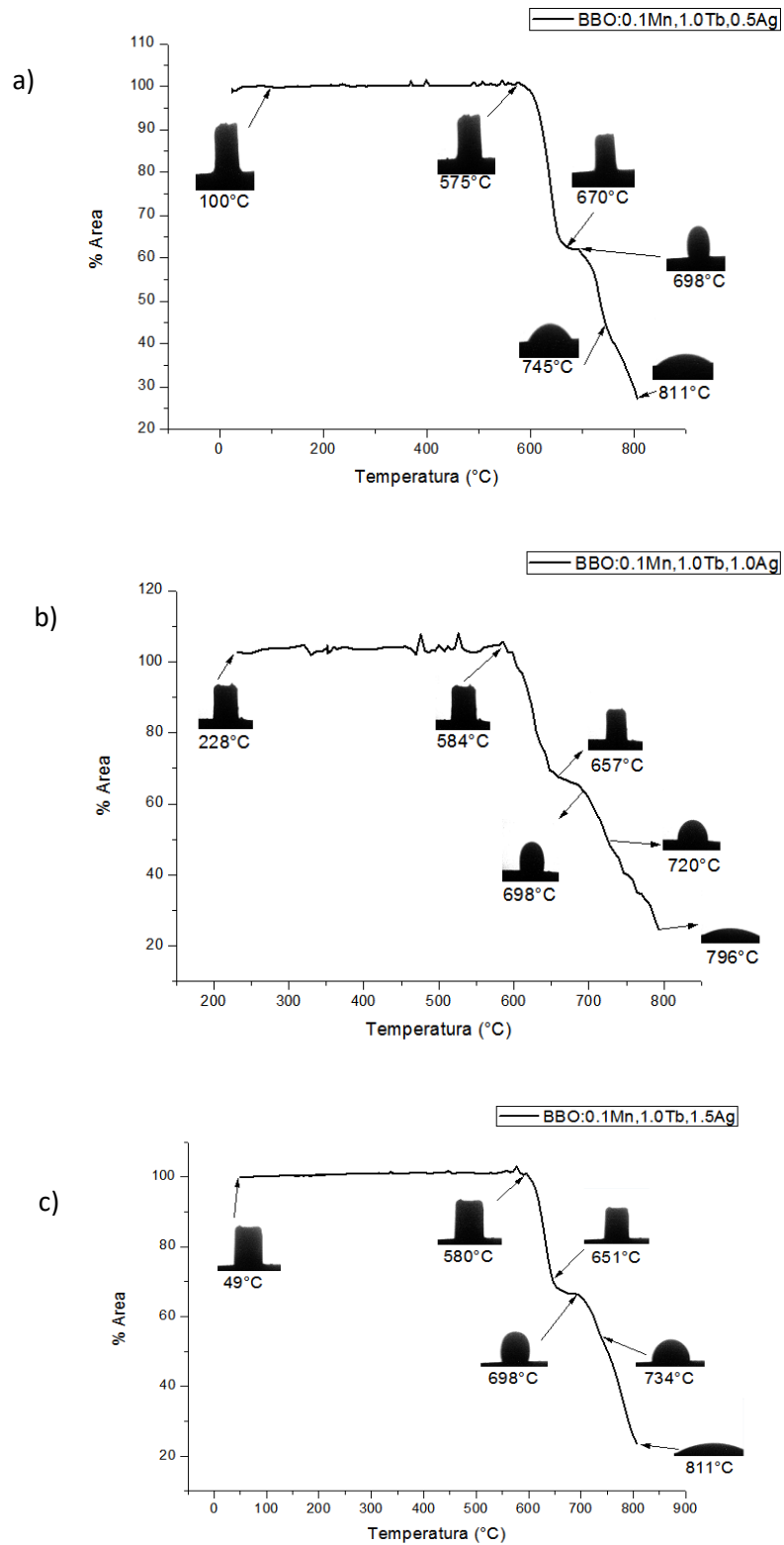


Figura 60. Variación de la forma y área del vidrio en función de la temperatura de los vidrios BBO  
a)BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, b)BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag y c)BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag

La primera etapa de la microscopía de calefacción es la forma inicial de la probeta a una cierta temperatura, siendo estas de 100, 228 y 49°C, para los sistemas tridopados cuando son dopados con 0.5, 1.0 y 1.5% Ag, respectivamente; en esta forma inicial de la probeta, el material mantiene el 100% de su área.

Posteriormente se observa un inicio de contracción, lo cual indica que el material comienza a perder ligeramente altura y área, estas temperaturas son: 575°C (vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag), 584°C (vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag) y 580°C (vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag); seguido, se muestra la máxima contracción que puede tener la probeta antes de cambiar de forma, mostrando una reducción notable en el área, siendo esta de 37, 32 y 30%, para una temperatura de 670, 657 y 651°C, respectivamente.

En un ligero incremento de temperatura, se observa un cambio de forma en la probeta analizada a una esfera, lo cual indica el momento en que el material comienza a reblandecer, estas temperaturas son 698°C para los tres sistemas de los vidrios tridopados; en un incremento de aproximadamente 30°C, la probeta cambia su forma a media bola, conservando un 50% de su área original.

La última fase que tiene la probeta antes de fundirse, es llegar a su punto de fluencia, en este punto el área del material se reduce significativamente, contando solo con un 25% del material, estas temperaturas de fluencia son 811, 796 y 814°C, para los sistemas tridopados con 0.5, 1.0 y 1.5Ag.

Es importante resaltar que las temperaturas de cada uno de los virios sintetizados, al cambiar la forma característica, no varía en gran manera, por lo que se puede concluir que, el cambio de forma en los vidrios no se ve afectada a bajas concentraciones de dopantes.

### **8.7.3 Dilatometría de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%]**

Se realizó un análisis de temperatura por dilatometría, esta técnica indica los cambios en la dimensión de los sólidos con un cambio de temperatura, indicando la temperatura de reblandecimiento y la temperatura de fusión, así como los coeficientes de dilatación.

Estas curvas obtenidas por dilatometría son mostradas en la figura 61.

Las curvas mostradas, indican los puntos de cristalización vítrea ( $T_g$ ), y la temperatura de reblandecimiento ( $T_d$ ); la primera es la temperatura característica de los materiales amorfos, por debajo de esta temperatura, el material es amorfo; por encima de esta, el material puede ser semicristalino o cristalino; mientras que la segunda se refiere a la temperatura donde el material comienza a fortalecerse y endurecerse [Seymour R.B., 2002].

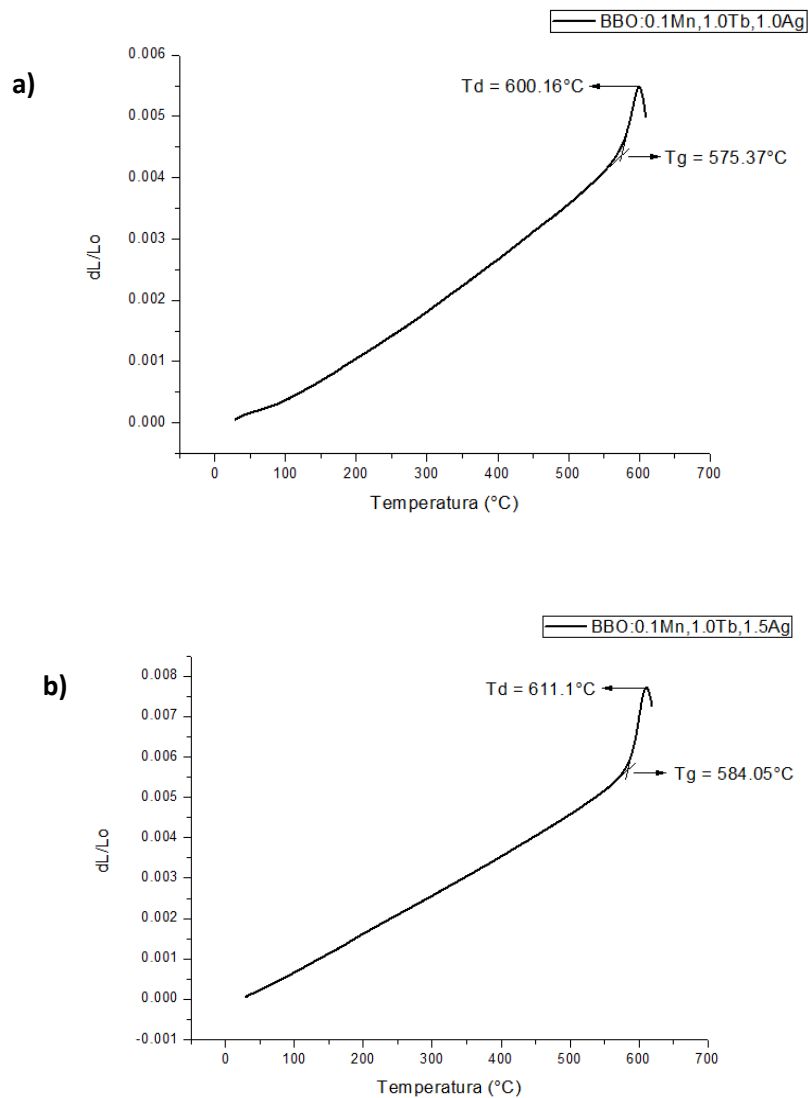


Figura 61. Curvas de dilatometría. a) BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag; b) BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag

Las dilatométrías indican temperaturas de cristalización vítrea ( $T_g$ ) y de reblandecimiento ( $T_d$ ), muy similares para los vidrios analizados; en la figura 61 se observa que el vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag, tuvo una  $T_g$  de 575.37°C y una  $T_d$  de 600.16°C; mientras que para el vidrio con 1.5Ag, se obtuvieron unas  $T_g$  y  $T_d$ , de 584.05 y 611.1°C, respectivamente.

Con la curva de la dilatometría, se determinaron los coeficientes de expansión térmica ( $\alpha$ ) de los sistemas obtenidos, los cuales son mostrados en la tabla 16.

Tabla 16. Coeficientes de expansión térmica para los vidrios BBO:0.1Mn, 1.0Tb,1.0Ag y BBO:0.1 Mn, 1.0Tb,1.5Ag

	<b>T<sub>g</sub></b> [°C]	<b>T<sub>d</sub></b> [°C]	<b><math>\alpha</math></b> [°C] : [1/K]
<b>BBO:0.1Mn.1.0Tb1.0Ag</b>	575.37	600.16	332-350 : 8.304x10 <sup>-6</sup> 332-400 : 8.466x10 <sup>-6</sup> 332-450 : 8.729x10 <sup>-6</sup> 332-460 : 8.751x10 <sup>-6</sup>
<b>BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag</b>	584.05	611.1	332-350 : 9.642x10 <sup>-6</sup> 332-400 : 9.762x10 <sup>-6</sup> 332-450 : 9.97x10 <sup>-6</sup> 332-470 : 10.026x10 <sup>-6</sup>

Al incrementar el intervalo de temperatura, los coeficientes de expansión térmica también incrementan, esto es debido a que las vibraciones de las moléculas aumentan, al hacerlo, la distancia entre ellas comienza a ser más grande, produciendo la dilatación del vidrio.

Se puede observar que los vidrios BBO tienen una  $T_g$  muy cercana entre sí, al incrementar la temperatura, los vidrios BBO con 1.0Ag tienen un cambio de longitud, con un coeficiente de aproximadamente 8 x10<sup>-6</sup> [1/K], mientras que la expansión térmica de los vidrios con 1.5Ag, se ve incrementada, teniendo un coeficiente aproximadamente de 9 x10<sup>-6</sup> [1/K] .

#### **8.7.4 Análisis térmico diferencial (ATD) de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%]**

Esta técnica de caracterización obtiene la diferencia de temperatura entre dos puntos de la muestra en función del tiempo, mostrando si se tienen cambios endotérmicos o exotérmicos, así como la variación en la masa de la muestra.

A continuación, en la figura 62, se presentan los resultados obtenidos en cada sistema medido.

Se obtuvieron los diagramas ATD de vidrios BBO:0.1Mn,1.0b,xAg [x = 0.5, 1.0 y 1.5%].

En los tres casos se observan dos bandas correspondientes a procesos exotérmicos, así como pérdidas significativas de peso, debido a la evaporación del excedente de agua o a la volatilización del Boro.

Las temperaturas T<sub>g</sub> y T<sub>c</sub>, resultan a 322.66 y 684.92°C (para el vidrio con 0.5Ag); 420.60 y 690.87°C (para el vidrio con 1.0Ag); 438.66 y 685.24°C (para el vidrio con 1.5Ag), respectivamente.

Entre estas dos bandas exotérmicas, se observa un pico hacia abajo, el cual corresponde a un proceso endotérmico, resultando en una temperatura de semi cristalización (T<sub>x</sub>); la cual indica la temperatura a la que el vidrio comenzará a cristalizar durante el tratamiento térmico; dicha semi cristalización se obtiene a 660.67, 608.54 y 608.24 °C, para los sistemas BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag y BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag respectivamente.

Hay una variación en los T<sub>g</sub> de las técnicas de ATD y dilatometría, esto es debido a que son técnicas diferentes y se han realizado en diferente atmósfera.

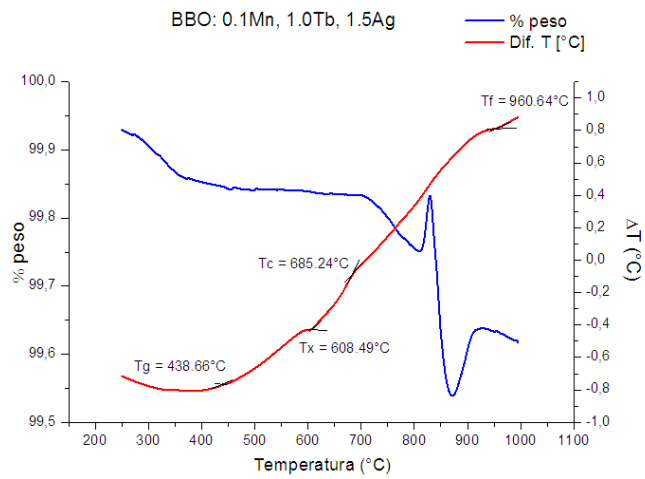
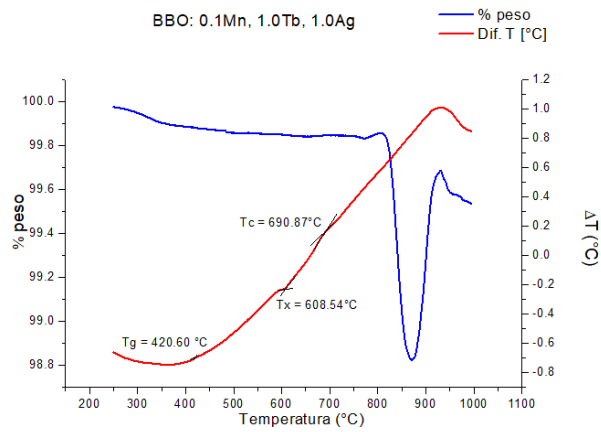
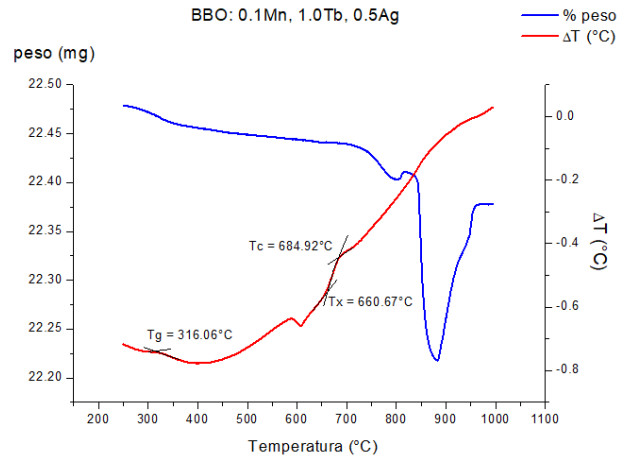


Figura 62. (ATD) Análisis térmico diferencial de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].



### 8.7.5 Análisis ultravioleta visible (UV-vis) de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=1.0 y 1.5%]

Los espectros UV-vis se obtuvieron midiendo la absorbancia de los vidrios obtenidos, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer UV WinLab 6.3.2.0749 Lambda900. Lámpara de deuterio y una de Tungsteno como fuentes de radiación.

El espectro de transmitancia de los vidrios BBO, es mostrado en la figura 63.

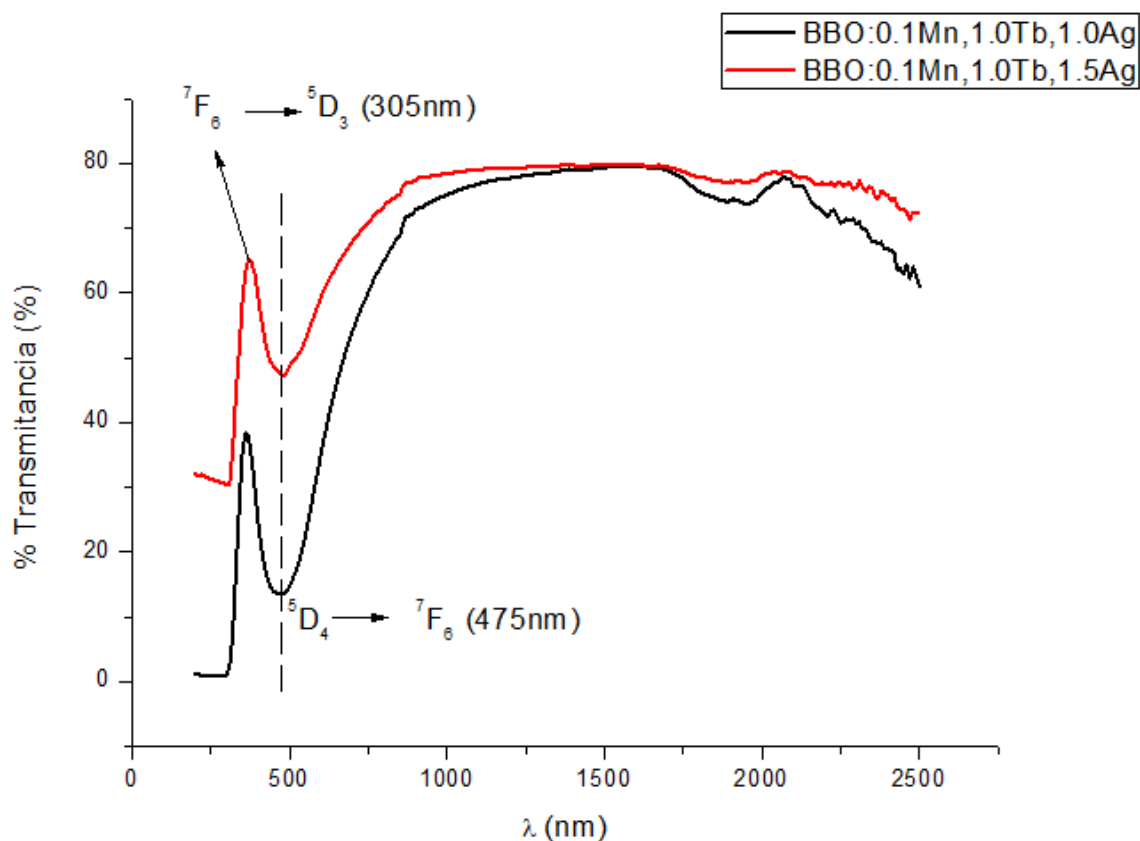


Figura 63. Espectro de transmitancia UV-vis de los vidrios tridopados BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=1.0 y 1.5%].

El espectro de UV-vis muestra un borde de absorción a 304nm para los vidrios tridopados, este espectro de transmisión se encuentra en un rango de 200-2500nm.

Para ambos vidrios analizados, la absorción de energía comienza a 305nm, obteniendo una banda de transmisión luminiscente a 475nm correspondiente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  del diagrama de Dieke. Los vidrios BBO tridopados, tienen una máxima transmisión óptica de 80% aproximadamente, lo que indica que el proceso de fundición de solventes, es un buen método para obtener vidrios luminiscentes eficientes con buena transparencia.

Las bandas de absorción corresponden a las transiciones ocurridas en los orbitales 4f-4f del ion  $Tb^{3+}$ , el cual es el ion activador de la luminiscencia. Se muestra un pico de interés a 375nm, producido por las transiciones  $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ , en el estado fundamental; esto es comprobado ya que es la banda más intensa mostrada en el espectro de excitación del ion  $Tb^{3+}$ . Debido a esta absorción, se produce la fotoluminiscencia a 475 nm, correspondiente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  en el estado excitado.

#### **8.7.6 Microscopía de calefacción de los vidrios BBOC:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%]**

Se realizó microscopía de calefacción, esta técnica permite seguir la evolución de la muestra en función de la temperatura, registrando el área de la muestra, ancho, alto, así como su factor de forma.

En la figura 64, se registran las temperaturas características utilizadas en la microscopia de calefacción para los diversos sistemas sintetizados; estas formas son: forma inicial de la muestra, inicio de contracción, máxima contracción, reblandecimiento, media bola y fluencia [Coloranda S.L., 2014].

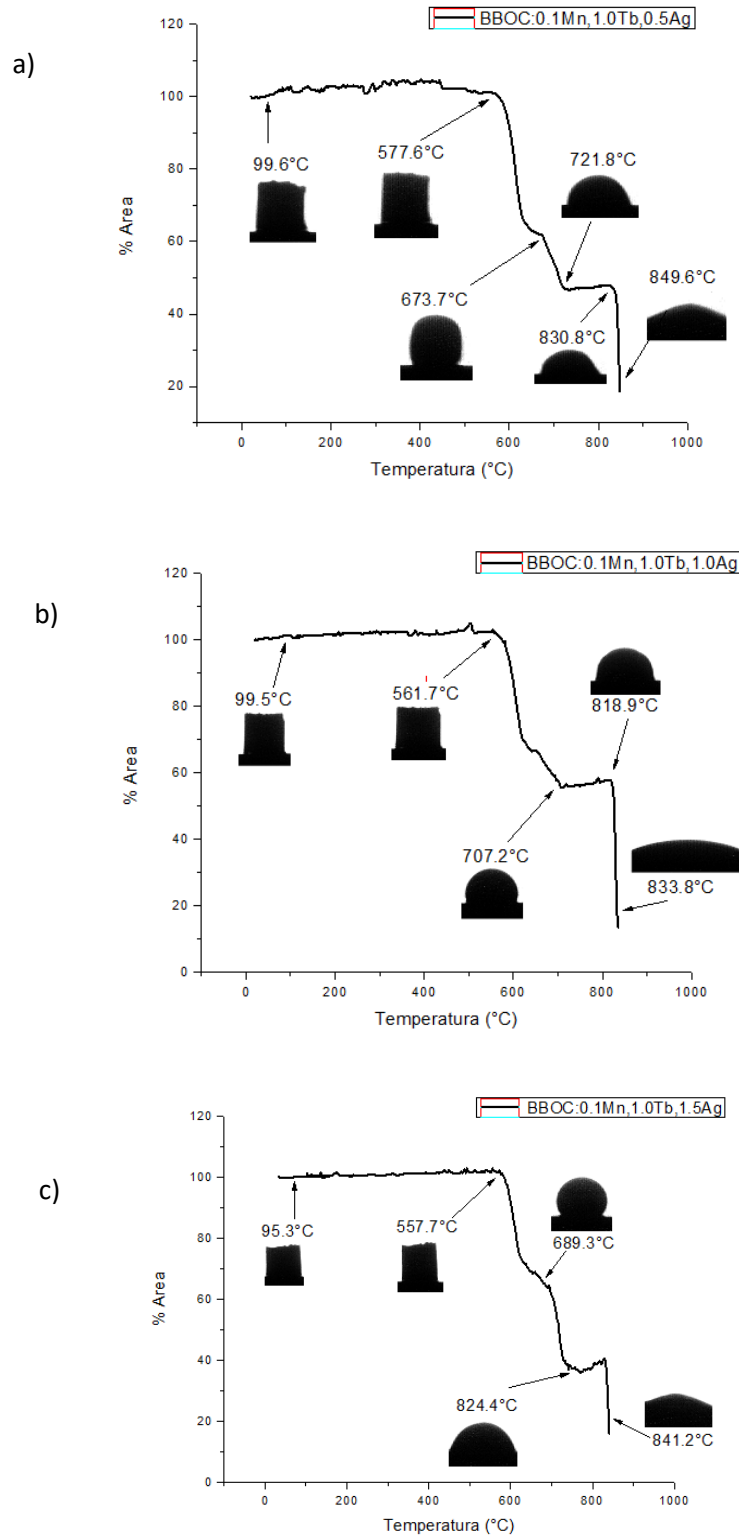


Figura 64. Variación de la forma y área del vidrio en función de la temperatura de los vidrios BBOC a)BBOC:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, b)BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag y c)BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag

La primera etapa de la microscopía de calefacción es la forma inicial de la probeta a una cierta temperatura, siendo estas de 99.6, 77.5 y 95.3°C, para los sistemas tridopados cuando son dopados con 0.5, 1.0 y 1.5% Ag, respectivamente; en esta forma inicial de la probeta, el material mantiene el 100% de su área.

Posteriormente se observa un inicio de contracción, lo cual indica que el material comienza a perder ligeramente altura y área, estas temperaturas son: 577.6°C (vidrio BBOC:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag), 561.7°C (vidrio BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag) y 557.7°C (vidrio BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag); seguido, se muestra la máxima contracción que puede tener la probeta antes de cambiar de forma, mostrando una reducción notable en el área, siendo esta de 65, 66 y 74%.

En un ligero incremento de temperatura, se observa un cambio de forma en la probeta analizada, a una esfera, lo cual indica el momento en que el material comienza a reblandecer, estas temperaturas son 673.7, 707.2, 689.3°C, respectivamente, posteriormente, la probeta cambia su forma a media bola, conservando un 50% de su área original.

La última fase que tiene la probeta antes de fundirse, es llegar a su punto de fluencia, en este punto el área del material se reduce significativamente, contando solo con un 20% del material, estas temperaturas de fluencia son 849.6, 833.8 y 841.2°C, para los sistemas tridopados con 0.5, 1.0 y 1.5Ag.

Es importante resaltar que las temperaturas de cada uno de los virios sintetizados, al cambiar la forma característica, no varía en gran manera, por lo que se puede concluir que, el cambio de forma en los vidrios no se ve afectada a bajas concentraciones de dopantes.

### **8.7.7 Dilatometría de los vidrios BBOC:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%]**

Se realizó un análisis de temperatura por dilatometría, esta técnica indica los cambios en la dimensión de los sólidos con un cambio de temperatura, indicando la temperatura de reblandecimiento y la temperatura de fusión, así como los coeficientes de dilatación.

Estas curvas obtenidas por dilatometría son mostradas en la figura 65.

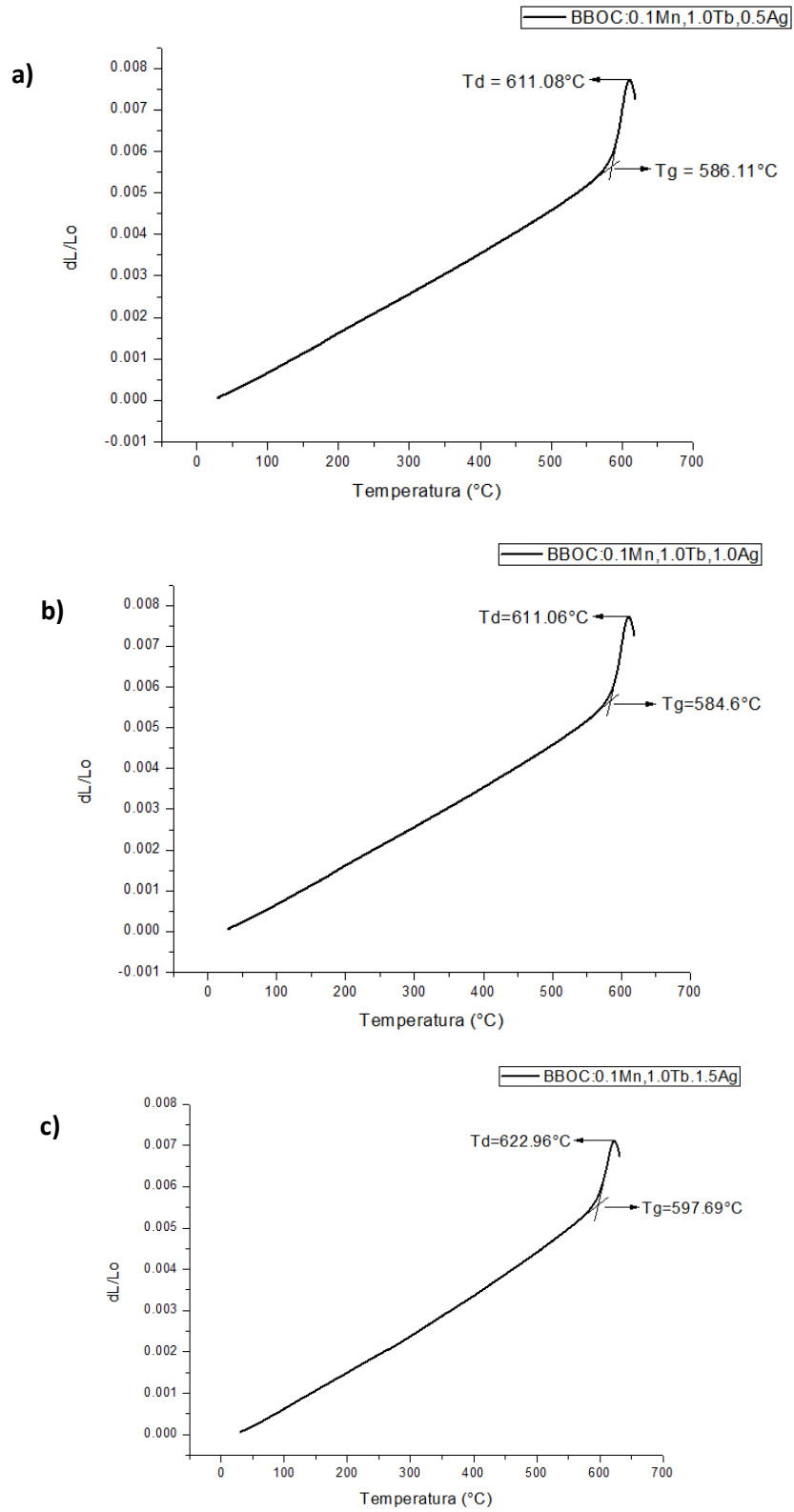


Figura 65. Curvas de dilatometría. a) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag; b) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag; c) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag

Las dilatométrías indican temperaturas de cristalización vítrea ( $T_g$ ) y de reblandecimiento ( $T_d$ ), muy similares para los vidrios analizados; en la figura 65 se observa que los vidrios con 0.5 y 1.0Ag tienen temperaturas de cristalización vítrea y de reblandecimiento muy similares; estas son de 586 y 611°C, respectivamente, para el caso del vidrio BBOC:0.1Mn,1.0Tb0.5Ag; mientras que para el caso del vidrio BBOC tridopado, con una concentración de 1.0Ag, se obtuvo una  $T_g$  de 584°C y  $T_d$  de 611°C. Al realizar un tratamiento térmico entre estas temperaturas, el material comenzará a cristalizar.

Al incrementar la concentración a 1.5Ag, las temperaturas características de las dilatométrías incrementan, siendo estas de 597°C ( $T_g$ ) y 622°C ( $T_d$ ).

Al comparar los resultados de las dilatométrías de los vidrios BBO y BBOC, se observa que no tienen una diferencia significativa, por lo que se concluye que los dopantes no intervienen en el proceso de dilatación de los vidrios de borato de Bario.

Con la curva de la dilatometría, se determinaron los coeficientes de expansión térmica ( $\alpha$ ) de los sistemas obtenidos, los cuales son mostrados en la tabla 17.

Tabla 17. Coeficientes de expansión térmica para los virios BBOC:0.1Mn, 1.0Tb,xAg [ $x=0.5, 1.0$  y 1.5%].

	<b><math>T_g</math></b> [°C]	<b><math>T_d</math></b> [°C]	<b><math>\alpha</math></b> [°C] : [1/K]
<b>BBOC:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag</b>	586.11	611.08	332-400 : $10.015 \times 10^{-6}$ 332-450 : $10.185 \times 10^{-6}$ 332-470 : $10.251 \times 10^{-6}$
<b>BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag</b>	584.6	611.06	332-350 : $8.728 \times 10^{-6}$ 332-400 : $9.145 \times 10^{-6}$ 332-450 : $9.38 \times 10^{-6}$ 332-460 : $9.389 \times 10^{-6}$
<b>BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag</b>	597.69	622.96	332-400 : $9.73 \times 10^{-6}$ 332-450 : $10.036 \times 10^{-6}$ 332-470 : $10.09 \times 10^{-6}$

Al incrementar el intervalo de temperatura, los coeficientes de expansión térmica también incrementan, esto es debido a que las vibraciones de las moléculas aumentan, al hacerlo, la distancia entre ellas comienza a ser más grande, produciendo la dilatación del vidrio.

### **8.7.8 Análisis térmico diferencial (ATD) de los vidrios BBOC:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%]**

Esta técnica de caracterización se obtiene la diferencia de temperatura entre la muestra en función del tiempo, mostrando si se tienen cambios endotérmicos o exotérmicos, así como la variación en la masa de la muestra.

A continuación, en la figura 66, se presentan los resultados obtenidos en cada sistema medido.

Se obtuvieron los diagramas ATD de vidrios BBOC:0.1Mn,1.0b,xAg [x = 0.5, 1.0 y 1.5%]. En los tres casos se observan dos bandas correspondientes a procesos exotérmicos, así como pérdidas significativas de peso, debido a la volatización del Boro, sin embargo, esta pérdida de peso es menor que la pérdida de peso obtenida en los vidrios BBO.

Las temperaturas T<sub>g</sub> y T<sub>c</sub>, resultan a 707 y 895°C (para el vidrio con 0.5Ag); 699 y 876°C (para el vidrio con 1.0Ag); 704 y 903°C (para el vidrio con 1.5Ag), respectivamente.

Entre estas dos bandas exotérmicas, se encuentra una banda correspondiente a un proceso endotérmico, la cual resulta en una temperatura de semi cristalización (T<sub>x</sub>); la cual indica la temperatura a la que el vidrio comenzará a cristalizar durante el tratamiento térmico; dicha semi cristalización se obtiene a 880, 761, 876°C, para los sistemas BBOC:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag y BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag respectivamente.

Hay una variación en los T<sub>g</sub> de las técnicas de ATD y dilatometría, esto es debido a que son técnicas diferentes y se han realizado en diferente atmosfera.

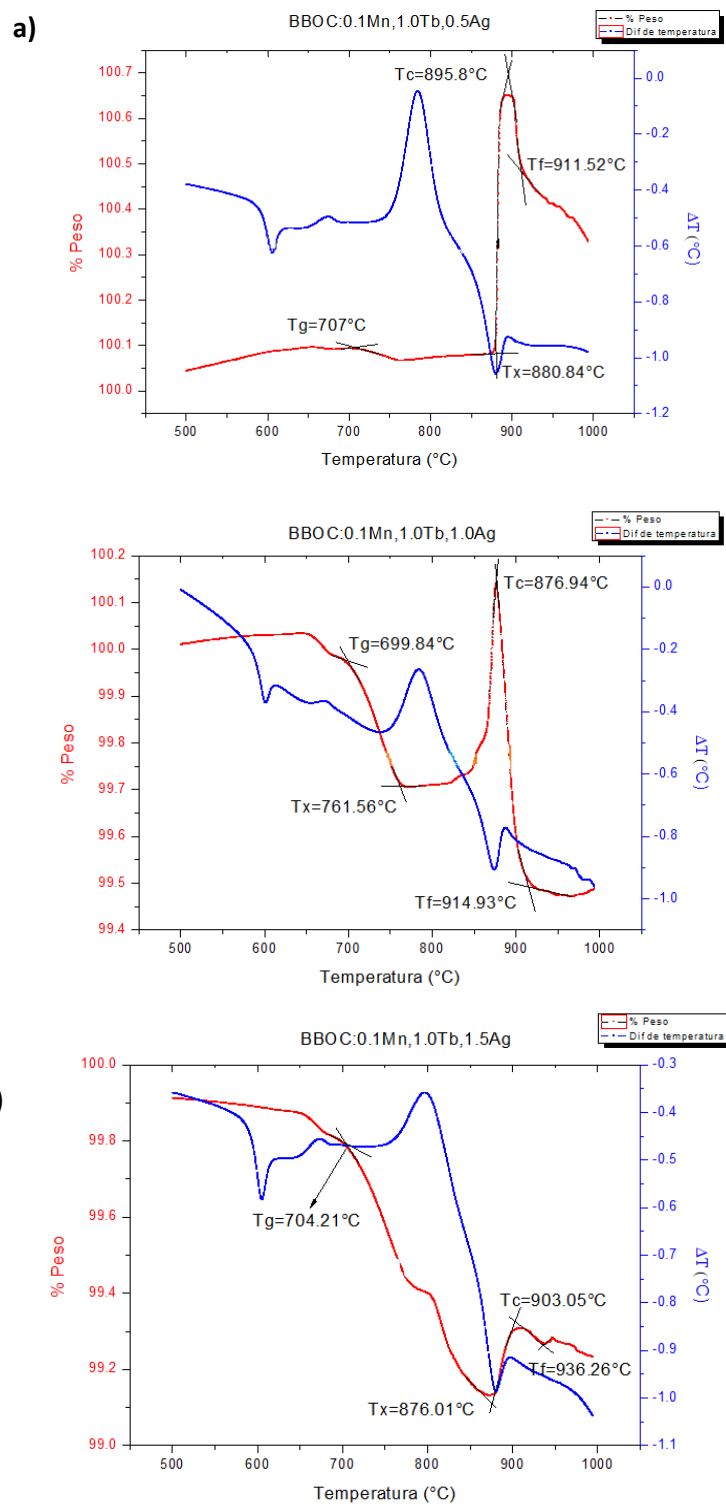


Figura 66. (ATD) Análisis térmico diferencial de los vidrios BBOC:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%]; a) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag; b) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag; c) BBOC:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag.



### 8.7.6 Análisis ultravioleta visible (UV-vis) de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=1.0 y 1.5%]

Los espectros UV-vis se obtuvieron midiendo la absorbancia de los vidrios obtenidos, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer UV WinLab 6.3.2.0749 Lambda900. Lámpara de deuterio y una de Tungsteno como fuentes de radiación.

El espectro de transmitancia de los vidrios BBOC, es mostrado en la figura 67.

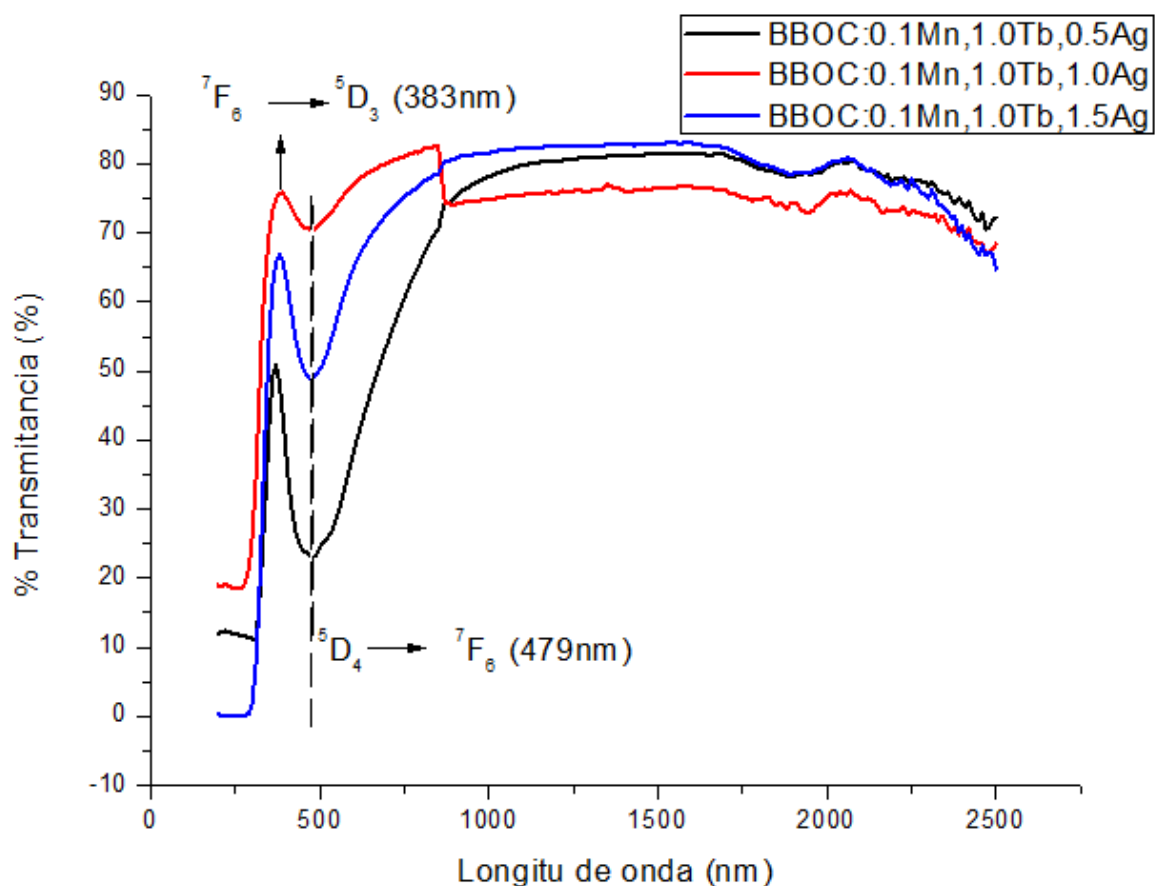


Figura 67. Espectro de transmitancia UV-vis de los vidrios tridopados BBOC:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

El espectro de UV-vis muestra un borde de absorción a 383nm para los vidrios tridopados, este espectro de transmisión se encuentra en un rango de 200-2500nm.

Para los vidrios analizados, la absorción de energía comienza a 383nm, obteniendo una banda de transmisión luminiscente a 479nm correspondiente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  del diagrama de Dieke. Los vidrios BBOC tridopados, con 1.5Ag tienen una máxima transmisión óptica de 83% aproximadamente, lo que indica que el proceso de fundición de solventes, es un buen método para obtener vidrios luminiscentes eficientes con buena transparencia.

Las bandas de absorción corresponden a las transiciones ocurridas en los orbitales 4f-4f del ion  $Tb^{3+}$ , el cual es el ion activador de la luminiscencia. Se muestra un pico de interés a 383nm, producido por las transiciones  $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ , en el estado fundamental; esto es comprobado ya que es la banda más intensa mostrada en el espectro de excitación del ion  $Tb^{3+}$ . Debido a esta absorción, se produce la fotoluminiscencia a 479 nm, correspondiente a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  en el estado excitado.

Las longitudes de onda de los vidrios BBO y BBOC, tuvieron la misma absorbancia y transmitancia correspondiente al ion activador, que en este caso, es el ion Terbio.

## 9. CONCLUSIONES

Se sintetizaron vidrios de borato de Bario, estos son nombrados BBO (utilizando como precursores Hidróxido de Bario y ácido bórico), y BBOC (utilizando como precursores carbonato de Bario y Boro vítreo), los cuales fueron dopados con iones Ag, Tb, Mn, Ag/Tb, Ag/Mn, Tb/Mn y Ag/Tb/Mn; variando las concentraciones del ion sensibilizador en cada caso.

Con base en los resultados de fotoluminiscencia, se determinó que las muestras con 1.0Ag; 1.5Mn; 1.5Tb (para los vidrios BBO y BBOC); 0.1Mn/1.5Ag; 0.1Mn/1.0Tb; 1.0Ag/1.0Tb y 0.1Mn/1.0Tb/1.0Ag, fueron las que resultaron ser más eficientes, ya que presentaron una mayor emisión de luz; de los cuales, los vidrios dopados con Ag, Mn, Ag/Mn y Tb/Mn, resultaron tener una emisión en azul-blanco con una pureza de 85, 69, 54 y 39%, respectivamente; mientras que los sistemas restantes, tuvieron una emisión en una longitud de onda de 545nm, correspondiente a una emisión en verde (según el diagrama de

cromaticidad CIE), debido a la activación de los iones Terbio; estas emisiones se dan en las siguientes transiciones de los estados excitados: para los vidrios monodopados con 1.0Ag, 1.5Mn y 1.5Tb, las transiciones de emisión fueron  $^1S \rightarrow ^3D_3$  (410nm),  $^4E(^4D) \rightarrow ^4A_2$  (410nm) y  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (545nm), respectivamente; para los vidrios codopados con Ag/Mn, la emisión más eficiente fue de color blanco, debido a que abarca diversas longitudes de onda correspondientes a ambos iones dopantes, siendo estas transiciones  $^1S \rightarrow ^3D_3$  y  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4D)$  (banda localizada en un rango de 421-464nm); para el vidrio dopado con Tb/Mn, la transición del sistema resultó ser la del Manganeseo ( $^4A_2 \rightarrow ^4E(^4D)$ , 417 nm), mientras que la transición correspondiente a la emisión más eficiente del vidrio Ag/Tb resultó ser la del Terbio ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) (548 nm), debido a que esta última emisión resultó debido a los iones Terbio, las transiciones correspondientes a los vidrios tridopados, son las mismas.

Con base en los espectros de emisión y tiempos de decaimiento, se pudo comprobar la transferencia de energía entre iones dopantes. En el vidrio Mn/Ag, la transferencia de energía se realiza entre iones Manganeseo, debido a que al incrementar la concentración de Plata en el sistema, una banda característica de los iones Manganeseo ( $^4A_2 \rightarrow ^4T(^4G)$ ) se ve reducida, mientras que la transición  $^4A_2 \rightarrow ^4T(^4D)$  se ve incrementada, llegando a la misma intensidad de emisión correspondiente a los iones Plata; este sistema tuvo un incremento en su tiempo de decaimiento, siendo este incremento de 8 ms aproximadamente.

En el vidrio BBO:1.0Ag,xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%], la transferencia de energía se realiza de los iones  $Ag^+$  (ion sensibilizador) a los iones  $Tb^{3+}$  (ion activador); debido a que, inicialmente con una menor concentración de Terbio, la mayor emisión se debe a los iones  $Ag^+$ ; sin embargo, al incrementar la concentración de lantánido, la banda correspondiente al metal de transición, se ve adelgazada y disminuida, mientras que las bandas correspondientes al lantánido, se incrementa de gran manera. El tiempo de decaimiento en el vidrio más eficiente fue el mayor (2.54ms), por lo que el electrón ha transitado a niveles energéticos superiores, desde los cuales tiene la emisión de luz a una mayor distancia. En este caso, se presentó un efecto quenching, (disminución de la luminiscencia debido a la saturación del sistema).

En el último vidrio codopado (BBO:0.1Mn,xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%]), se llevó a cabo la transferencia de energía de los iones Terbio a los iones Manganeseo, comprobado por su

espectro de emisión; inicialmente el vidrio con 0.5Tb, tuvo una emisión en verde a 545nm, sin embargo, al incrementar la concentración de iones lantánidos a 1.0Tb, las bandas correspondientes a las transiciones del Terbio, son disminuidas, mientras que la banda correspondiente al Manganeseo, incrementa de gran manera. Este vidrio tuvo un tiempo de decaimiento de 2.28ms.

En el sistema tridopado la transferencia de energía se realiza de los metales de transición (sensibilizador) a los iones Terbio (activador); inicialmente, las bandas más intensas son de los metales de transición, mientras que los picos correspondientes al Terbio, son de menor tamaño; al incrementar la concentración a 1.0Ag el pico más intenso correspondiente a los iones  $Mn^{2+}$  desaparece, mientras que los picos correspondientes a los iones  $Ag^+$  se ve adelgazada y los de los iones  $Tb^{3+}$  es incrementada de gran manera, resultando en una emisión en verde; sin embargo, al incrementar la concentración a 1.5Ag, se observó un efecto quenching debido a la saturación del sistema, en este caso, la mayor intensidad de emisión se debe a los metales de transición, por lo que la emisión es blanca.

Los resultados obtenidos ayudan a comprender que en un sistema co-dopado, los iones Plata y Manganeseo, actúan como sensibilizadores, ayudando a incrementar la emisión de luz original del Terbio (activador), a su vez, es importante mencionar que las propiedades luminiscentes del material son estables conforme avanza el tiempo, es decir, estos pueden ser almacenados sin perder su intensidad de emisión.

El análisis térmico diferencial, la microscopia de calefacción, así como la dilatometría, brindan información sobre las temperaturas características del material.

Se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los vidrios BBO:Tb, BBOC:Tb, BBO:Mn,Tb,Ag y BBOC:Mn,Tb,Ag; siendo estas de 597, 592, 575 y 597°C, respectivamente; tal como puede ser observado, las temperaturas de cristalización vítrea ( $T_g$ ), no varían en gran manera con el cambio de dopantes, por lo que se concluye que a bajas temperaturas, la dilatación del vidrio no se ve afectada por los dopantes en el sistema.

Los resultados de los análisis por ATD muestran procesos exotérmicos en las temperaturas de cristalización vítrea ( $T_g$ ) y en la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), siendo estas de 632 y

795°C (BBO:1.5Tb), 714 y 840°C (BBOC:1.5Tb), 420 y 690°C (BBO:0.1Mn,1.0Tb1.0Ag), y 704 y 903°C (BBOC:0.1Mn,1.0Tb1.0Ag). Las Tg de las dilatométrías y de los ATD, son diferentes debido a que se realizaron en diferente atmósfera.

Se utilizó un microscopio de calefacción para observar la forma del vidrio conforme se incrementa la temperatura, obteniendo seis diferentes etapas: inicial, inicio de contracción, máxima contracción, reblandecimiento, media bola y fluencia. El reblandecimiento indica el paso del estado sólido del material, a la formación del vidrio; esta etapa se realiza a 698°C para el caso de los vidrios tridopados.

Al comparar los resultados de los vidrios BBO y BBOC, se concluye que los vidrios BBOC son más eficientes debido a que tienen una mayor transparencia, además de una mayor pureza en la radiación emitida, ya que en la síntesis no se agregan componentes extra, tal como agua, en el caso de los vidrios BBO.

Con los resultados obtenidos se puede considerar que la matriz de BBOC es una buena candidata para ser dopada con distintos tipos de iones, esta puede ser utilizada en dispositivos optoelectrónicos, alumbrado, sensores, detectores de enfermedades como el cáncer, entre otras aplicaciones.

La fabricación de nuevos materiales luminiscentes es muy importante para un buen desarrollo social, científico y económico.

El presente trabajo brinda información sobre el comportamiento de tres iones diferentes ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ), incorporados en una matriz de borato de Bario.

En los últimos años se ha estudiado el efecto luminiscente de iones  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en un sistema co-dopado, en la misma matriz; por lo que este escrito aporta nueva información útil sobre el incremento de la luminiscencia utilizando los tres diferentes iones en la matriz BBO y BBOC. Así mismo se hace una comparación de los efectos luminiscentes y cambios físicos de la matriz BBO y BBOC.

Con ayuda de los resultados obtenidos, se pueden reducir costos de producción e incrementar la eficiencia de los materiales luminiscentes que utilicen este tipo de iones.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

**Albella Martín J.M.**, Jiménez Lindon J.J., Martínez Duart J.M., (1988), Optoelectrónica y comunicación óptica, Madrid, 1º ED.

**Agarwal A.K.**, Lohani N.C., Pant T.C., Pant K.C., (1984), Buildup of the Acceptor Emission as a Result of Energy Transfer from  $Tb^{3+}$  to  $Sm^{3+}$  in Barium Borate Glass, Journal of Solid State Chemistry, vol. 54, 219-225.

**Antropova T.V.**, Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A., (2018), Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides, Journal of luminescence, 193, 29-33.

**Arenas Díaz J.P.**, (2012), “Estudio de la luminiscencia de vidrios fluoroindatos dopados con Erblio, Europio y Neodimio”, Proyecto terminal en Química, Universidad Industrial de Santander, unidad Bucarica.

**Arredondo Martínez G.V.**, (2016), Síntesis y Caracterización de fosfatos dopados con óxidos luminiscentes, Proyecto de Integración en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

**Atwood D.A.**; (2012); The Rare Earth Elements: Fundamentals and applications; ED. Wiley, 1º ed.

**Barbosa García O.**, Díaz Torres L.A., Meneses Nava M.A., Maldonado J.L.; (2000); Procesos de transferencia de energía no-radiativos y la eficiencia cuántica luminiscente en cristales láser; Revista Mexicana de Física; 2; 59-63.

**Berg J.**, Tymoczko J., Stryer L., (2008), Bioquímica, España, Reverté, 6<sup>th</sup> ed.

**Bird C.**, (2001), Química ambiental, España, ed. Reverté, 1ºED.

**Bünzli J.G.**, Piguet C., (2005), “Taking advantage of luminescent lanthanide ions”, Chemical Society Reviews, 34, 1048-1077.

**Caldiño U.**, Álvarez E., Speghini A., Bettinelli M., (2013), New greenish-yellow and yellowish-green emitting glass phosphors:  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  and  $Ce^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$  in zinc phosphates glasses, Journal of luminescence, vol.135, 216-220.

**Caldiño U.**, Speghini A., Bettinelli M., (2006), Optical spectroscopy of zinc metaphosphate glasses activated by  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  ions, Journal of Physics: Condensed matter, 18, 3499.

**Callister W.**, (1996), Ciencia e ingeniería de los materiales, España, Reverté, 2<sup>nd</sup> ed.

**Callister William D.**, (1996), Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales, vol. 2, España, Ed. Reverté, 1<sup>o</sup> ED.

**Carnali, W. T.**, Fields, P. R., Rajnak, K. (1968). Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb<sup>3+</sup>. The Journal of Chemical Physics, 49, 4447–4449.

**Chou T.W.**, Mylswamy S., Liu R.S., Chuang S.Z., (2005), Eu substitution and particle size control of Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S for the excitation by UV light emitting diodes, Solid State Communications, 136, 205-209.

**Coloranda S.L.**, (2014), Efectos metálicos nobles obtenidos mediante el desarrollo de tintas acuosas inkjet a través del empleo de materias primas cerámicas tradicionales, Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 53.

**Correcher V.**, García-guinea J., (2015), Análisis químico mediante técnicas espectroscópicas moleculares, Madrid, Ed Ciemat.

**Dadabhoy A.**, Faulkner S., Sammes P., (2005), “Triplet energy gap of acridone enables longer wavelength sensitization”, J. Chem. So., Perkin Trans., no. 2, 2359-2360.

**Fernández Ferrer J.**, Pujal Carrera M., (1992), Introducción a la Física, España, ed. Reverté, 1<sup>o</sup> ED.

**Fernández Navarro José María**, (2003), El vidrio, Madrid, España, Artegraf, 3<sup>o</sup>ed.

**Guidelli E.J.**, Ramos A.P., Baffa O.; (2016); Silver nanoparticle films for metal enhanced luminescence: Toward development of plasmonic radiation detectors for medical applications; Journal of Sensors and Actuators B: Chemical; 224; 248-255.

**Guo H.**, Feng Wang X., Deng Chen J., Li F., (2010); Ultraviolet light induced whitelight emission in Ag and Eu<sup>3+</sup> co-doped oxyfluoride glasses; Optical Society of America; 18; 1-6.

**Harris D.C.**; (2001); Análisis Químico Cuantitativo; ED, Reverté; 2<sup>o</sup> ed.

**Henderson B.**, Imbusch G.F.; (1989); Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; Ed. Clarendon Press Oxford; 1<sup>o</sup> ed.

**Henríquez Bruno**, (2018), La luz sin llamas: breve historia de la luminiscencia, consultado el 03 de diciembre de 2018, Recuperado de: <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia14/HTML/articulo07.htm>

**Hua Wan M.**, Sum Wong P., Hussin R., Lintang H.O., Endud S., (2014), Structural and luminescence properties of  $Mn^{2+}$  ions doped calcium zinc borophosphate glasses, Journal of Alloys and Compounds, 595, 39-45.

**Incandescencia**, (2018), Real Academia Española. Recuperado de <https://dle.rae.es/?w=diccionario>.

**Instituto de cerámica y vidrio**. Microscopía de calefacción, consultado el 19 de julio de 2020. Recuperado de: <https://www.icv.csic.es/node/36>.

**Jean-Claude G. B.**, Claude P., (2005), Taking advantage of luminescent lanthanide ions, Journal Chemical Society Reviews, 34, 1048-1077.

**Joshi B.C.**, (1995), Enhanced  $Eu^{3+}$  emission by non-radiative energy transfer from  $Tb^{3+}$  in Zinc phosphates glass, Journal of non-crystalline solids, 180, 217-220.

**Juárez Batalla J.**, Meza Rocha A.N., Muñoz Hernández G., Camarillo I., Caldiño U., (2006), Luminescence properties of  $Tb^{3+}$  doped zinc phosphate glasses for green laser application, Optical Materials, 58, 406-411.

**Kapon E.**, Walther M., Christen J., Grundmann M., Caneau C., Hwang D.M., Colas E., Bhat R., Song G.H., Binberg C.; (1992); Quantum wire heterostructure for optoelectronic applications; Journal of Superlattices and microstructures; 12; 491-499.

**Kartik N.S.**, (2013), Phosphate Phosphor for Solid State Lighting, New York, Springer.

**Kim Dan H.**, Zhou D., Wang R., Jiao Q., Yang Z., Song Z., Yu X., Qiu J., (2016), Effect of  $Mn^{2+}$  ions on the enhancement red upconversion emission and energy transfer of  $Mn^{2+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$  tri-doped transparent glass-ceramics

**Kittel C.**, (1970), Introduction to Solid State Physics, New York, ed. John Wiley & Sons, 4° ED.

**Klein C.**, Hurlbut C.S., (2006), Manual de mineralogía, Madrid, ed. Reverté, 4° ED.

**Lakowicz J.R.**; (2010), Principles of fluorescence spectroscopy; ed. Springer; 3° ED.



**Loos S.**, Steudel F., Ahrens B., Schweizer S., (2017), Temperature-dependent luminiscence and energy transfer properties of Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> doped barium borate glasses, *Journal of Luminiscence*, 181, 31-35.

**López Luke T.**, De la Rosa E., González Yebra A.L., González Yebra B., Chávez C.A., Solís D., Salas P., Saldaña C., Meza O., (2010), Synthesis and characterization of up conversion emission on lanthanides doped ZrO<sub>2</sub> nano crystals coated with SiO<sub>2</sub> for biological applications, *Nanoparticles and molecular probes for biomedical applications II*, doi: 10.117/12.842993.

**Lou Z.**, Hao J., (2004), Cathodoluminiscence of rare-earth-doped zinc aluminate films, *Thin Solid Films*, 450, 334-340.

**Lupei V.**, Lupei A., Georgescu S.; (1989); Effects of energy transfer on quantum efficiency of YAG:Nd; *Journal of Applied Physics*; 66; 3792.

**Marshal S.L.**, (1972), Láser: Tecnología y aplicaciones, Barcelona, Ed. Reverté, 1° ED.

**Marzouk M.A.**, ElBatal F.H., ElBatal H.A.; (2016); Effect of TiO<sub>2</sub> on the optical, structural and crystallization behavior of barium borate glasses; *Journal of Optical Materials*; 57, 14-22.

**Marzouk M.A.**, Hamdy Y.M., Elbatal H.A.; (2017); Photoluminescence and spectral performance of manganese ions in zinc phosphate and barium phosphate host glasses; *Journal of Non-crystalline solids*; 458; 1-14.

**Mattarelli M.**, Montagna M., Moser E., Vishnubhatla K.C., Armellini C., Chiasera A., Ferrari M., Speranza G., Brenci M., Nunzi Conti G., Righini G.C., (2007), Silver to erbium energy transfer in phosphate glasses, *Journal of Non-crystalline solids*, 353, 498-501.

**Matteini M.**, Moles A., (2001), *Ciencia y restauración*, ed. Nerea, 1° ED.

**Medina Velázquez D.Y.**, (2013), Síntesis y Caracterización de películas de óxido de lantano impurificadas con tierras raras para aplicaciones optoelectrónicas, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

**Morales Ramírez A.J.**, García Hernández M., Medina Velázquez D.Y., Ruiz Guerrero M.R., Juárez López F., Reyes Miranda J., (2018), Luminiscence properties of co-doped Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Polyvinylpyrrolidone Films, *Journal Coatings*, 8, 434.

**Nikogosyan D.N.**, (1991), Beta Barium Borate (BBO), a review of its properties and applications, Springer – Verlag. Applied Physics a Solids and surfaces, 52, 359-368.

**Ortega Aramburu X.**, Jorba Bisbal J., (1994), Radiaciones ionizantes, utilización y riesgos I, Barcelona, ed UPC, 1° ED.

**Pardo Collantes D.**, Bailón Vega L.A., (2006), Fundamentos de electrónica digital, España, Ed. Salamanca, 1° ED.

**Parthasaradhi Reddy C.**, Naresh V., Ramaraghavulu R., Rudramadevi B.H., Ramakrishna Reddy K.T., Buddhudu S., (2015), Energy transfer based emission analysis of (Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>): Lithium zinc phosphate glasses, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 144, 68-75.

**Peláez Rodríguez A.**, (2010), Síntesis y caracterización de películas luminiscentes de óxido de Hafnio impurificado con Disprosio (HfO<sub>2</sub>:Dy<sup>3+</sup>), Tesis para obtener el grado de Maestra en Tecnología avanzada, Centro de Investigación en Ciencia aplicada y tecnología avanzada, Unidad Legaria.

**Pickering W.F.**, (1980); Química analítica moderna; Barcelona; ed. Reverté; 1° ED.

**Pino Pérez F.**, Pérez Bendito D.; (1983), Análisis de elementos-traza por espectrofotometría de absorción molecular UV-visible; Publicaciones de la Universidad de Sevilla y Monte de Piedad y Caja de ahorros de Córdoba; 1° ED.

**Pisarska J.**, Kos A., Soltys M., Górný A., Pietrasik E., Pisarski W.A., (2018), Spectroscopy and energy transfer in Tb<sup>3+</sup> / Sm<sup>3+</sup> co-doped lead borate glasses, Journal of luminescence, 195, 87-95.

**Pollnau M.**, Gamelin D.R., Lüthi S.R., Güdel H.U., Hehlen M.P., (2000), Power dependence of up conversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion system, Physical Review covering condensed matter and materials physics, 61, 3337.

**Prego Reboredo R.**, (2019), ¿Qué sabemos de las tierras raras?; ed. CSIC; 1° ED.

**Quintilla Morales M.**; (2010); Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo – visible en LiNbO<sub>3</sub> y YF<sub>3</sub> activados con iones Tm<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup>; Tesis para obtener el grado de Doctora en Ciencias Físicas; Universidad Autónoma de Madrid.

**Reisfeld R.**, Bohem L., (1972), Energy transfer between samarium and europium in phosphate glasses, Journal Solid State Chemistry, 4, 417-424.

**Sadava D.**, Heller, Orians, Purves, Hills, (2009), La ciencia de la Biología, Buenos Aires, ed. Médica panamericana, 8° ED.

**Sambasiva Rao T.**, Krishna Reddy D.V., Taherunnisa S.K., Siva Sesha Reddy A., Venkateswara Rao P., Veeraiah N., Rami Reddy M.; (2019); Studies on structural characterization and near White light emission through energy transfer between  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  in barium galliumborosilicate glasses; Journal of Molecular Structure; 1190; 184-195.

**Sánchez del Río C.**, (2017); Física Cuántica; ed. Pirámides; 6° ED.

**Santos S.N.C.**, Almeida J.M.P., Paula K.T., Tomazio N.B., Mastelaro V.R., Mendonça C.R.; (2017), Characterization of the third-order optical nonlinearity spectrum of barium borate glasses; Journal of Optical Materials; 73, 16-19.

**Seymour R.B.**, Carracher C.E., (2002), Introducción a la Química de los polímeros, ed. Reverté, 2° ED.

**Shamshad L.**, Ali N., Ataullah; Kaewkhao J., Rooh G., Ahmad T., Zaman F.; (2018); Luminescence characterization of  $Sm^{3+}$  doped sodium potassium borate glasses for laser application; Journal of Alloys and Compounds; 766; 828-840.

**Solé J.**, Bausa L., Jaque D., (2005), An introduction to the optical spectroscopy of Inorganic solids, Madrid España, ed. John Wiley and Sons.

**Stuedel F.**, Loos S., Ahrens B., Schweizer S., (2016), Quantum efficiency and energy transfer processes in rare-earth doped borate glass for solid-state lighting, Journal of luminescence, 170, 770-777.

**Studebaker D. B.**, Stauf G. T., Baum T. H., Marks T.J., Zhou H., Wong G. K., (1997), Second harmonic generation from beta barium borate ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition, Journal Applied Physics Letters, 70, 565-567.

**Taboada Gutiérrez J.**, (2017), Síntesis, caracterización y propiedades ópticas de nanopartículas de titanato de Estroncio dopado con tierras raras; Tesis para obtener el título en Maestría de Nuevos Materiales; Universidad de Cantabria.

**Terra I.A.A.**, Borrero-González L.J., Figueredo T.R., Almeida J.M.P., Hernandez A.C., Nunes L.A.O., Malta O.L.; (2012), Down-conversion process in  $Tb^{3+}$  -  $Yb^{3+}$  co-doped Calibo glasses; Journal of luminescence; 132, 1678-1682.

**Ting X.**, Hongxu G., Junying Z., Odetola C., Yuneng H., Heng L., Guaoliang C., Zishan Z., (2015), Phosphorescence properties and energy transfer of red long-lasting phosphorescent (LLP) material  $\beta$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Journal of rare earths, 33, 1057-1061.

**Túzaro T.**, (2012), Algunas técnicas experimentales, consultado el 03 de diciembre de 2018, Recuperado de: <https://thetuzaro.wordpress.com/2012/03/06/algunas-tecnicas-experimentales-fotoluminiscencia/>

**Uralbekov B.**, Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Bolatov A., Kokh K.; (2019); Novel compounds in the MMeR(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> borate family (M=alkali metal, Me=alkaline earth metal, R=rare-earth element): syntheses, cristal structures and luminescent properties; Journal of luminescence; 216; 116712.

**Valencio S.A.**, Amos A.J., (1998), La luminiscencia mineral como método de datación en la geología del Cuaternario: aplicaciones en sedimentos de la región del Comahue, Revista asociación geológica Argentina, 53, 22.

**Van Uitert L.G.**, Soden R.R., (1962), Enhancement of Eu<sup>3+</sup> emission by Tb<sup>3+</sup>, Journal of Chemical Physics, 36, 1289.

**Vielhaber L.**, Tecnología de los esmaltes; España, ed. Reverté; 1°ED.

**Wang X.J.**, Xie R.J., Dierre B., Takeda T., Suehiro T., Hirosaki N., Sekiguchi T., Li H., Sun Z., (2014), A novel and high brightness AlN:Mn<sup>2+</sup> red phosphor for fied emission displays, Journal Dalton Transactions, 43, 6120-6127.

**Weber M.J.**, (2004), Scintillation: Mechanisms and new crystals, Nuclear Instruments and Method in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 527, 9-14.

**Wei R.**, Li J., Gao J.Y., Guo H., (2012), enhancement of Eu<sup>3+</sup> luminescence by Ag species (Ag Nps, MI-Ag, Ag<sup>+</sup>) in Oxyfluoride glasses, Journal of the American Ceramic society, 95, 3380-3382.

**Welsh E.**, (2011), Science in school: The european journal for science teachers, consultado el 10/06/20018, Recuperado de: <https://www.scienceinschool.org/es/2011/issue19/chemiluminescence>.

**Zhang L.**, Peng M., Dong G., Qiu J., (2012), An investigation of the optical properties of Tb<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses for green fiber laser, Optical Materials, 34, 1202-1207.