

Proceso de transferencia de energía en el sistema Plata-Terbio-Manganeso, en vidrios de borato de Bario

Arredondo Martínez Gabriela Verenice¹, Barrios Hernández Oscar², Medina Velázquez Dulce Yolotzín²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: gaby.vam@hotmail.com

Recibido:

14/marzo/2020

Aceptado:

26/octubre/2020

Palabras clave:

Transferencia de energía,
luminiscencia,
vidrios

Keywords:

Energy transfer,
luminescence,
glasses

RESUMEN

Vidrios de borato de Bario dopados con iones Ag^+ , Tb^{3+} y Mn^{2+} , fueron preparados por la técnica de fundición y caracterizados por fotoluminiscencia, análisis térmico diferencial y microscopía de calefacción. Los vidrios dopados exhibieron una emisión verde a 550nm, asignado a transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. El fenómeno quenching en la emisión, se explica a partir de las relajaciones cruzadas. Se produce un proceso de transferencia de energía debido a la superposición espectral de la absorción de los metales de transición y la emisión del Tb^{3+} , incrementando la intensidad de emisión de Tb^{3+} . El comportamiento frente a la sinterización de los vidrios dopados se ha llevado a cabo mediante microscopía de calefacción, teniendo una temperatura de reblandecimiento a los 651°C. La estabilidad térmica de las muestras y el mecanismo de cristalización preferente se ha estudiado mediante análisis térmico diferencial, resultando una temperatura de cristalización a los 751°C.

ABSTRACT

Ag^+ , Tb^{3+} and Mn^{2+} -dope barium Borate glasses, were prepared by conventional melt quenching technique and characterized by photoluminescence, differential thermal analysis and hot stage microscopy. Doped glasses have exhibited a green emission at 550nm, assigned to $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transitions. The quenching phenomenon in emission has been discussed from cross-relaxations. An energy transfer process taking place due to the significant spectral overlap of transition metals absorption and Tb^{3+} emission; increasing emission intensity of Tb^{3+} . Sintering behaviour has been examined by hot stage microscopy, the glasses had a softening temperatura of 651°C. Thermal stability and crystallization mechanism have been studied by differential thermal análisis, the glasses had a crystallization temperatura of 751°C.

Introducción

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, 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 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.

El comportamiento de los iones lantánidos, tales como Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} entre otros, 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, 2017).

Por otra parte, estudios realizados por Hua Wan M. y col., en 1972, han demostrado que los iones 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 y Bohem, 1972).

En el año de 1995, Joshi B.C., estudió la transferencia de energía de iones Tb^{3+} a iones Eu^{3+} en vidrios de borato de Bario, encontrando que la emisión del Tb^{3+} decrece, mientras que la emisión del Eu^{3+} aumenta (Arenas Díaz, 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 Eu^{3+} . En este caso, los iones Tb^{3+} provocan que la luz emitida, se desplace del color verde al color rojo (longitud de onda de 550 y 700 nm, respectivamente) (Steudel 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

intervalo del ultravioleta, además de que es higroscópico (Studebaker et al., 1997).

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

Otro ion sensibilizador que se ha utilizado recientemente es el ion 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 410 nm, 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 Mn^{2+} la intensidad de emisión también incrementa (Marzouk 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 Tb^{3+} , Eu^{3+} y Mn^{2+} , encontrando una primera interacción entre los iones Mn^{2+} y Tb^{3+} , siendo la transferencia de energía del ion de transición al ion lantánido; incrementando la emisión lumínica de este último (Uralbekov 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 7F6 a 416 nm. Este virio fue co dopado con iones Ce^{3+} , los cuales son los encargados de la transferencia de energía (Sambasiva et al., 2019; Wang et al., 2014).

De acuerdo a U. Caldiño y col. la eficiencia de la transferencia de energía (\mathcal{E}), 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 (Caldiño et al., 2006), de acuerdo a la siguiente ecuación (Steudel et al., 2016; Caldiño U., et al. 2013; Zhang et al. 2012; Shamshad et al., 2018):

$$\mathcal{E} = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{so}} \quad (1)$$

Donde τ_s y τ_{so} son las vidas medias del sensibilizador en ausencia y presencia del activador, respectivamente.

Estudios realizados han demostrado que el ion Tb^{3+} es uno de los iones más eficientes para la generación de emisión de luz verde,

Metodología

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.

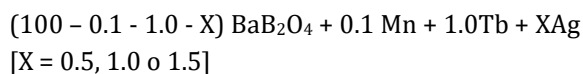
Para la caracterización por dilatometría se utilizó un equipo Netzsch Dil 402, con una varilla de vidrio horizontal, un soporte de sílice y con circulación de aire.

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.

Para la formación de polvos de Borato de Bario dopados con iones Ag,Tb,Mn, se utilizaron como precursores hidróxido de Bario, ácido bórico, nitrato de Plata, nitrato de Terbio y óxido de manganeso; así como la siguiente relación molar:



Para la obtención de polvos de borato de Bario tridopados, fue necesario pesar las cantidades estequiométricas de los precursores, a fin de obtener 10g. de polvo. Para homogeneizar, estos precursores fueron disueltos en agua des-ionizada y colocados en agitación constante a 80°C durante 2h.

Al finalizar este tiempo, la solución fue colocada en una estufa a 100°C durante 24h, con el fin de eliminar el exceso de agua.

El polvo obtenido fue vaciado en un crisol, posteriormente, este fue colocado en una mufla y se incrementó su temperatura hasta 1100°C durante 5h, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Pasado este tiempo, el contenido del crisol fue vaciado en un molde de Cobre, de manera que el vidrio pierda temperatura rápidamente y se forme el vidrio.

Finalmente, se realizó un tratamiento térmico, debido a que el vidrio contiene tensiones residuales por la pérdida de calor; colocando el vidrio en una mufla y se elevó su temperatura hasta 400°C, con una rampa de 10°C/min, dejando el vidrio en esta temperatura por 12h. Finalmente se disminuyó su temperatura hasta temperatura ambiente con una rampa de enfriamiento de 1°C/min.

Resultados y discusión

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 1.

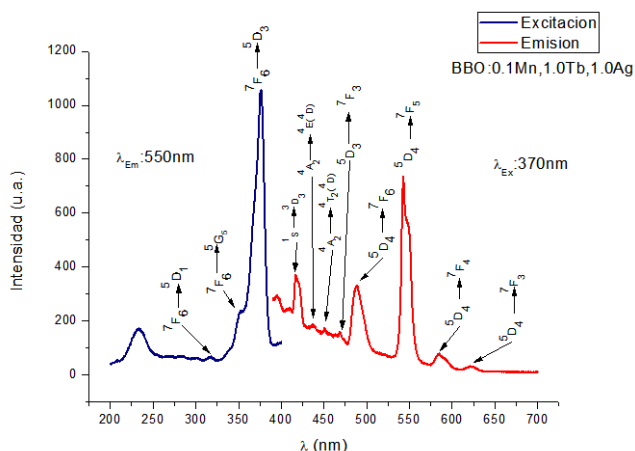


Figura 1. Espectro de excitación (con λ_{em} : 550nm) y emisión (con λ_{ex} : 370nm), de vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag

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

Se observa una banda centrada a una longitud de onda de 370nm, esta se relaciona con la transición del terbio correspondiente a $7F_6 \rightarrow 5D_3$; 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.

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 λ_{exc} =370 nm, esto puede ser observado en la figura 2.

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

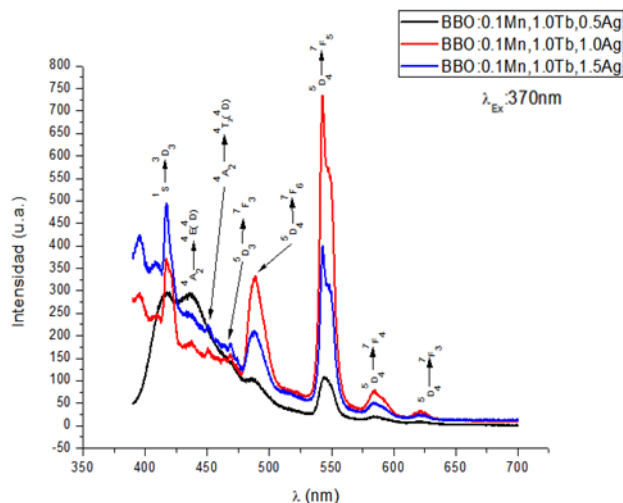


Figura 2. Espectro de emisión (con lex: 370nm) de vidrios BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

Estas bandas de emisión son originadas en los niveles fundamentales 1S (estado fundamental de los electrones del ion Ag⁺), 4A₂ (estado fundamental de los electrones del ion Mn²⁺), 5D₃ y 5D₄ (estados fundamentales de los electrones del ion Tb³⁺), teniendo relajaciones no-radioactivas a los niveles 3D₃, 4E(4D), 4T₂(4D), 7F₃ y 7F_j [j=6, 5, 4 y 3], respectivamente.

En la figura 2 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 → 3D₃], y Mn²⁺ [4A₂ → 4E(4D) y 4A₂ → 4T₂(4D)], mientras que las transiciones correspondientes a los iones Tb³⁺ 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 Tb³⁺ (5D₃ → 7F₃ y 5D₄ → 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 4A₂ 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 Mn²⁺ a los iones Tb³⁺, por lo tanto, al disminuir la intensidad de emisión de los iones Mn²⁺, incrementa la intensidad de emisión de los iones Tb³⁺.

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 5D₄ → 7F₅, correspondiente a los iones Tb³⁺, mientras que la intensidad de emisión en la transición 1S → 3D₃ 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 3, 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.

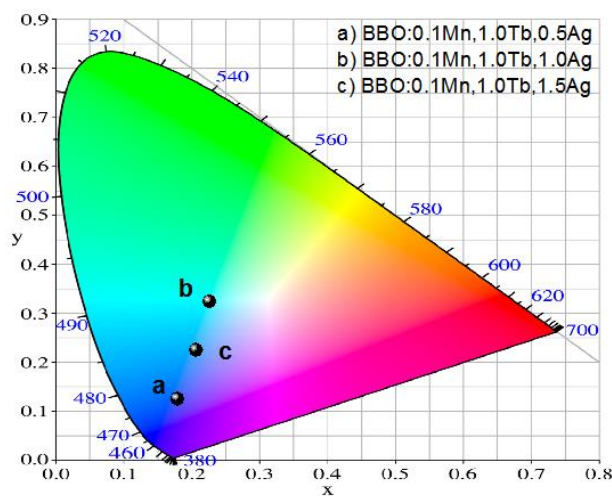


Figura 3. Diagrama de cromaticidad CIE para el sistema BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

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 1:

Tabla 1. % de pureza en cada sistema de BBO: 0.1Mn, xTb [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

Sistema	(xs, ys)	(xd, yd)	(xi, yi)	% pureza
BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, 0.5Ag	(0.179, 0.127)	(0.125, 0.045)		70
BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, 1.0Ag	(0.225, 0.327)	(0.031, 0.351)	(0.3101, 0.3162)	30
BBO: 0.1Mn, 1.0Tb, 1.5Ag	(0.206, 0.227)	(0.093, 0.117)		46

En la tabla 1 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.

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 4, 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, 2014).

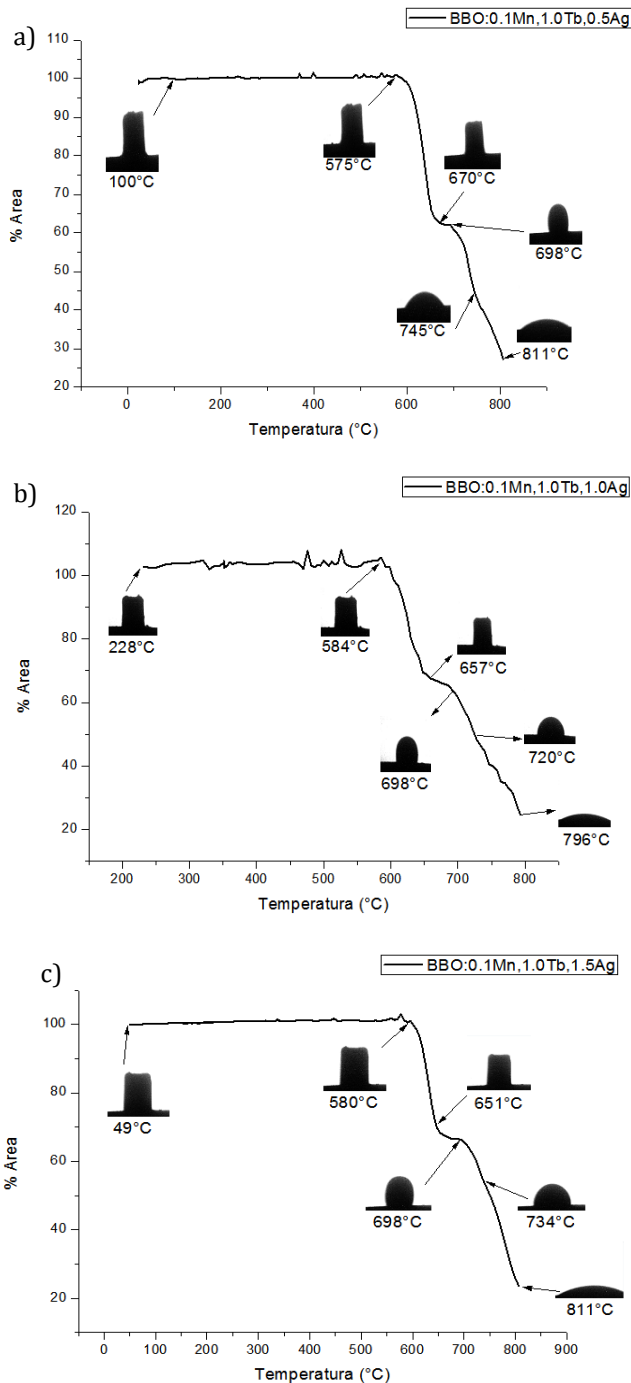


Figura 4. Variación de la forma y área del vidrio en función de la temperatura de los vidrios BBO **a)** BBO:0.1Mn,1.0Tb,0.5Ag, **b)** BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag y **c)** BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.5Ag

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 1.5 Ag.

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.

Se realizó un análisis de temperatura por dilatometría del vidrio más eficiente, la cual es mostrada en la figura 5. 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.

La curva mostrada, indica el punto de cristalización vítrea (Tg), y la temperatura de reblandecimiento (Td) (Figura 5); 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, 2002).

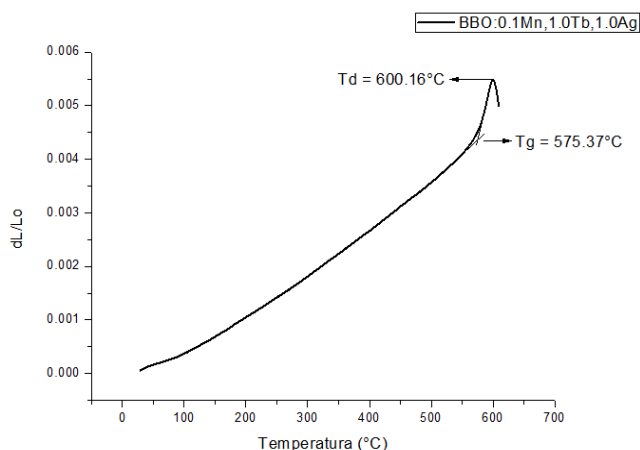


Figura 5. Dilatograma del vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag

Se observa que el vidrio BBO:0.1Mn,1.0Tb,1.0Ag, tuvo una Tg de 575.37°C y una Td de 600.16°C. Los vidrios BBO con 1.0Ag tienen una expansión térmica, con un coeficiente de aproximadamente 8×10^{-6} [1/K].

Se obtuvieron los diagramas ATD de vidrios BBO:0.1Mn,1.0b,xAg [x = 0.5, 1.0 y 1.5%], mostrados en la figura 6.

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 Tg y Tc (procesos exotérmicos), 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 (Tx); 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 Tg de las técnicas de ATD y dilatometría (Figura 6), esto es debido a que son técnicas diferentes y se han realizado en diferente atmósfera.

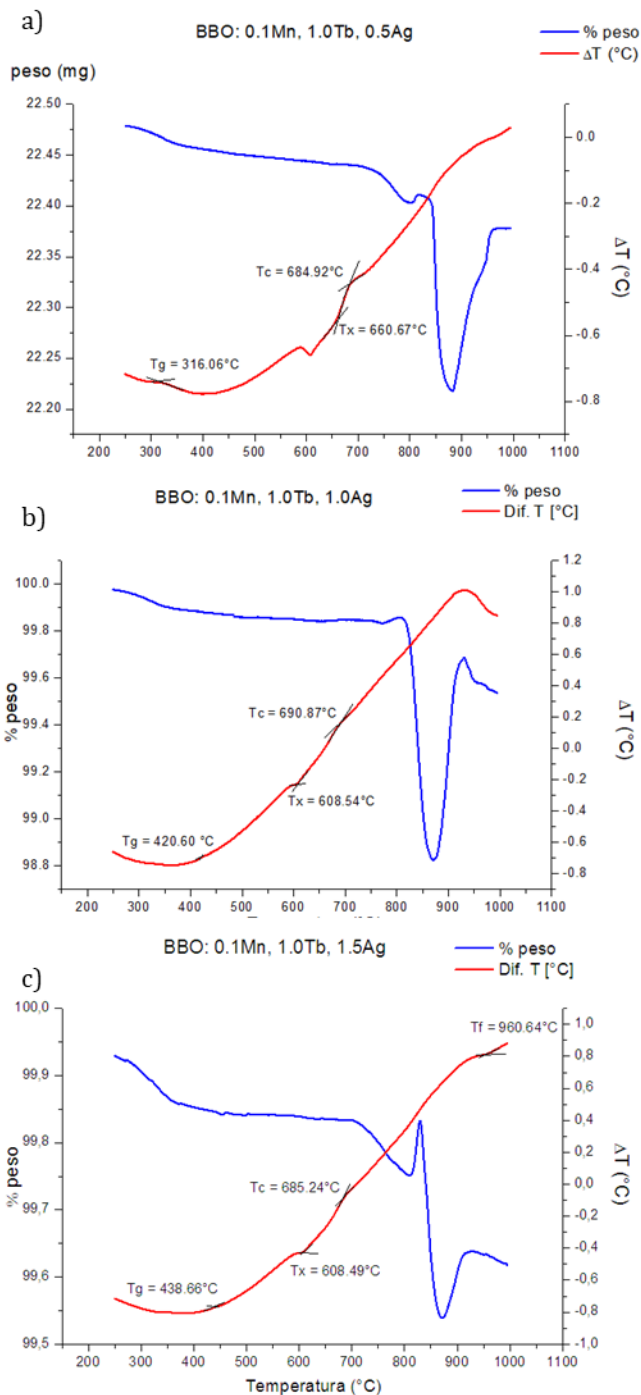


Figura 6. (ATD) Análisis térmico diferencial de los vidrios BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=0.5, 1.0 y 1.5%].

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 7.

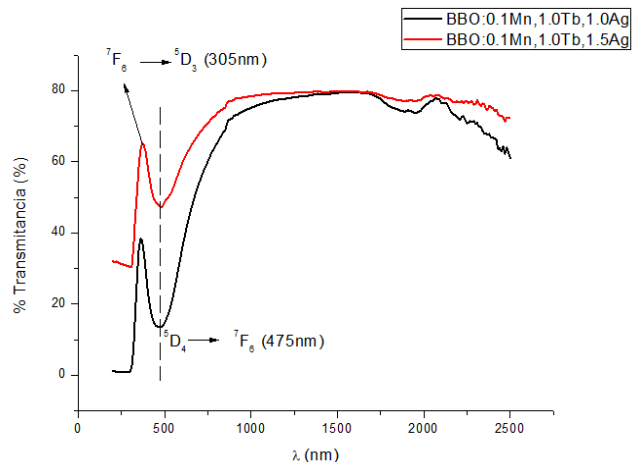


Figura 7. Espectro de transmitancia UV-vis de los vidrios tridopados BBO:0.1Mn,1.0Tb,xAg [x=1.0 y 1.5%].

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 200-2500 nm.

Para ambos vidrios analizados, la absorción de energía comienza a 305 nm, obteniendo una banda de transmisión luminiscente a 475 nm 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.

Conclusiones

Se sintetizaron vidrios de borato de Bario (BBO) (utilizando como precursores Hidróxido de Bario y ácido bórico), dopados con iones Ag^+ , Tb^{3+} y Mn^{2+} . Con base en los resultados de fotoluminiscencia, se determinó que la muestra con 1.0Ag resultó ser más eficiente, ya que presentó una mayor emisión de luz con una emisión en una longitud de onda de 545 nm, 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 transiciones de los estados excitados $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. 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.

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

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 420 y 690°C para el vidrio más eficiente (BBO:0.1Mn,1.0Tb1.0Ag). Las T_g de las dilatometrías 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.

Con los resultados obtenidos se puede considerar que la matriz de BBO 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.

Agradecimientos

A CONACYT, por el financiamiento otorgado a través del programa "Programa de Becas Nacionales" y "Becas al Extranjero".

Al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), en la Universidad Autónoma de Madrid, por realizar las caracterizaciones correspondientes.

Referencias

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

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

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

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.

Loos S., Steudel F., Ahrens B., Schweizer S. (2017). Temperature-dependent luminiscence and energy transfer properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} doped barium borate glasses, *Luminescence*, 181, 31-35.

Marzouk M.A., ElBatal F.H., ElBatal H.A. (2016). Effect of TiO_2 on the optical, structural and crystallization behavior of barium borate glasses; *J. of Optical Materials*, 57, 14-22.

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

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

Seymour R.B., Carracher C.E. (2002). Introducción a la Química de los polímeros, 2° ed. Reverté, p.133-137.

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

Steudel F., Loos S., Ahrens B., Schweizer S. (2016). Quantum efficiency and energy transfer processes in rare-earth doped borate glass for solid-state lighting, *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 (β -BaB₂O₄) thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, 70, 565-567.

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 β -Zn₃(PO₄)₂:Mn²⁺, Pr³⁺, *Rare earths*, 33, 1057-1061.

Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Bolatov, A., Kokh K. (2019). Novel compounds in the MMeR(BO₃)₂ borate family (M=alkali metal, Me=alkaline earth metal, R=rare-earth element): syntheses, cristal structures and luminescent properties, *Luminescence*, 216, 116712.

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:Mn²⁺ red phosphor for fied emission displays, *J. Dalton Transactions*, 43, 6120-6127.

Wei R., Li J., Gao J.Y., Guo H. (2012). enhancement of Eu³⁺ luminescence by Ag species (Ag Nps, MI-Ag, Ag⁺) in Oxyfluoride glasses, *J. of the American Ceramic society*, 95, 3380-3382.

Zhang L., Peng M., Dong G., Qiu J. (2012). An investigation of the optical properties of Tb³⁺-doped phosphate glasses for green fiber laser, *Optical Materials*, 34, 1202-1207.