



**UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA  
METROPOLITANA**  
Unidad Iztapalapa

CBI

Posgrado en Física

**Fósforos de fosfato de litio-aluminio-zinc  
activados con  $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$**

**Fís. José Luis Narciso Gálvez Sandoval**

Tesis para optar por el grado de maestría  
en ciencias (Física)

---

**Dr. Ulises Sinhue Alejandro Caldiño García**

Director de Tesis

Dra. Elsa Yazmín León Marroquín

Dra. Alicia Lucrecia Lira Campos

Iztapalapa, CDMX

10 de septiembre de 2022

# Fósforos de fosfato de litio-aluminio-zinc activados con $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ .

Fís. José Luis Narciso Gálvez Sandoval

## Introducción

Actualmente hay un gran interés en el desarrollo de diodos emisores de luz blanca (W-LEDs) que han ido remplazando a las lámparas fluorescentes tradicionales debido a sus sobresalientes cualidades, tales como su reducido tamaño, respuesta inmediata, tiempo de vida muy largo y bajos costos de mantenimiento y de consumo energético [1; 2]. En la búsqueda de técnicas para la manufactura de W-LEDs, se ha generado una intensa investigación de vidrios luminiscentes que puedan acoplarse a LEDs, cuya emisión sea en el ultravioleta cercano (NUV-LEDs), para obtener luz blanca como emisión global. Este tipo de acoplamientos están ganando aceptación debido a la gran versatilidad en la selección del color de la luz emitida, manteniendo una eficiencia luminosa 13 veces mayor a la de una lámpara incandescente, de casi el doble de la de una lámpara tri-fosfato y de 1.3 veces la de una lámpara de vapor de sodio [3].

Los NUV-LEDs más comunes para el acoplamiento con vidrios luminiscentes son InAlGaN (340/350 nm), GaN (372 nm) y AlGaIn/InGaIn (380 nm) [4; 5]. Los fosfatos activados con Iones de Tierras raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) presentan una gran opción para ser utilizados como vidrios luminiscentes para la aplicación de W-LEDs, debido a que poseen una excitación eficiente en la región ultravioleta-cercana y requieren una baja temperatura de fundición para su síntesis.

Entre los iones  $\text{TR}^{3+}$ , el Disprosio trivalente ( $\text{Dy}^{3+}$ ) ha demostrado ser un buen sensibilizador de radiación NUV para iones activadores, por ejemplo el Samario trivalente ( $\text{Sm}^{3+}$ ) [6] y el Europio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ) [7]. Además de esto, los vidrios dopados con  $\text{Dy}^{3+}$  poseen una alta eficiencia cuántica, debido a relajaciones multi-fonónicas despreciables del  $\text{Dy}^{3+}$ , permitiendo obtener una emisión amarilla intensa [8]. También es sabido que se pueden obtener fósforos con luminiscencias rojizas y anaranjadas utilizando  $\text{Sm}^{3+}$  [9] y  $\text{Eu}^{3+}$

[10] como iones activadores. Adicionalmente, los iones  $\text{Sm}^{3+}$  son conocidos como excelentes sensibilizadores de iones  $\text{Eu}^{3+}$  [11].

Los vidrios de óxidos de metales han probado ser excelentes matrices para  $\text{TR}^{3+}$  debido a su índice de refracción isotrópico, una alta transparencia óptica y una síntesis relativamente sencilla [12]. Recientemente, se ha reportado que vidrios  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  activados con iones  $\text{TR}^{3+}$  pueden ser materiales luminiscentes interesantes para aplicación en W-LEDs, ya que presentan transparencia en la región espectral NUV por la combinación de litio-aluminio, y además exhiben una gran durabilidad química y estructural debido a altas concentraciones de óxido de zinc y fracciones pequeñas de óxido de aluminio [13; 14].

Considerando el interés en la investigación de materiales luminiscentes novedosos que puedan convertir la emisión de fuentes NUV-LEDs en luz visible, se presenta una investigación de espectroscopía óptica (excitación, emisión y decaimiento temporal) de vidrios  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  dopado con  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , codopado con  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$  y tridopado con  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Se consiguió obtener vidrios cuyas emisiones pueden ser ajustadas por la longitud de onda de excitación, utilizando procesos de transferencia de energía no-radiativa entre los iones  $\text{Dy}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  con eficiencias del 0.13, 0.22 y 0.41, respectivamente. En la muestra codopada con  $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ , se puede pasar de luz blanca neutral (4559 K), con una excitación en 350 nm, a una emisión amarillenta-naranja de 2033 K (pureza de color del 85.3%), con una excitación en 372 nm, mientras que en la muestra tridopada con  $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ , la emisión puede alternarse entre una luz blanca cálida (3387 K), con excitación en 350 nm, y una luz rojiza-anaranjada de 1638 K (pureza de color del 92.1%), con una excitación en 372 nm.

Sínodal: Dr. Ulises Sinhue Alejandro Caldiño García , Dra. Elsa Yazmín León Marroquín  
y Dra. Alicia Lucrecia Lira Campos

---

# Reconocimientos

Mi agradecimiento a Edith, por ser una constante fuente de inspiración. A mi madre, hermano y padre, cuyo apoyo incondicional me permitió llegar a este punto.

Y gracias a la vida, que me ha dado tanto.

---

# Índice general

Índice de figuras	VII
Índice de tablas	XI
Nomenclaturas	XIII
<b>1 Luminiscencia</b>	<b>1</b>
1.1. Características generales . . . . .	3
1.1.1. Luminiscencia Intrínseca . . . . .	4
1.1.2. Luminiscencia Extrínseca . . . . .	5
1.2. Fotoluminiscencia . . . . .	9
1.2.1. Absorción . . . . .	10
1.2.2. Relajación . . . . .	10
1.2.3. Tiempos característicos . . . . .	12
1.3. Diagrama de coordenada configuracional . . . . .	13
1.4. Materiales fotoluminiscentes. . . . .	15
1.4.1. Materiales Matrices . . . . .	16
1.4.2. Iones dopantes . . . . .	17
1.5. Transferencia de energía . . . . .	19
<b>2 Descripciones y modelos teóricos</b>	<b>21</b>

2.1.	Reglas de selección . . . . .	21
2.2.	Iones de $\text{TR}^{3+}$ en un medio . . . . .	25
2.2.1.	Aproximación de campo central . . . . .	25
2.2.2.	Hamiltoniano del ión libre . . . . .	28
2.2.3.	Campo cristalino . . . . .	31
2.3.	Dependencia temporal de la luminiscencia . . . . .	34
2.4.	Procesos de transferencia de energía . . . . .	37
2.4.1.	Transferencia de energía no-radiativa . . . . .	38
2.4.2.	Transferencia entre centros distintos . . . . .	41
2.4.3.	Transferencia entre centros idénticos . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Espectroscopía óptica</b>	<b>43</b>
3.1.	Técnicas experimentales . . . . .	45
3.1.1.	Intensidad de absorción . . . . .	46
3.1.2.	Intensidad de emisión . . . . .	49
3.1.3.	Decaimiento temporal . . . . .	52
3.2.	Fotometría . . . . .	52
3.2.1.	Coordenadas cromáticas y temperatura de color . . . . .	53
3.3.	Fósforos . . . . .	58
3.3.1.	Matrices . . . . .	61
3.3.2.	Iones dopantes . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Experimento y Resultados</b>	<b>67</b>
4.1.	Detalles experimentales . . . . .	67
4.2.	Resultados y discusión . . . . .	68
4.2.1.	LAZD . . . . .	68
4.2.2.	LAZDS . . . . .	69
4.2.3.	LAZDSE . . . . .	75
4.3.	Conclusiones . . . . .	82
	<b>Anexos</b>	<b>85</b>

<b>A Radiación electromagnética</b>	<b>86</b>
<b>B Niveles de energía de iones de tierras raras</b>	<b>90</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>95</b>

---

# Índice de figuras

1.1. <i>Litheosphorus Sive de Lapide Bononiensi por Fortunius Licetus</i> (Bologna, Italy, 1640) de la luminiscencia del fósforo descubierto por Cascariolo.	1
1.2. Diagrama de niveles de energía de átomos aislados de $Ne$ , $Na$ y $Pr^{3+}$ .	6
1.3. Ejemplo de un espectro de absorción de un material aislante dopado con un ión óptico.	8
1.4. Niveles de energía y espectros de absorción y emisión correspondientes al ión dopante.	9
1.5. Representación básica de un diagrama de Jablonski.	10
1.6. Diagrama de coordenada configuracional de un Centro de luminiscencia (CL).	14
2.1. Diagrama representativo del efecto de los términos del Hamiltoniano del ión libre en la separación de los estados degenerados de la configuración electrónica $nl$ .	30
2.2. Diagrama representativo del efecto de los términos del Hamiltoniano del ión libre y de campo cristalino en la separación de los sub-estados no degenerados de la configuración electrónica $nl$ .	33
2.3. asdw	36



2.4. Gráfica del traslape (zona sombreada) de los espectros de emisión de $D$ (rojo) y de absorción de $A$ (Azul). En verde se muestra la función de traslape a integrar. . . . .	38
3.1. Espectro de la radiación electromagnética, en el que se encuentra la región visible. . . . .	44
3.2. Representación gráfica de los distintos tipos de interacción de la radiación con un sólido. . . . .	45
3.3. Diagrama del funcionamiento de un espectrofotómetro . . . . .	48
3.4. Diagrama del funcionamiento de un espectrofluorímetro . . . . .	50
3.5. Gráficas de las funciones de emparejamiento de color que describen al observador estándar del CIE1931. . . . .	54
3.6. Representación del espacio de colores primarios $X, Y, Z$ y el plano $X + Y + Z = 1$ , que forma el llamado triángulo de Maxwell, con vértices en las unidades de los tres ejes. La representación en coordenadas cromáticas se muestra debajo en la proyección $(x, y)$ . . . . .	55
3.7. Diagrama de cromaticidad $CIE1931$ , en el que se marcan los puntos del iluminante $(x_i, y_i)$ , una emisión cualquiera $(x_s, y_s)$ y dominante $(x_d, y_d)$ . . . . .	56
3.8. Sección del diagrama CIE1931 en el que se muestra el locus de Planck y algunas rectas isotermas a distintas temperaturas. A la derecha se encuentra la escala de temperaturas en Kelvins y la luz blanca que representan. . . . .	58
3.9. a) LED cuya emisión azul es en parte absorvida y en parte transmitida por un fósforo. b) LED emisor de luz ultravioleta que es absorvida por un fósforo codopado. . . . .	60
3.10. Representación bidimensional de un vidrio cuya red se compone de aniones (círculos pequeños) y cationes formadores (círculos abiertos), y cationes modificadores de la red (círculos rayados). . . . .	64
3.11. Diagramas de los niveles de energía más relevantes para los iones trivalentes europio, disprosio y samario. . . . .	66

4.1. Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZD en 348 nm. . . . .	68
4.2. Emisión global de la muestra LAZD representada en el espacio Espacio de color CIE 1931 (CIE 1931) con una excitación de 348 nm. . . . .	69
4.3. Decaimiento temporal obtenido al excitar a la muestra LAZD en 349 nm y midiendo la emisión en 479 nm. . . . .	70
4.4. Espectro de excitación obtenido al monitorear la muestra LAZD en 640 nm. . . . .	70
4.5. Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZD en 349 nm. . . . .	71
4.6. Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZD en 372 nm. . . . .	71
4.7. Emisión global de la muestra LAZDS en el espacio CIE 1931 con diferentes longitudes de onda de excitación. . . . .	72
4.8. Decaimiento temporal obtenido al excitar a la muestra LAZDS en 349 nm y midiendo la emisión en 479 nm. . . . .	73
4.9. Traslape espectral entre las bandas de emisión del $Dy^{3+}$ y excitación del $Sm^{3+}$ . . . . .	74
4.10. Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZDSE en 350 nm. . . . .	75
4.11. Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZDSE en 372 nm. . . . .	76
4.12. Emisión global de la muestra LAZDSE representada en el espacio CIE 1931 con diferentes longitudes de onda de excitación. . . . .	77
4.13. Espectro de excitación obtenido al monitorear la muestra LAZDSE en 622 nm. . . . .	78
4.14. Espectro de excitación obtenido al monitorear la muestra LAZDSE en 640 nm. . . . .	78
4.15. Decaimiento temporal obtenido al excitar a la muestra LAZDSE en 350 nm y midiendo la emisión en 479 nm. . . . .	79
4.16. Decaimiento temporal obtenido al excitar a la muestra LAZDSE en 400 nm y midiendo la emisión en 640 nm. . . . .	80
4.17. Traslape espectral entre bandas de emisión y de excitación del $Dy^{3+}$ y del $Eu^{3+}$ , respectivamente. . . . .	80

4.18. Traslape espectral entre bandas de emisión y de excitación del $\text{Sm}^{3+}$ y del $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. . . . .	81
4.19. Diagrama de los niveles de energía del $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+}$ en los cuales se representan las transiciones involucradas en las transferencias de energía entre estos iones. . . . .	84
A.1. Diagramas de líneas de campo eléctrico producidas por una carga acelerada. . . . .	87
B.1. Representación gráfica de la estructura atómica de un ión de tierra rara.	91
B.2. Diagramas de Dieke de los niveles de energía de los iones de tierra rara.	94

---

# Índice de tablas

1.1. Clasificación de los distintos tipos de fenómenos luminiscentes según su fuente de excitación. . . . .	3
1.2. Tiempos característicos asociados a los tipos de transiciones involucradas en la Fotoluminiscencia (FL). . . . .	13
1.3. Configuraciones electrónicas de los iones de metales de transición . . . .	18
1.4. Número de electrones en el orbital 4f de cada $TR^{3+}$ . . . . .	18
2.1. Probabilidades de las transiciones por interacción multipolar y su rango esperado. . . . .	41
3.1. Colores y las longitudes ondas, frecuencias y energías correspondientes a la radiación que los produce. . . . .	44
4.1. Composiciones molares de los vidrios de fosfato de litio-aluminio-zinc dopados con $Dy_2O_3$ , $Sm_2O_3$ y $Eu_2O_3$ . . . . .	67
4.2. Se enlistan las muestras estudiadas y las características colorimétricas de sus emisiones; longitud de onda de excitación, color de la emisión global, coordenadas cromáticas, temperatura de color correlacionada y pureza de color. . . . .	83

4.3.	Se enlistan las muestras estudiadas, el ión donador, su tiempo de vida promedio ( $\bar{\tau}$ ), la eficiencia de transferencia de energía ( $\eta$ ) y las distancias de interacción crítica ( $R_c$ ) y promedio ( $R_p$ ). . . . .	83
4.4.	Transferencias no radiativas de energía que se presentan en las muestras LAZDS y LAZDSE, integrales de traslape espectral respectivos, etiquetas con las que se identifican en el diagrama de energía (fig. 4.19) y las transiciones involucradas en la transferencia. . . . .	84
B.1.	Nomenclatura asignada a cada valor de $L$ . . . . .	91

---

# Nomenclaturas

**CL** Centro de luminiscencia

**FL** Fotoluminiscencia

**UV** Ultravioleta (Región del espectro electromagnético entre los 10 y los 400 *nm*)

**CIE 1931** Espacio de color CIE 1931 (Comission Internationale de l'Eclairage)

**TR<sup>3+</sup>** Iones de Tierras raras

**Dy<sup>3+</sup>** Disprosio trivalente

**Sm<sup>3+</sup>** Samario trivalente

**Eu<sup>3+</sup>** Europio trivalente

# Luminiscencia

En la naturaleza existen materiales que tienen la capacidad de emitir radiación electromagnética sin que esta sea una consecuencia directa de su temperatura, por lo cual dicha radiación se ha ganado el sobrenombre de *luz fría*. Estos materiales han sido observados y utilizados por los humanos desde hace siglos por diferentes culturas y civilizaciones con registro de ello en India, China, Japón y Grecia [15].

El primer fósforo\*\* artificial del que se tiene registro (fig. 1.1) fue sintetizado por el Italiano Vincenzo Cascariolo en 1603 utilizando mineral de baritina ( $\text{BaSO}_4$ ). Robert Boyle describió luego en 1663 los fenómenos de fosforescencia, termoluminiscencia, electroluminiscencia y tribuluminiscencia en diamantes naturales.

En los siglos posteriores, se lograron sintetizar y estudiar otros materiales luminiscentes [16]. En 1972, T. Wedgwood reportó en varias sustancias el inducimiento de mecanoluminiscencia utili-

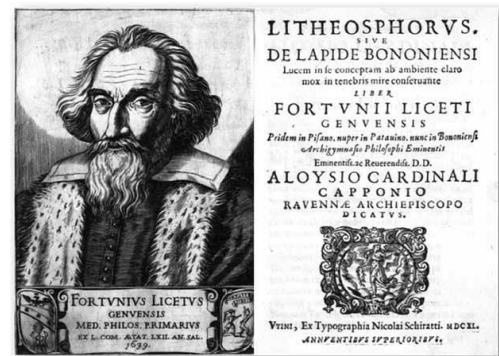


Figura 1.1: *Litheosphorus Sive de Lapide Bononiensi* por Fortunius Licetus (Bologna, Italy, 1640) de la luminiscencia del fósforo descubierto por Cascariolo.

\*\*Material que presenta luminiscencia, en griego, *portador de luz*.

zando cuarzos, rubís y diamantes. También fueron de importancia la síntesis de fósforos de CaS en 1700 por Friedrich Hoffmann, de SrS en 1817 por J. F. John y de ZnS en 1866 desarrollado por Theodor Sidot.

Finalmente, a finales del siglo XIX y principios del XX, Philip E. A. Lenard comenzó a trabajar en fósforos utilizando diferentes tierras raras con metales pesados como iones activadores en distintos materiales huésped.

No ha sido sino hasta tiempos recientes que se han estudiado sistemáticamente los mecanismos que hacen posible este fenómeno. Stokes formuló la primera ley en la historia de la luminiscencia en 1952. El término *luminiscencia*, que traducido del latín significa “resplandor débil”, fue introducido a la literatura por Wiedemann en 1888. Así mismo, la definió como el exceso de emisión sobre el fondo de emisión térmica. Esta es una propiedad importante, sin embargo, no distingue a la luminiscencia de otros fenómenos como lo podrían ser la reflexión y refracción de luz o dispersión de radiación.

En 1951, Vavilov complementó tal definición añadiendo el criterio de que la duración de la emisión excediera considerablemente el periodo de oscilación de la luz. Esto separa a la luminiscencia de otro tipo de fenómenos ópticos con el hecho de que existen procesos intermedios entre la absorción y la emisión de la luz.

Dichos procesos alterarán la correlación entre las características de los fotones absorbidos y los emitidos. Por lo tanto, la radiación emitida estará determinada por las propiedades del material luminiscente.

Para objeto de esta tesis, se utilizará la definición dada por V. P. Gribkovskii en 1998 [17].

Se puede definir la luminiscencia como el exceso de radiación fuera de equilibrio por encima del fondo de radiación térmica que se genera en la presencia de procesos intermediarios de transformación de energía entre la absorción y la emisión de esta.



En el proceso de luminiscencia una fuente externa transfiere energía a los electrones de un material, inicialmente en sus estados base, para excitarlos a estados de mayor energía. Luego, tras una serie de procesos intermedios, esta energía absorbida es liberada por el electrón excitado en forma de fotones para poder regresar a su estado base.

Se puede clasificar los tipos de luminiscencia según la forma de la fuente de energía con la que se excita el material. Esta clasificación se puede observar en la tabla 1.1.

Tipos de luminiscencia	Métodos de excitación
Fotoluminiscencia	Fotones
Bioluminiscencia	Energía bioquímica
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras
Quimioluminiscencia	Energía química
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Catodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Termoluminiscencia	Radiación ionizante

Tabla 1.1: Clasificación de los distintos tipos de fenómenos luminiscentes según su fuente de excitación.

## 1.1. Características generales

El proceso de emisión de luz toma lugar en un tiempo característico  $\tau$ . Esto permite dividir la luminiscencia en fluorescencia y fosforecencia, basandose en este tiempo característico.

- **Fluorescencia:** La emisión toma lugar espontáneamente ( $\tau < 10^{-8}$  s) y es simultanea a la absorción de energía. Deteniéndose inmediatamente al detenerse la excitación. El proceso es independiente de la temperatura.
- **Fosforecencia:** Existe un retraso entre la absorción de energía y la emisión máxima de radiación ( $\tau > 10^{-8}$  s). La emisión continúa aún después de detenerse la excitación y es un proceso que depende de la temperatura.

El fenómeno de luminiscencia se presenta en fósforos policristalinos, sólidos cristalinos y no cristalinos, vidrios y otros materiales. Sin embargo, la complejidad de los sistemas luminiscentes puede variar desde átomos individuales, semiconductores de un solo material o aislantes compuestos de una matriz a la que se introducen iones con características particulares. Todos estos sistemas comparten la propiedad de tener separaciones entre sus niveles de energía que coinciden con la que puede otorgar distintos tipos de fuentes de energía.

### 1.1.1. **Luminiscencia Intrínseca**

Si la luminiscencia se genera en las bandas de energía del propio material, es llamada luminiscencia intrínseca. Los materiales en los que se encuentra este tipo de luminiscencia son semiconductores cuya banda prohibida es ancha, pero coincide en energía con luz visible o infrarojo-cercano. Los materiales con esta propiedad son llamados fotoconductores.

En este caso, un electrón en la banda de valencia puede ser promovido a la banda de conducción otorgándole la energía necesaria, dejando así un hueco en su lugar en la banda de valencia. Este electrón luego será desexcitado hacia la banda de valencia o a uno de los niveles localizados\* en la banda prohibida que actúan como trampas de electrones o de huecos dependiendo de su cercanía a la banda de conducción o a la banda de valencia.

Si el electrón queda atrapado en estos niveles, existe la posibilidad de que regresen a la banda de conducción al absorber la suficiente energía térmica\*\* o de otro tipo.

También pueden existir transiciones de electrones excitados en la banda de conducción o en niveles localizados en huecos atrapados o en la banda de valencia que no generen radiación. La liberación de la diferencia de energía se lleva a ca-

---

\*Estos niveles se generan por imperfecciones del material y deformaciones de su red.

\*\*Este proceso es el conocido como termoluminiscencia, mejor denominado como luminiscencia térmicamente estimulada

bo transfiriéndola en forma de oscilaciones de la red, es decir, por liberación de fonones.

Si la transición ocurre directamente de la banda de conducción a la de valencia, se produce fluorescencia. En caso de que exista un retraso debido a los electrones que llegan a ser atrapados, el resultado es fosforescencia.

### 1.1.2. **Luminiscencia Extrínseca**

Los átomos aislados constituyen el sistema luminiscente más simple que hay. Por ejemplo, en un gas a baja presión, los átomos pueden considerarse como sistemas individuales que al recibir una descarga eléctrica absorberán energía para después emitirla en forma de radiación.

La luminiscencia extrínseca es causada al incorporar intencionalmente iones, con propiedades luminiscentes, como impurezas a la red de un material ya sea o no éste un fotoconductor\*. Dichas impurezas activarán ópticamente la matriz, al ser sus propios electrones los que lleven a cabo los procesos de absorción y emisión de energía.

Si la luminiscencia ocurre únicamente en centros\*\* ubicados en las impurezas activadoras, la luminiscencia se denominará localizada. Por otro lado, si el material matriz posee luminiscencia intrínseca, de la cual contribuyen también sus procesos a la emisión de radiación, entonces la luminiscencia extrínseca estará deslocalizada.

En la figura 1.2 [18] se muestran en diagrama los niveles de energía de un átomo de Neón. El estado base tiene una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6$ , por lo que todos los orbitales electrónicos están totalmente ocupados o totalmente vacíos, teniendo así una sola configuración electrónica accesible. Este es un estado muy estable por lo que, como se observa, se requiere una gran energía para excitar un electrón

---

\* Los materiales no-fotoconductores generalmente son materiales aislantes, debido a que sus bandas de conducción y de valencia se encuentran demasiado separadas por su banda prohibida.

\*\* A la configuración compuesta por la impureza activadora y la red perturbada vecina a donde se llevan a cabo estas transiciones de niveles de energía es llamada "Centro de luminiscencia".

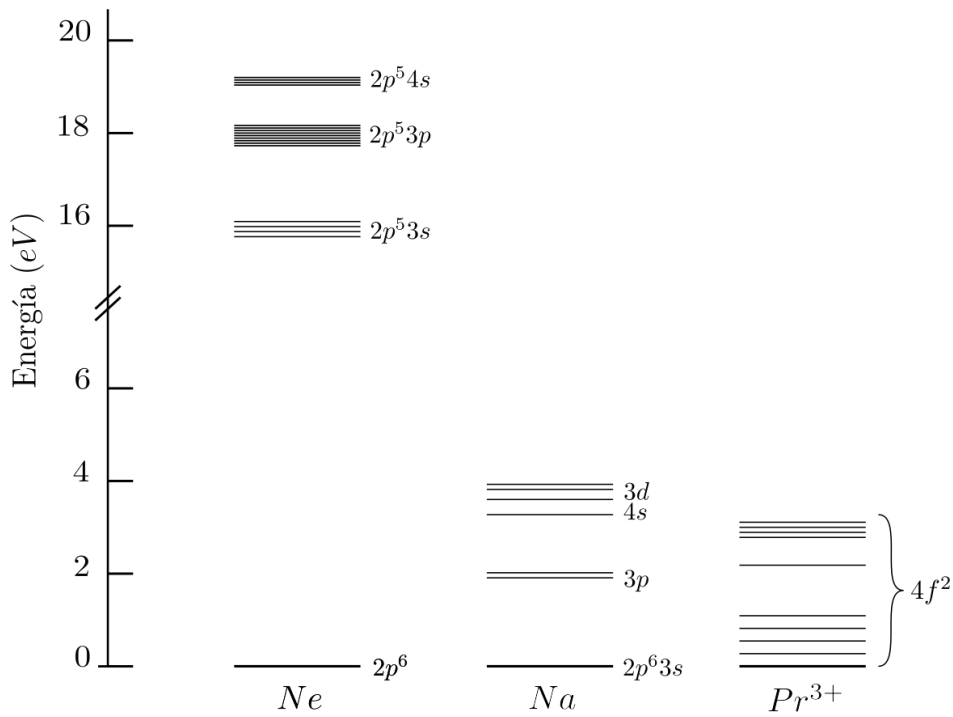


Figura 1.2: Diagrama de niveles de energía de átomos aislados de  $Ne$ ,  $Na$  y  $Pr^{3+}$

del orbital  $2p$  al  $3s$ , en el que múltiples configuraciones se asocian a este nivel de energía.

$$\lambda = \frac{1.24}{E(\text{eV})} \quad (1.1)$$

Con la ecuación (1.1) podemos observar que la energía del primer nivel excitado de 16 eV corresponde a un fotón con longitud de onda de la región Ultravioleta (UV). También se observa que la diferencia de energía entre los estados excitados es equivalente a fotones en la región visible del espectro electromagnético (400-700 nm) con energías de 3-1.75 eV. Los niveles de energía excitados están bien definidos entre ellos, por lo que las bandas del espectro de emisión serán muy angostas.

En la misma figura, se pueden comparar también los niveles de energía de un átomo de sodio y uno de praseodimio. El estado base del Na tiene la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ , con un orbital incompleto que genera un doblete de espín, cuya energía coincide en ausencia de campo magnético [18].

El primer estado excitado corresponde a las configuraciones  $1s^2 2s^2 2p^6 3p$  a una energía de solo  $2 \text{ eV}$  del estado base.

La configuración electrónica base  $4f^2$  del  $\text{Pr}^{3+}$  tiene múltiples niveles de energía debido a la capa incompleta y con diferencias de energía entre ellos correspondientes a fotones del espectro visible e infrarrojo.

Como regla general, si un átomo no tiene capas electrónicas incompletas, no tendrá niveles de energía excitados accesibles por medio de luz visible. Por lo tanto, tal átomo se denomina como ópticamente inerte.

Al introducir un ión óptico, como los ejemplificados, en un material no fotoconductor (aislante) en forma de impureza, se obtiene luminiscencia extrínseca localizada. El ión será denominado *dopante* y sustituirá a un átomo de la red del material *matriz*.

El espectro de absorción de dicho material (fig. 1.3 [18]) presentará una banda ancha en el infrarrojo relacionada con los estados vibracionales de las moléculas que componen la matriz. Cerca de los  $7 \text{ eV}$  (región UV) se encuentra una banda de absorción del propio material, en la que se lleva a cabo una transferencia de carga entre los iones de la matriz y el ión activador. La absorción intrínseca del material, correspondiente a la promoción de un electrón a través de la banda prohibida de la red, se puede observar en una alta energía de  $9 \text{ eV}$

En la región visible se encuentran bandas correspondientes a transiciones propias solo del ión dopante. Este ión siempre se introduce como impurezas en la matriz a concentraciones muy bajas. Por lo tanto, los iones dopantes están lo suficientemente alejados como para considerarlos sistemas independientes. Sin embargo, al contrario de en un gas de átomos, estos iones no pueden ser estudiados como sistemas independientes al estar rodeados de una red de moléculas ópticamente inertes que componen a la matriz.

En la figura 3.11 [18] se comparan los niveles del átomo dopante con los espectros de absorción y de emisión. Los niveles de energía se denominan  $B$  para el estado

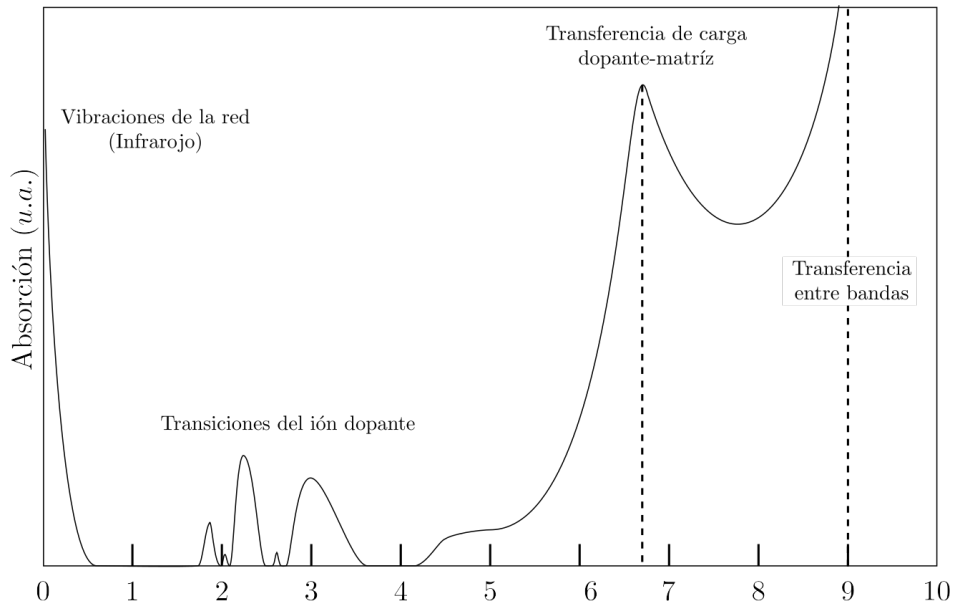


Figura 1.3: Ejemplo de un espectro de absorción de un material aislante dopado con un ión óptico.

base y  $E_i$  para los estados excitados. Los superíndices indican la multiplicidad del nivel.

Se observa que dos transiciones desde el nivel  ${}^4B_2$  tienen una mayor intensidad. Estas son a los niveles  ${}^4E_1$ ,  ${}^4E_2$  y  ${}^4E_3$  que tienen la misma multiplicidad que el estado base. Las bandas de las transiciones a los niveles  ${}^2E_0$ ,  ${}^2E_1$  y  ${}^2E_2$  presentan una intensidad menor al tener una multiplicidad distinta al nivel al que se desexcitan.

También es importante notar que, aunque los niveles de energía del ión dopante están bien definidos y separados entre ellos, el espectro de absorción presenta bandas angostas y anchas debido a la interacción con los iones vecinos de la matriz.

Por el contrario, el espectro de emisión presenta una sola banda estrecha en la energía correspondiente a la transición  ${}^2E_0 \rightarrow {}^4B_2$ . Esta transición ocurre entre niveles con distinta multiplicidad, por lo que la probabilidad de que ocurra puede ser baja. Sin embargo, se tiene que considerar que si la diferencia de energía entre los estados es relativamente grande, la probabilidad de que la transición ocurra radiativamente será alta. Si la diferencia con algún otro nivel es pequeña, entonces será más probable que decaiga sin emitir radiación.

Es por esto que los electrones excitados a niveles superiores a  ${}^2E_0$  no decaen radiativamente directamente al estado base, sino que lo hacen no-radiativamente al estado excitado de menor energía generando así una única banda de emisión.

## 1.2. Fotoluminiscencia

La emisión generada al excitar los electrones en un material con radiación electromagnética es llamada Fotoluminiscencia (FL). En este caso, una molécula o CL absorbe luz de longitud de onda  $\lambda_1$ , decae a un estado electrónico excitado de menor energía y finalmente regresa radiativamente a su estado electrónico base emitiendo luz de  $\lambda_2$ . Generalmente siguiendo la ley de Stokes, que indica que  $\lambda_2 > \lambda_1$  [19].

La producción y decaimiento de CL en estados de energía excitados se puede describir utilizando el diagrama de Jablonski\*.

Los estados electrónicos pueden ser singuletes o tripletes, dependiendo de la paridad de su multiplicidad [Anexo B]. El estado base, un estado singulete, se representa en la figura 1.5 designado como  $S_0$ . Los estados excitados son designados como  $S_i$  (singulete) y  $T_i$  (triplete).

\*Creados por Aleksander Jablonski, son diagramas de niveles de energía de CL en donde usualmente cada estado electrónico tiene acoplados distintos estados vibracionales debido a la interacción con la red.

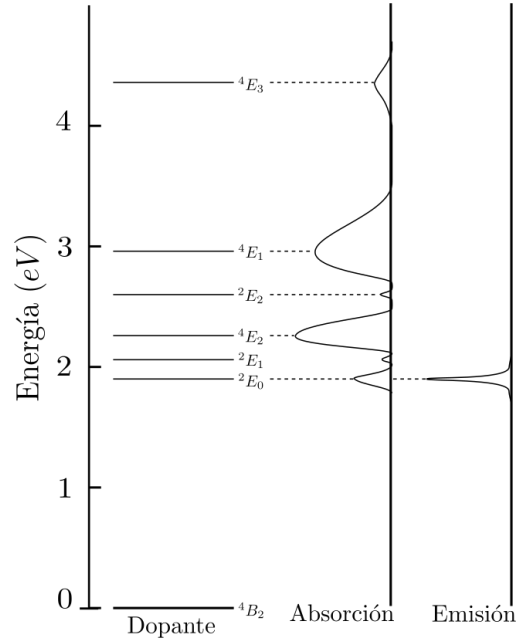


Figura 1.4: Niveles de energía y espectros de absorción y emisión correspondientes al ión dopante.

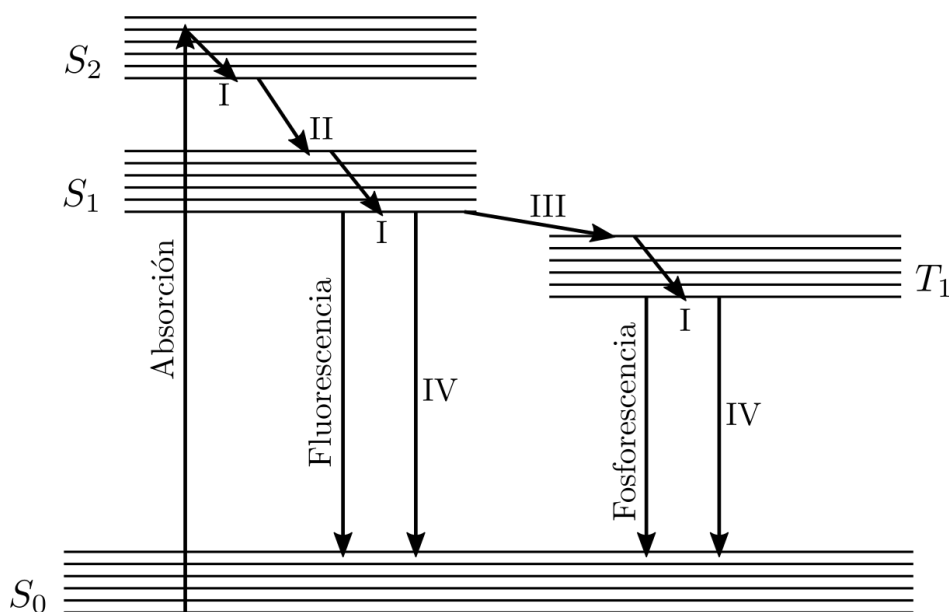


Figura 1.5: Representación básica de un diagrama de Jablonski.

### 1.2.1. Absorción

La primera transición que toma lugar es la absorción por un electrón de un fotón con una energía en particular. La energía del fotón es transferida a el electrón en un eigenestado base, y es promovido a un eigenestado excitado, con la misma multiplicidad\*, y la misma cantidad de energía transferida.

Por lo tanto, las transiciones directas por absorción a estados excitados triplete quedan excluidas y, además, solo fotones con ciertas longitudes de onda pueden ser absorbidos. Esto es, fotones con longitudes de onda correspondientes a la diferencia de energía entre los estados en los que se realiza la transición.

### 1.2.2. Relajación

Después de que el fotón ha sido absorbido, una variedad de procesos radiativos y no-radiativos se llevan a cabo para que la luminiscencia pueda ser observada.

\*Esto debido a las reglas de selección que se tratan en Anexo —.



### Procesos no-radiativos

**I. Relajación Vibracional:** El eigenestado al que se promueve el electrón es usualmente un nivel vibracional de mayor energía dentro de un estado electrónico (Proceso I en fig. 1.5). Este centro excitado se relajará rápidamente al mismo estado electrónico excitado con mínima energía vibracional liberando energía cinética.

**II. Conversión Interna:** Conforme la energía incrementa, la distribución de niveles vibracionales y electrónicos se vuelve cada vez más densa. Esto causa un traslape entre niveles vibracionales de distintos niveles electrónicos. Por lo tanto, se tiene una mayor probabilidad de que el electrón transite entre niveles vibracionales a un nivel electrónico excitado más bajo. Este proceso es llamado conversión interna y se muestra como (II) en la fig. 1.5.

**III. Relajación cruzada:** Este proceso de relajación consiste en un cambio de la multiplicidad del electrón. Pasando así de un eigenestado excitado singulete a un triplete. La relajación de  $S_1$  a  $T_1$  (III) en la figura 1.5 es un ejemplo de este mecanismo y es la forma en la que se pueden poblar los estados tripletes de un centro óptico.

**IV. Desexcitación no-radiativa:** Existen otras formas por las cuales un electrón puede regresar a su eigenestado base sin emitir radiación. Puede ser a través de transferencia de energía entre colisiones, *quenching*<sup>\*</sup> o transferencia de energía entre centros ópticos [20].

### Procesos radiativos

Las transiciones electrónicas radiativas entre un estado de energía excitado y un estado de energía base con la misma multiplicidad están permitidas, por lo que la

---

<sup>\*</sup>Proceso por el cual la energía de desexcitación es liberada de forma térmica.

probabilidad de que ocurran es muy alta. Esto ocasiona que la transición ocurra rápidamente y que la emisión resultante tenga una vida característica del orden de nanosegundos, es decir, se genera fluorescencia. En la figura 1.5 se puede observar este tipo de transición  $S_1 \rightarrow S_0$

Si la transición ocurre de un estado excitado con diferente multiplicidad de el estado base, entonces se trata de una transición prohibida, y en principio no hay probabilidad de que ocurra. Sin embargo, la probabilidad aumenta al considerar el acoplamiento espín-órbita [Capítulo 2]. Esta perturbación debida a la red combina los estados tripletes y singuletes, removiendo así parte de la prohibición por espín de la transición de un estado excitado triplete (poblado por relajación cruzada) hacia un estado base singulete.

Aunque la transición no es totalmente prohibida, la probabilidad de que ocurra es aún muy baja. Por lo tanto, es un proceso que ocurre lentamente, emitiendo con tiempos característicos del orden de micro y milisegundos. Este tipo de transiciones generan fosforescencia, se puede ejemplificar en la figura 1.5 con la transición  $T_1 \rightarrow S_0$ .

### 1.2.3. Tiempos característicos

Todos estos procesos, radiativos y no-radiativos, pueden ocurrir en un centro óptico. La probabilidad de que ocurran antes de que se presente luminiscencia esta relacionada directamente con las escalas de tiempo en las que se presenta la transición [19]. De aquí la importancia de entender la escala de tiempo de cada proceso para analizar la probabilidad de que ocurran. En la tabla 1.2 se enlista el tiempo aproximado para cada tipo de transición.

Transición	Escala de tiempo [s]	Tipo de proceso
Absorción	$10^{-15}$	Radiativo
Conversión interna	$10^{-14} - 10^{-11}$	No-radiativo
Relajación vibracional	$10^{-14} - 10^{-11}$	No-radiativo
Fluorescencia	$10^{-9} - 10^{-7}$	Radiativo
Relajamiento cruzado	$10^{-8} - 10^{-3}$	No radiativo
Fosforescencia	$10^{-4} - 10^{-1}$	Radiativo

Tabla 1.2: Tiempos característicos asociados a los tipos de transiciones involucradas en la FL.

### 1.3. Diagrama de coordenada configuracional

Como ya se explicó, la luminiscencia extrínseca puede tener bandas de emisión angostas de pocos nm correspondientes a la FL característica de los iones que forman parte del CL y también bandas anchas de más de 50 nm. Esto ocurre cuando el enlace químico (entre el centro óptico y la red matriz) difiere entre los estados base y excitado, y cuando la distancia de equilibrio entre el CL y su entorno químico inmediato no es constante. Un modelo muy simple pero muy útil para representar estas propiedades es el diagrama de coordenada configuracional.

Este modelo muestra el hecho de que las vibraciones de los átomos que rodean al ión cambian la energía de este. Describe con curvas de potencial la energía electrónica y la del ión como un solo sistema, el CL, respecto a una coordenada normal  $Q$  de  $3N$  dimensiones que generaliza las posiciones relativas de los  $N$  iones que componen al centro óptico. Si se considera que el modo de oscilación que más afecta a los niveles de energía del sistema es aquel en el que los iones de la red se mueven respecto del ión activador sin perder simetría, entonces se puede representar en un diagrama a la coordenada configuracional en una dimensión.

En una aproximación armónica, los potenciales de los estados base y excitado son parábolas con mínimos de energía que no coinciden entre sí, en las que los niveles de energía están distribuidos en frecuencias de vibración específicas  $\omega_b$  y  $\omega_e$ , respectivamente.

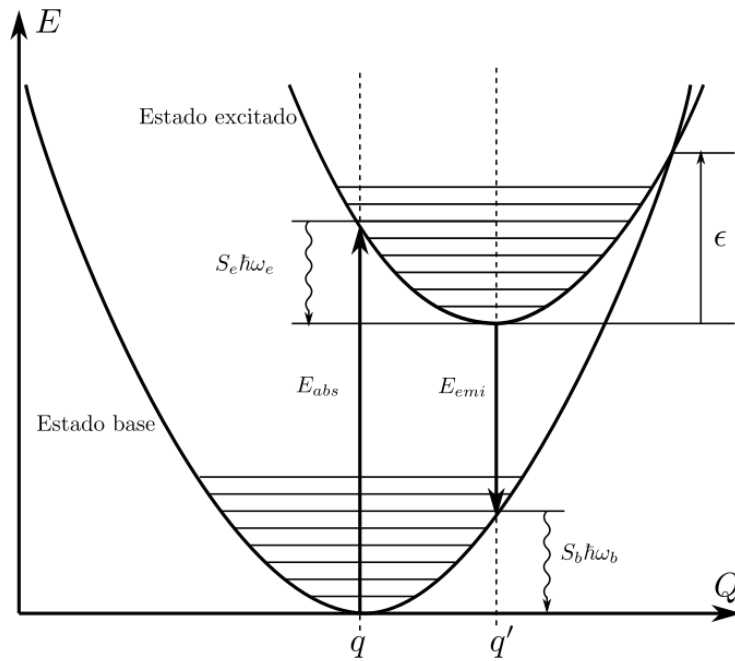


Figura 1.6: Diagrama de coordenada configuracional de un CL.

En la figura 1.6, un electrón en la mínima energía del estado base se encuentra en la coordenada  $q$  y absorberá radiación con una energía  $E_{abs}$ . Este proceso lleva al electrón a su estado excitado, pero en un nivel fuera del equilibrio. Luego se lleva a cabo una transición dentro del mismo estado excitado hacia su mínima energía en la coordenada  $q'$  por medio de la emisión de fonones a la red con frecuencia de oscilación  $\omega_e$ . El número promedio de fonones generados se indica con los coeficientes de Huang-Rhys, en este caso  $S_e$  [20].

De este punto de equilibrio excitado el electrón decaerá radiativamente hacia el estado base en un nivel correspondiente a  $q'$ . La emisión tendrá una energía  $E_{emi}$  que será menor a  $E_{abs}$ . Por lo tanto, se espera siempre que la longitud de onda de emisión sea siempre mayor que la de absorción. Esto es, que se cumpla la ley de Stokes. Finalmente, el electrón regresa a su estado inicial de energía mediante la liberación de  $S_b$  fonones de energía  $\hbar\omega_b$ .

Todas estas transiciones se llevan a cabo siguiendo el principio de Frank-Condon, que indica que durante las transiciones de los electrones, el CL se puede considerar como estacionario, ya que las transiciones son del orden de  $10^3$  veces más rápidas

que los periodos de oscilación de la red [21].

El sistema en la posición de equilibrio excitado está localizado en una pequeña región alrededor del mínimo del potencial debido a la energía térmica de la red. Como resultado, la transición al estado base no se realiza exactamente siempre hacia  $q'$ , sino en un pequeño rango alrededor de ésta. Debido a la forma parabólica del potencial, esto significará una distribución importante de energías posibles para la transición. Por lo tanto, este modelo también explica las bandas anchas de emisión y de absorción observadas en materiales fotoluminiscentes.

En el diagrama también se aprecia que ambos potenciales se interceptan a una  $Q$  mayor. Este punto está a una energía  $\epsilon$  del mínimo del estado excitado y proporciona al centro óptico un mecanismo para pasar al estado base sin presentar luminiscencia. La probabilidad  $W_{NR}$  de esta transición no-radiativa depende exponencialmente de la energía de activación  $\epsilon$  [19], de acuerdo a la ecuación (1.2).

$$W_{NR} = S_e \exp(\epsilon/kT), \quad (1.2)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura del material. Por la dependencia con  $T$ , la probabilidad de que ocurra una transferencia no-radiativa aumenta con temperaturas altas.

## 1.4. Materiales fotoluminiscentes.

Existen un gran número de materiales que presentan luminiscencia, sin embargo, no todos son lo suficientemente eficientes como para usarse prácticamente. Los más eficientes son aquellos sintetizados artificialmente con composiciones específicas que los hacen ser repetibles y fehacientes. Estos fósforos pueden tener una estructura cristalina (cristales) o no-cristalina (vidrios, películas, polímeros), ser aislantes o semiconductores y estar o no estar dopados con metales de transición ó tierras raras que actúan como iones activadores.

### 1.4.1. Materiales Matrices

#### Semiconductores

La FL en semiconductores es casi por completo luminiscencia intrínseca debida a transiciones entre bandas de valencia y de conducción con la posibilidad de la participación de niveles localizados en la banda prohibida creados por imperfecciones en la red y por impurezas en forma de otros iones o de excesos estequiométricos.

Estos procesos son más eficientes en materiales con banda prohibida directa, tales como el ZnS y el GaP, debido a que la probabilidad de la transición requiere conservación del vector de onda en la zona de Brillouin\*, mientras que en un material con banda indirecta como el Si y el Ge, la transición de un electrón requiere transferir momento a la red por medio de un fonón, lo cual es menos probable [4].

Por otro lado, también existe la posibilidad de tener luminiscencia extrínseca de metales de transición o tierras raras si sus niveles electrónicos son tales que caen dentro de la región de energía de la banda prohibida del semiconductor.

En años recientes se han creado diodos de unión PN basados en GaN, InGaN y otros semiconductores inorgánicos, los cuales emiten en la región espectral UV/Vis, que han tenido gran importancia en la iluminación de estado sólido. También se ha hecho uso de materiales orgánicos como el grafeno y el poli-acetileno como base para diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) que han tenido un gran auge de aplicaciones para pantallas e iluminación

#### Aislantes

Los materiales aislantes que pueden servir como matrices para iones dopantes pueden ser redes con enlaces iónicos hasta enlaces covalentes como haluros alcalinos, compuestos II-VI, óxidos, silicatos, tungstenos, vidrios y diamantes [18].

---

\*La banda prohibida es *directa* si coinciden los momentos cristalinos (vector  $k$ ) del mínimo de energía de la banda de conducción y del máximo de energía de la banda de valencia, es *indirecta* si los  $k$ -vectores son diferentes.

Estos materiales tienen en común el poseer una gran banda de energía correspondiente a radiación UV. Aunque la mayoría de átomos neutros son ópticamente activos debido a que los electrones de los orbitales parcialmente vacíos están débilmente unidos al átomo. Al formarse los enlaces de la red matriz estos átomos se pueden unir como iones, obteniendo así orbitales completos con electrones fuertemente ligados que hacen que los iones, y por lo tanto el material, sean ópticamente inertes.

En el caso de compuestos con enlaces covalentes, los electrones se encuentran en la banda correspondiente al compuesto en vez de los niveles de energía de los átomos en sí. Sin embargo, al tratarse de un aislante, esta banda tiene una separación muy grande que hace al material ópticamente inerte.

### 1.4.2. Iones dopantes

Los materiales aislantes, tienen la posibilidad de ser ópticamente activos al doparlos con iones activadores en pequeñas concentraciones (En altas concentraciones estos iones inhiben la luminiscencia). Los niveles de energía involucrados en la FL serán los de los dopantes, con la posibilidad de estar modificados por la interacción con la red.

### Metales de transición

Los iones de metales de transición son ópticamente activos al tener iones en la capa incompleta 3d. Sus transiciones intra-configuracionales están prohibidas principalmente por paridad y por conservación de espín, pero parcialmente permitidas por las interacciones con la red.

El fuerte campo ligando cristalino provocará una muy baja probabilidad de transiciones puramente electrónicas, por lo que casi siempre se observan bandas anchas en las que se ven involucradas también transiciones vibracionales, y es raro obtener una emisión estrecha de no-fonones.

Ión	Configuración electrónica
Ti <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d
V <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>2</sup>
V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>3</sup>
Mn <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>4</sup>
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup>
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>6</sup>
Co <sup>2+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>7</sup>
Ni <sup>2+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>8</sup>
Cu <sup>2+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>9</sup>

Tabla 1.3: Configuraciones electrónicas de los iones de metales de transición

### Tierras raras

Estos iones trivalentes tienen una capa 4f (tabla 1.4) incompleta y son ópticamente activos aunque tengan capas externas completas, 5s<sup>2</sup> y 5p<sup>6</sup>. Los electrones se encuentran bajo un acoplamiento espín-órbita y están caracterizados por el momento angular total  $J = L + S$ , que está dado en términos del espín  $S$  y del momento angular orbital  $L$ .

Ión	n
Ce <sup>3+</sup>	1
Pr <sup>3+</sup>	2
Nd <sup>3+</sup>	3
Pm <sup>3+</sup>	4
Sm <sup>3+</sup>	5
Eu <sup>3+</sup>	6
Gd <sup>3+</sup>	7
Tb <sup>3+</sup>	8
Dy <sup>3+</sup>	9
Ho <sup>3+</sup>	10
Er <sup>3+</sup>	11
Tm <sup>3+</sup>	12
Yb <sup>3+</sup>	13

Tabla 1.4: Número de electrones en el orbital 4f de cada TR<sup>3+</sup>.



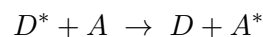
El efecto de la interacción del ión con la red, descrito en la teoría de campo cristalino, separa los niveles degenerados en  $J$  y permite que existan transiciones totalmente prohibidas que ocurren en el mismo orbital. A esto también se suman las transiciones por dipolo magnético permitidas, pero con probabilidad mucho menor que por dipolo eléctrico. [4]

También se llevan a cabo transiciones hacia y desde el orbital 5d, promoviendo un electrón desde la capa 4f o bien, por una transferencia de carga desde los iones vecinos. El campo cristalino ocasiona un traslape de los niveles en la capa 5d con los niveles superiores de la capa 4f, por lo que se tiene una mezcla de estados accesibles para que las transiciones se lleven a cabo.

## 1.5. Transferencia de energía

Al incrementar la concentración de impurezas en un material se reduce la distancia promedio de los iones dopantes, lo cual implica una mayor interacción entre ellos. Consecuentemente, se puede llevar a cabo un proceso de transferencia de la energía de un ión *donador* a un ión *aceptador*.

Se ha explicado como un CL puede decaer de un estado excitado radiativamente y no-radiativamente. Además de estos mecanismos, existe la posibilidad de que el CL excitado  $D^*$  regrese a su estado base  $D$  al transferir su energía a otro CL  $A$ , siendo este proceso representado por la transición:



Si los iones son idénticos, el proceso se denomina relajación cruzada y puede causar *quenching* por concentración. Si se utilizan iones distintos, se puede tener *quenching* por dopante o sensibilización.

Si a la transferencia de energía le sigue un proceso de emisión por parte del ión  $A^*$ , se dice que el ión *sensor*  $D$  sensibiliza al ión *activador*  $A$ . Si por el contrario,

$A^*$  decae no-radiativamente, el ión  $A$  actúa entonces como *quencher* (extintor de la luminiscencia) del ión  $D$ .

Si el sensor  $D^*$  transfiere su energía antes de que pueda fluorescer, disminuirá la emisión general del sensor, lo cual corresponde a un proceso de transferencia no-radiativo. Por otro lado, si la emisión del ión sensor ocurre antes de que la transferencia tome lugar, el ión activador  $A$  absorberá solo parte de la luminiscencia, correspondiente a uno de sus picos de absorción. Este proceso de transferencia es radiativo.

La transferencia de energía entre dos iones puede ser por medio de interacción multipolar eléctrica y magnética o por mecanismos de intercambio, el cual requiere un traslape de las funciones de onda de los CL  $A$  y  $B$ .

Foster [22] y Dexter [23] desarrollaron la teoría para transferencia de energía multipolar. En éste, la transferencia se lleva a cabo si la transición de emisión del ión donador tiene una energía resonante con la de la transición de absorción del ión aceptador. Miyakawa y Dexter [24] explicaron la transferencia entre transiciones no resonantes al compensar la diferencia de energía con la emisión y absorción de fonones.

Por su parte, Inokuti y Hirayama [25] propusieron una teoría para el acoplamiento por intercambio asumiendo que el ión sensor está rodeado por un conjunto de iones activadores. Estos mecanismos se explicarán más a fondo en el siguiente capítulo.

## Descripciones y modelos teóricos

### 2.1. Reglas de selección

Para que se lleve a cabo un cambio de estados en una partícula, se requiere que la energía involucrada en la transición se conserve [26]. Si parte de esta energía es liberada como radiación electromagnética, se puede determinar si la transición es permitida al calcular el término  $|r_{nn'}|$  de la ecuación (A.3).

En el caso de un átomo monoeléctrico, se utilizan coordenadas esféricas para poder separar por variables usando las funciones  $\psi(r, \theta, \phi) = R_n(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ , que tienen por soluciones a las funciones de armónicos esféricos con eigenvalores  $n$ ,  $l$  y  $m$ .

$$\begin{aligned} r_{nn'} &= \int \psi_n^* \hat{r} \psi_{n'} dV \\ &= \int_0^\infty R_{n'}(r) r^3 R_n(r) dr \left[ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \hat{r} \Theta_{l'm'}(\theta) \Theta_{lm}(\theta) \sin \theta \Phi_m^*(\phi) \Phi_{m'}(\phi) d\theta d\phi \right] \end{aligned}$$

Al reescribir a  $\hat{r}$  como  $\hat{r} = \sin \theta \cos \phi \hat{i} + \sin \theta \sin \phi \hat{j} + \cos \theta \hat{k}$  y a  $\Phi_m$  como la parte asimutal de los armónicos esféricos  $\Phi_m(\phi) = \exp(im\phi)$ , se puede representar la última expresión como

$$r_{nn'} = \int_0^\infty R_{n'}(r) r^3 R_n(r) dr [I_1 J_1 + I_2 J_1 + I_3 J_2]$$

con

$$I_1 = \int_0^{2\pi} \cos \phi e^{i(m-m')\phi} d\phi$$

$$I_2 = \int_0^{2\pi} \sin \phi e^{i(m-m')\phi} d\phi$$

$$I_3 = \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi$$

$$J_1 = \int_0^\pi \sin^2 \theta \Theta_{l'm'}(\theta) \Theta_{lm}(\theta) d\theta$$

$$J_2 = \int_0^\pi \sin \theta \cos \theta \Theta_{l'm'}(\theta) \Theta_{lm}(\theta) d\theta$$

Se observa que  $I_3 = 0$  si  $m' \neq m$ , por otro lado,  $I_1$  e  $I_2$  son distintas de cero solo si  $m' = m \pm 1$ . Si se cumple que  $m' = m$ , entonces se tiene que  $I_3 \neq 0$  y además, utilizando las propiedades de los polinomios asociados de Legendre  $\Theta_{lm}$ , se tiene que  $J_2 = 0$  a menos de que  $l' = l \pm 1$ .

En el caso contrario con  $m' = m \pm 1$ , se tienen a  $I_1$  e  $I_2$  distintas de cero. Ambas se encuentran multiplicando  $J_1$ , que es distinto de cero solo si se cumple que  $l' = l \pm 1$ .

Por lo tanto, se puede concluir que para poder tener una transición radiativa por dipolo eléctrico entre los estados  $\Psi_n$  y  $\Psi_{n'}$  se debe cumplir en todos los casos que  $l' = l \pm 1$  con la posibilidad de tener  $m' = m$  o  $m' = m \pm 1$ . Por lo tanto, se obtienen las ecuaciones (2.1) y (2.2).

$$\Delta l = \pm 1 \tag{2.1}$$

$$\Delta m = 0, \pm 1 \tag{2.2}$$

Se pueden entender las transiciones entre estados considerando la transición como el resultado de la interacción entre un sistema electrónico (tal como un centro óptico) y un campo radiativo. Esta interacción se puede introducir al Hamiltoniano

del sistema electrónico con eigenvalores  $|n\rangle$  como una perturbación con una parte oscilatoria y una parte real dependiente únicamente del espacio. Esta parte espacial está dada por

$$V^{(\omega)} = \sum_i \left[ e\vec{r}_i \cdot \vec{E}_k + \frac{e}{2m} (l_i + 2s_i) \cdot \vec{B}_k + \frac{1}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i \cdot \vec{E}_k \right]$$

donde  $\vec{E}_k$  y  $\vec{B}_k$  son los campos eléctrico y magnético del campo radiativo con vector de onda  $\vec{k}$ . El primer término determina la interacción por dipolo eléctrico  $P$ , el segundo término lo hace con la interacción por dipolo magnético  $M$  y finalmente, el último término corresponde a una interacción por cuadrupolo eléctrico  $Q$ . Dichos operadores toman la forma:

$$\vec{P} = e \sum_i \vec{r}_i \tag{2.3}$$

$$\vec{M} = \frac{2}{2m} \sum_i l_i + 2s_i \tag{2.4}$$

$$\vec{Q} = \frac{1}{2} \sum_i (\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \vec{r}_i \tag{2.5}$$

La probabilidad de una transición radiativa entre los estados  $|n\rangle$  y  $|n'\rangle$  por interacción dipolar eléctrica, dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica está dada por

$$S_{nn'} = \sum |\langle n|O|n'\rangle|^2 \tag{2.6}$$

que se denomina como la fuerza de la transición debida al operador  $O = P, M, Q$  correspondiente. Las fuerzas relativas entre las probabilidades de transición de cada tipo de interacción  $\vec{P} \cdot \vec{E}_k : \vec{M} \cdot \vec{B}_k : \vec{Q} \cdot \vec{E}_k$  son de  $1 : 10^{-5} : 10^{-6}$  [18]. Por lo tanto, es mucho más probable que se presente una transición por dipolo eléctrico que por dipolo magnético o cuadrupolo eléctrico.

Al considerar que el operador dipolo eléctrico  $P$  tiene paridad impar, entonces la probabilidad de la transición será cero si  $|\langle n|P|n'\rangle| = 0$ , lo cual ocurre si la paridad

de los estados  $|n\rangle$  y  $|n'\rangle$  es la misma. Esto es debido a que al actuar un operador de paridad impar sobre un estado inicial, el estado final debe tener necesariamente una paridad diferente a la del estado inicial. Caso contrario, los operadores  $M$  y  $Q$  tienen paridad par, por lo que las transiciones ocurridas por dipolo magnético y cuadrupolo magnético permiten transiciones entre estados con la misma paridad.

Debido a que la paridad del estado de un sistema electrónico está determinado por el momento angular total  $J = L + S$ , otra forma de expresar la condición impuesta por una transición dipolo eléctrico, es la ecuación (2.7).

$$\Delta J = \pm 1 \tag{2.7}$$

Tomando en cuenta que solo un electrón está involucrado en la transición entre dos estados, se puede escribir la expresión equivalente de la ecuación (2.1) para un sistema multielectrónico [26]. De esta forma se obtiene la Regla de selección de Laporte (Paridad)

$$\Delta L = \pm 1, \tag{2.8}$$

que al considerar a la ecuación (2.7), implica que

$$\Delta S = 0, \tag{2.9}$$

la cual es conocida como Regla de selección de Espín Total (eq. (2.9)).

Si una transición ocurre entre estados que concuerden con las reglas de selección, se denomina como permitida. Caso contrario, se les denomina prohibida, lo cual no es un término completamente restrictivo si no que se usa para referirse a la probabilidad de que ocurra la transición es mucho más baja que la probabilidad de una transición permitida.

La regla de selección de espín es menos rigurosa debido a que el acoplamiento espín-órbita genera una combinación de estados con diferente espín total, haciendo

de este un parámetro cuántico no válido. Sin embargo, transiciones que violan la regla de espín tienen una intensidad de varios ordenes de magnitud menor que la de aquellas que están permitidas por esta regla [18].

La regla de Laporte es mucho más estricta en este sentido, sin embargo, experimentalmente se encuentran iones como las tierras raras que al introducirse en un material matriz presentan transiciones prohibidas por una o ambas reglas de selección, cuya intensidad solo se puede explicar por transiciones de dipolo eléctrico. La respuesta a este dilema fue propuesta por Van Vleck en 1937 [27], la cual tomaba en cuenta la relación del ión con el entorno cercano formado por los iones del material matriz. En 1949 Giulio Racah publicó [28] un conjunto de herramientas que hicieron posibles muchos cálculos complejos en la espectroscopia y que permitieron a Judd [29] y Ofelt [30], de manera independiente, presentar en 1962 una de las teorías que representaron una revolución en la investigación espectroscópica de las tierras raras.

## 2.2. Iones de $TR^{3+}$ en un medio

### 2.2.1. Aproximación de campo central

Un ión aislado con  $N$  electrones está descrito por un Hamiltoniano que describe en su primer término a la suma de las interacciones individuales de los electrones con el núcleo, el segundo término indica las interacciones coulombianas entre los electrones y el último término surge de la interacción de momentos angulares espín-órbita.

$$H_l = - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(\vec{r}_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (2.10)$$

En donde  $\xi(\vec{r}_i) = Ze^2\hbar^2/2m^2c^3r^3$ , la interacción entre los electrones, representa una dificultad en los cálculos, por lo que se utiliza la *aproximación de campo central*.

Esta aproximación consiste en considerar todas las interacciones interelectrónicas como un potencial esférico promedio de  $N - 1$  electrones.

$$U_i(\vec{r}_i) = \left\langle \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (2.11)$$

En este caso, se puede definir el operador  $V_i$  (ecuación (2.12)) que sólo depende de la posición, es distinto para cada electrón, y es esféricamente simétrico.

$$V_i(\vec{r}_i) = U_i(\vec{r}_i) - \frac{Ze^2}{r_i} \quad (2.12)$$

Dejando así una suma de Hamiltonianos parecidos al de un átomo monoelectrónico, con un potencial radial más complicado.

Tomando en cuenta que para átomos con números atómicos pequeños el término  $V_i$ , que incluye las interacciones coulombianas, es mucho mayor que el término de acoplamiento espín-órbita, se puede simplificar el Hamiltoniano considerando su último término como una perturbación [31].

$$H_0 = \sum_i \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i) \right) \quad (2.13)$$

La parte angular de cada termino correspondiente a un electrón es la misma que la de un átomo de hidrógeno y también es separable de la parte radial que, por otro lado, es diferente al ser ahora solución del potencial  $V_i$ . Sin embargo, esta función radial también está caracterizada por un número cuántico principal y un número cuántico de momento angular. Por lo tanto, se escriben los estados orbitales individuales de cada electrón como

$$|nlm_l\rangle = R_{nl}(r_l)Y_l^{m_l}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.14)$$



La energía del estado de un electrón está definida por el conjunto de números cuánticos  $(nl)$ , pero el estado completo  $u$  se obtiene al multiplicar el estado orbital por el estado de espín  $S(m_s)$ .

$$\begin{aligned}
 u &= R_{nl}(r)Y_l^{m_l}(\theta, \phi)S(m_s) \\
 &= |nlm_l\rangle|m_s\rangle \\
 &= |nlm_lm_s\rangle
 \end{aligned}
 \tag{2.15}$$

El eigenestado del Hamiltoniano  $H_0$  multielectrónico queda descrito por el producto de los  $u_i^*$  estados individuales. La energía total es la suma de las energías individuales  $E_{nl}$ , con la configuración  $(n_i l_i)$  que se denomina la *configuración electrónica*, y que define eigenestados con una alta degeneración.

El cálculo del campo central  $V_i$  se realiza por el método de Hartree, que consiste en una serie sucesiva de aproximaciones entre un potencial inicialmente propuesto y los estados  $|n_i l_i m_{l_i}\rangle$  que se obtendrían para todos los electrones, a partir de los cuales se calcula el potencial que se generaría con estos estados, y se compara con el potencial anterior.

Debido a la independencia de  $m_{l_i}$  y  $m_{s_i}$  en la energía de los eigenestados de  $H_0$ , es claro que  $H_0$  conmuta con  $l_i$  y  $s_i$ . Más aún, conmutará con  $L = \sum l_i$ ,  $S = \sum s_i$  y  $J = L + S$ . Dado que se tienen los dos conjuntos de operadores que conmutan entre ellos  $H_0, l_i^2, s_i^2, L^2, S^2, L_z, S_z$  y  $H_0, l_i^2, s_i^2, L^2, S^2, J^2, J_z$ , se puede identificar los eigenestados  $(n_i l_i)$  con el conjunto de números cuánticos  $(n_i l_i)LSJM_J$  que se obtiene de una combinación lineal del conjunto  $(n_i l_i)LSM_L M_S$  utilizando los coeficientes de Clebsch-Gordan:

$$|(n_i l_i)LSJM_J\rangle = \sum_{M_L, M_S} |(n_i l_i)LSM_L M_S\rangle \langle LSM_L M_S | LSJM_J \rangle
 \tag{2.16}$$

---

\*Por simplicidad, se asume que estos estados cumplen con la propiedad de antisimetría ante intercambio de las funciones de electrones que se encuentra experimentalmente y teóricamente con el principio de exclusión de Pauli. [18]

### 2.2.2. Hamiltoniano del ión libre

En el caso de la FL, es de especial importancia los números cuánticos que describan los electrones fuera de las capas cerradas internas del centro atómico. Generalmente se analizan los electrones externos de átomos cargados constituyentes de un medio pero aislados de los sistemas electrónicos de los iones ligados. Se le llama *ión libre* a este tipo de sistemas, y su Hamiltoniano está dado por

$$H_f = H_0 + H_{ee} + H_{so} \quad (2.17)$$

con

$$H_0 = \sum_i \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i'(\vec{r}_i) \right) \quad (2.18)$$

$$H_{ee} = \sum_{i>j} \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (2.19)$$

$$H_{so} = \sum_i \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (2.20)$$

y la suma siendo sobre los electrones externos. Con esto, el potencial de campo central  $V'$  incluye a la fuerza Coulombiana del núcleo atómico y a los electrones de las capas internas.

El potencial  $H_{ee}$  representa la interacción electrón-electrón en la capa externa, por lo que es una fuerza no-central. Debido a esto,  $H_{ee}$  no conmuta con los momentos angulares orbitales individuales  $\vec{l}_i$ , pero sí lo hace con el momento angular total  $\vec{L}$ . Además, debido a que  $H_{ee}$  no involucra a los espines individuales, también conmutará con el espín total  $\vec{S}$ . Por lo tanto,  $H_0 + H_{ee}, L^2, L_z, S^2, S_z$  forman un conjunto de operadores que conmutan entre sí, haciendo que los eigenestados de  $H_0 + H_{ee}$  estén descritos por los números cuánticos  $L, S, M_L, M_S$ .

Al evaluar los elementos de matriz de  $H'$ , se encuentra que son cero si las funciones tienen diferentes  $LSM_LM_S$  en una misma configuración, tomando en cuenta que

se pueda despreciar la mezcla de configuraciones\*. Por lo tanto, los eigenestados  $|(n_i l_i) LSM_L M_S\rangle$  de  $H_0$  son también eigenestados de  $H_0 H_{ee}$ .

Aunado a esto, la energía de estos estados tampoco depende de  $M_L$  ni de  $M_S$ , por lo que la interacción entre electrones externos divide el estado de configuración electrónica  $(n_i l_i)$  en términos  $LS$ . Específicamente, para un eigenestado  $LS$ , existen  $(2L + 1)(2S + 1)$  niveles de energía.

El operador para acoplamiento espín-órbita está dado por  $H_{SO}$ , y a pesar de conmutar con  $l_i^2$  y  $s_i^2$ , no conmuta con  $L^2$  ni con  $S^2$ . Por lo tanto, es preferible utilizar la representación (2.16) ya que  $[H_{SO}, j_i] = 0$ ,  $[H_{SO}, J] = 0$  y  $[H_{SO}, J_z] = 0$  [18].

Para átomos con un número atómico pequeño, el efecto de  $H_{ee}$  es mayor que el de  $H_{SO}$ , por lo que se buscan primero los eigenestados de  $H_0 + H_{ee}$ , utilizando el momento angular total, y después se toma en cuenta a  $H_{SO}$ . A este procedimiento se le llama *acoplamiento Russell-Sanders* y se identifica por las ecuaciones

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \sum \mathbf{l}_i & \mathbf{S} &= \sum \mathbf{s}_i \\ \mathbf{J} &= \mathbf{L} + \mathbf{S} \end{aligned}$$

En el caso de un número atómico grande, el efecto de  $H_{SO}$  es mayor que el de  $H_{ee}$ , primero se considera los momentos angulares individuales, y después se acoplan los estados individuales por interacción interelectrónica. Esto se conoce como *acoplamiento j-j* y está descrito por las ecuaciones

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_i &= \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i \\ \mathbf{J} &= \sum \mathbf{j}_i \end{aligned}$$

Para llegar a la ecuación (2.13) se consideró un número atómico pequeño, y el modelo aproximado es el de Russell-Sanders.

---

\*Es decir, elementos de matriz con mismos términos  $LS$  provenientes de distintas configuraciones  $nl$

El acoplamiento Russell-Sanders también aproxima como despreciable la mezcla de niveles con los mismos  $JM_J$  de diferentes términos  $LS$ . Con esto, los estados  $|(n_i l_i) LSJM_J\rangle$  son eigenestados también de  $H_0 + H_{ee} + H_{SO}$ , y para un término  $LS$  hay  $2J + 1$  estados de diferente valor de  $J$  con separaciones de energía entre ellos que obedecen la *regla de intervalos de Landé*.

$$E_J - E_{J-1} = \xi J \quad (2.21)$$

Se dice entonces, que el Hamiltoniano de campo central  $H_0$  genera las configuraciones  $nl$ , la repulsión Coulombiana interelectrónica  $H_{ee}$  remueve la degeneración en términos  $SL$ , y el acoplamiento espín-órbita  $H_{SO}$  remueve la degeneración en los niveles  $J$ . Esto se observa en el diagrama de la figura 2.1.

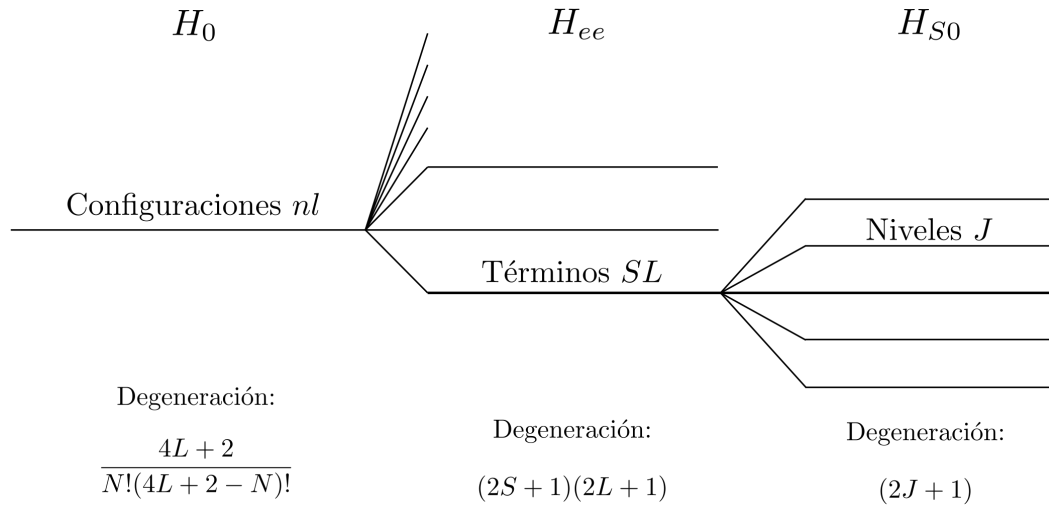


Figura 2.1: Diagrama representativo del efecto de los términos del Hamiltoniano del ión libre en la separación de los estados degenerados de la configuración electrónica  $nl$ .

Como se observa, los niveles\*  $J$  están degenerados por los  $2J + 1$  números cuánticos  $J_z$  disponibles. Estos niveles degenerados se logran separar si se introduce el ión en un medio sólido al sumar a el Hamiltoniano del ión libre un término que represente la interacción entre el ión y su entorno vecino.

\*También considerados multipletes.

### 2.2.3. Campo cristalino

Un dopante introducido en una matriz reemplaza los iones de la red para formar un Centro de luminiscencia (CL). Esto puede describirse como un ión libre incorporado en un sólido, el cual puede ser un vidrio o un cristal. Los cristales son materiales constituidos por una estructura ordenada, con una periodicidad determinada llamada red, a diferencia de los vidrios que son materiales amorfos y solo pueden mantener cierto orden de forma local.

La forma en la que el material matriz interactúa con el ión y afecta a sus niveles de energía está descrita por el campo ligando o campo cristalino. El problema de resolver el potencial eléctrico que genera la matriz sobre el ión dopante, es que la red no es estática, sino que se encuentra en constante estado de vibración. Tomando este hecho en consideración, en la teoría de campo cristalino se asume que cada ión se mantiene fijo en una posición de la red promedio.

Dado que las transiciones ópticas involucran a los electrones externos del ión, el Hamiltoniano del sistema puede ser escrito como la suma del Hamiltoniano de un ión libre (2.17), más el Hamiltoniano  $H_{cc}$  que describe el campo cristalino.

$$\begin{aligned} H &= H_f + H_{cc} \\ &= H_0 + H_{ee} + H_{SO} + H_{cc} \end{aligned} \tag{2.22}$$

Se escribe esta interacción entre los  $i$  electrones con posiciones  $r_i$  externos con los  $l$  iones de la red vecinos con posiciones promedio  $R_l$  como

$$H_{cc} = \sum_i \sum_l H_{cc}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_l) \tag{2.23}$$

La forma en la que se determinan los eigenvalores depende de las intensidades de los diferentes términos del Hamiltoniano.

- $H_{cc} \ll H_{ee}, H_{SO}$ : Campo cristalino débil

- $H_{SO} < H_{cc} < H_{ee}$ : Campo cristalino medio
- $H_{SO} < H_{ee} < H_{cc}$ : Campo cristalino fuerte

En el caso de los iones de tierras raras, los electrones externos se encuentran apantallados por las capas  $5s$  y  $5p$ , por lo que la influencia del campo cristalino es débil. En este régimen, el término  $H_{cc}$  se trata como una perturbación actuando sobre el Hamiltoniano de ión libre  $H_f$ , el cual tiene simetría esférica.

Dado que la red cristalina esta asociada con alguna simetría, los átomos vecinos al ión óptico crearán un campo eléctrico de la misma simetría [26]. Por lo tanto, en general puede expresarse el campo cristalino como una combinación lineal de armónicos esféricos

$$H_{cc} = \sum_{l,m} A_{lm} Y_l^m(\theta\phi) \quad (2.24)$$

Al utilizar la teoría de perturbaciones, los eigenestados y eigenvalores del Hamiltoniano de ión libre se modifican como

$$\psi_n = \psi_n^0 + \sum_{i \neq n} \frac{\langle \psi_i^0 | H_{cc} | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_i^0} \psi_i^0 \quad (2.25)$$

$$E_n = E_n^0 + \langle \psi_i^0 | H_{cc} | \psi_n^0 \rangle \quad (2.26)$$

Si la simetría del campo cristalino es diferente de los eigenestados involucrados, los estados degenerados  $m_j$  se separarán por efecto Stark, el cual se denomina como un proceso de pérdida de centro-simetría, y permite que existan transiciones por dipolo eléctrico.

El número de subniveles que se separen depende de la simetría del cristal, como máximo serán  $2J + 1$  para valores enteros de  $J$ , y  $J + 1/2$  para valores racionales de  $J$ . Estos subniveles se encuentran al obtener los elementos de matriz  $\langle \psi_i^0 | H_{cc} | \psi_n^0 \rangle$

que son distintos de cero cuando  $E_n^0 - E_i^0 = 0$  y  $n \neq i$ . En la figura 2.2 se muestra una representación de la separación de los multipletes  $J$  degenerados debido al efecto Stark.

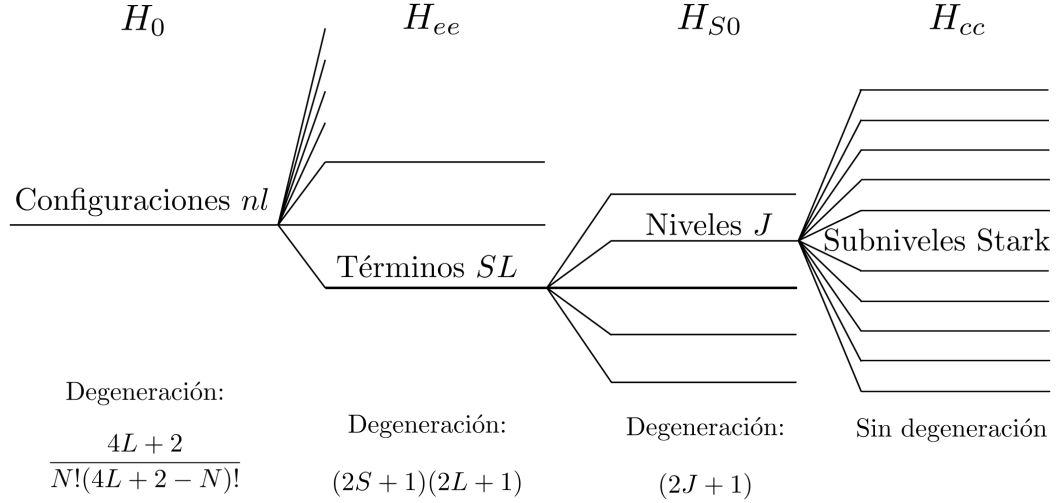


Figura 2.2: Diagrama representativo del efecto de los términos del Hamiltoniano del ión libre y de campo cristalino en la separación de los sub-estados no degenerados de la configuración electrónica  $nl$ .

Además de la separación de estados degenerados, otro efecto debido al campo cristalino es la mezcla de estados de paridad opuesta de la configuración  $4f^{n-1}5d$  y la  $4f^n$  si la red que genera el campo cristalino carece de inversión de simetría\* [32]. Esta mezcla removerá parcialmente las transiciones prohibidas por dipolo eléctrico.

La fuerza de la transición de un nivel estacionario a uno excitado, está dada por la ecuación (2.6). En este caso, los estados entre los que se lleva a cabo la transición por dipolo eléctrico están descritos por los multipletes  $(nl)LSJ$  (Apéndice B), por lo que se escribe como:

$$S_{4f,4f'} = \sum | \langle (4f)LSJ | P | (4f)'L'S'J' \rangle |^2 \quad (2.27)$$

Judd [29] y Ofelt [30] presentaron un término del campo cristalino con paridad impar  $H_i$  que mezclaba estados de paridad opuesta, obteniendo los elementos de

\* Aún en sitios que tienen inversión de simetría, los iones de tierras raras tienden a distorsionar los alrededores del sitio que ocupan en la red, haciendo posible la mezcla de estados.

matríz de la ecuación (2.27) se la siguiente forma:

$$\langle (4f)LSJ|P|(4f)'L'S'J' \rangle = \sum_{\beta} \frac{\langle (4f)LSJ|H_i|\beta \rangle \langle \beta|P|(4f)'L'S'J' \rangle}{E_{4f} - E_{\beta}}$$

Siendo  $\beta$  los estados de paridad opuesta mezclados por  $H_i$ . Al no poder conocer dichos estados para el cálculo de los elementos de matríz, la teoría Judd-Ofelt hace la simplificación de considerar las mismas energías para todos los estados  $\beta$ , consiguiendo así describir al operador completo de paridad par que opera entre los multipletes de tierras raras por medio de transiciones de dipólo eléctrico y levantando la prohibición de la regla de selección de Laporte (2.8)

$$\sum_{\beta} H_i|\beta \rangle \langle \beta|P$$

El aproximamiento hacia el campo cristalino que toma esta teoría, permite generalizar algunas reglas de selección para transiciones por dipolo eléctrico en  $\text{TR}^{3+}$ :

- $\Delta J \leq 6$
- $\Delta L \leq 6$
- $\Delta S = 0$
- Para  $\text{TR}^{3+}$  con un número de electrones par:
  - $J = 0 \rightarrow J' = 0$  esta prohibida
  - $J = 0 \rightarrow J'_{\text{impar}}$  es débil
  - $J = 0 \rightarrow J'_{\text{par}}$  es fuerte

## 2.3. Dependencia temporal de la luminiscencia

Un fósforo es un material que tiene múltiples centros de luminiscencia ocupando sitios de la matriz que lo compone. Dicho material interactúa con radiación proveniente de una fuente externa constante y con una longitud de onda adecuada, los



CL que en él residen comenzarán a excitarse a estados de energía superiores. Mientras otros CL están siendo excitados, los que ya lo están tendrán una probabilidad de decaer radiativamente o no-radiativamente.

En este estado, que se denomina estacionario, se tendrá una rapidez en la que cambia el número de estados excitados  $N_e$  según el cuál los centros de luminiscencia se desexcitarán. Si la fuente de radiación de excitación es un pulso que comienza en  $t = 0$  y termina a  $t = t_l$ , el estado dejará de ser estacionario y tendrá un número  $N_e^0$  de CL excitados inmediatamente después de que se termine el pulso. Después, este número ira disminuyendo conforme los CL se vayan desexcitando.

La rapidez con la que cambia el número de CL excitados respecto al tiempo, es proporcional al número de estados excitados y a la probabilidad total  $W_T$  de una transición radiativamente  $W_r$  y no radiativamente  $W_{nr}$  del nivel excitado al nivel estacionario de los CL

$$\frac{dN_e}{dt} = -N_e W_T \quad (2.28)$$

con  $W_T = W_r + W_{nr}$ , se tiene la situación en la que el fósforo está recibiendo excitación constante y aumenta el número de los CL excitados, y en la que el fósforo se encuentra solo emitiendo y el número de CL va disminuyendo.

Una vez resueltas estas ecuaciones y considerando las condiciones iniciales y finales, se llega a las ecuaciones que describen a  $N_e(t)$ . La intensidad de la emisión de la FL es proporcional a el número de estados que se desexcitan, por lo que en el sistema más simple de dos niveles, la intensidad de luminiscencia esta dada por las ecuaciones (2.29) y (2.30) [17], mismas que se graficaron en la figura 2.3, y en las que  $\tau_l = W_T^{-1}$  para  $t < t_l$  y  $\tau = W_T^{-1}$  para  $t > t_l$ .

$$I(t) = I_l \left[ 1 - e^{-t/\tau_l} \right] \quad 0 \leq t \leq t_l \quad (2.29)$$

$$I(t) = I(t_l) e^{-(t-t_l)/\tau} \quad t_l \leq t \quad (2.30)$$

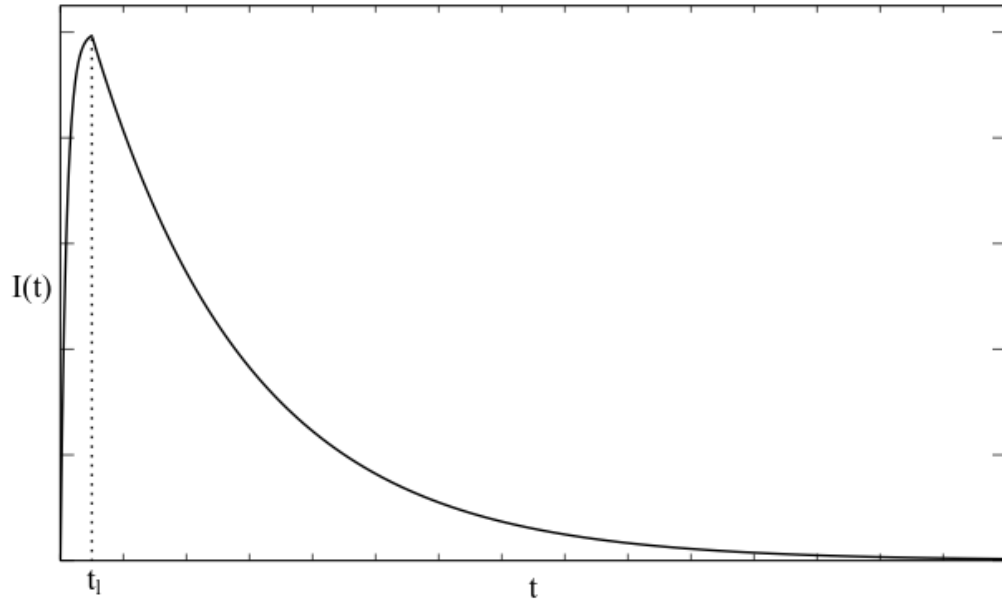


Figura 2.3: asdw

Para fines experimentales, se suele hacer un desplazamiento en  $t$  de forma que  $t_l = 0$  y la expresión (2.30) se reescribe de la forma

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2.31)$$

Se nombra a  $\tau$  como el tiempo de vida media, y en general da la razón de decaimiento radiativo y no-radiativo. En una situación en la que no exista decaimiento no-radiativo, se puede especificar el tiempo de vida radiativa como  $\tau_0$ , y se relacionan ambos tiempos de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + W_{nr} \quad (2.32)$$

Como se observa,  $\tau < \tau_0$ , y se puede definir a la eficiencia cuántica  $\eta$  como la razón de decaimiento radiativo y el decaimiento total como

$$\eta = \frac{W_r}{W_r + W_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.33)$$

En caso de que los CL se encuentren distribuidos en más de un nivel excitado, o más de un nivel estacionario, se tendrán diferentes probabilidades de decaimiento. Esto se traduce en la luminiscencia siendo descrita por una suma de exponentes con diferentes vidas medias. Si se tienen otros procesos de decaimiento no-radiativo, como por transferencia de energía, la intensidad suele tomar representaciones analíticas más complicadas por lo que en general se calcula el tiempo promedio de la luminiscencia como

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} \quad (2.34)$$

## 2.4. Procesos de transferencia de energía

Como se explicó en la sección 1.5, si dos iones dopantes se encuentran lo suficientemente cercanos dentro de la matriz que los alberga, tendrán la posibilidad de interactuar de forma que exista una transferencia de energía de un ión excitado a otro, llamándose entonces ión donador  $D$  y ión aceptador  $A$ .

Los mecanismos que describen a la transferencia de energía pueden distinguirse según los iones en los que se lleven a cabo, sean idénticos o no-idénticos, y si la diferencia entre los niveles electrónicos de estos iones es la misma o nó.

Si la diferencia de energía entre los iones  $D$  y  $A$  no es la misma, existe la posibilidad de que se lleve a cabo la transferencia del estado excitado con la asistencia de fonones de la red que compensen la diferencia de energía [24] y [22]. Para los fines de esta tesis, se considerarán solo transferencias resonantes, en particular aquellas que se llevan a cabo antes de que se emita radiativamente la energía del estado excitado.

### 2.4.1. Transferencia de energía no-radiativa

La transferencia de energía se lleva a cabo por la interacción física entre los iones  $D$  y  $A$  que se encuentran a una distancia  $R_{DA}$ . Dicha interacción puede ser de carácter electrostático o de intercambio. La probabilidad de la transición esta dada por la teoría de Dexter [23] a través de la ecuación (2.35).

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle D, A^* | H_{DA} | D^*, A \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \quad (2.35)$$

El término del elemento de matriz representa la interacción descrita por el Hamiltoniano  $H_{DA}$  entre el estado inicial  $|D^*, A\rangle$  y el estado final  $|D, A^*\rangle$ . La integral representa el traslape entre los espectros normalizados como función de la energía  $g(E)$  de los respectivos iones  $D$  y  $A$  como se muestra en la figura 2.4.

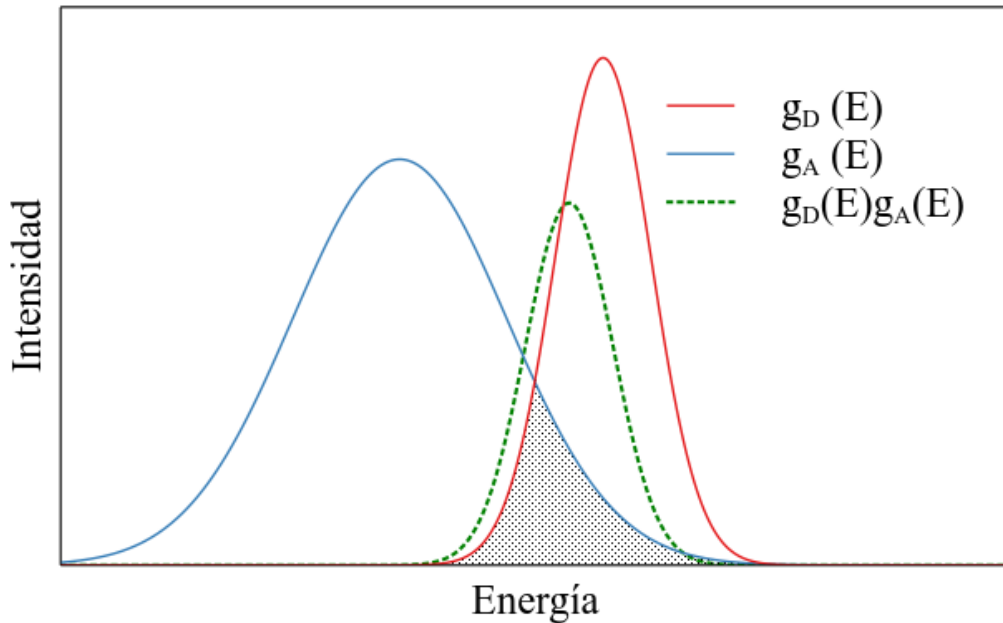


Figura 2.4: Gráfica del traslape (zona sombreada) de los espectros de emisión de  $D$  (rojo) y de absorción de  $A$  (Azul). En verde se muestra la función de traslape a integrar.

Aunque se tenga una gran probabilidad de transferencia, no se puede inferir que la interacción ocurrirá, debido a que el estado excitado  $D^*$  tiene la posibilidad de decaer radiativamente  $W_r$  o no-radiativamente  $W_{nr}$ . Se designa a la distancia crítica

$R_c$  como la distancia en la cual  $W_{DA} = W_r + W_{nr}$ . A una distancia  $R_{DA} < R_c$ , se tiene que  $W_{DA} > W_r + W_{nr}$ , por lo que predomina la transferencia de energía sobre la relajación directa.

La dependencia en  $R_{DA}$  de la probabilidad de la transferencia decae exponencialmente si se trata de una interacción de tipo de intercambio de carga debido a que se necesita un traslape entre las funciones de onda [26]. Si es por interacción electrostática multipolar, entonces  $W_{DA}$  decae como  $R_{DA}^{-n}$ , con  $n = 6, 8, 10$  dependiendo de si se trata de una interacción electrostática dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo o cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente.

### **Interacción electrostática**

La interacción entre dos dipolos eléctricos genera una energía  $E_{DA}$  que es proporcional a la magnitud de los dipolos  $\mu_D$  y  $\mu_A$  de la forma:

$$E_{DA} \propto \frac{\mu_D \mu_A}{R_{DA}^3} \quad (2.36)$$

Una aportación de Förster fue el identificar a  $\mu_D$  y a  $\mu_A$  como las fuerzas de oscilador de las transiciones  $D^* \leftrightarrow D$  y  $A^* \leftrightarrow A$  respectivamente, las cuales son proporcionales a la fuerza de la transición. La probabilidad total de decaimiento radiativo  $W_R$  de la transición es la razón temporal en la que se emiten fotones de energía  $\hbar\omega$ . Si la potencia irradiada por un dipolo oscilando esta dada por la ecuación (A.2), entonces

$$W_R = \frac{\omega^3 |\mu|^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (2.37)$$

Dado que  $W_R$  es el inverso del tiempo de vida radiativa  $\tau_0$ , se sigue que

$$|\mu|^2 = \frac{3\epsilon_0 c^3 \hbar}{2\tau_0 \omega^3} \quad (2.38)$$

La fuerza de oscilador para una transición óptica está relacionada por

$$S = \frac{2m\omega|\mu|^2}{3\hbar e^2} \quad (2.39)$$

Tomando en cuenta esto y desarrollando el Hamiltoniano de interacción en armónicos esféricos [20], se llega a la probabilidad de transición dipolo-dipolo eléctrico.

$$W_{DA} = \frac{3e^2 c^3 \hbar^6}{4mhR^6} \frac{f_A \eta}{\tau_D} \int \frac{g_D(E)g_A(E)}{E^4} dE \quad (2.40)$$

con  $\tau_D$  el tiempo de decaimiento del ión donador,  $\eta$  la eficiencia cuántica y  $f_A$  la fuerza de oscilador de la transición del ión aceptador. También puede representarse como

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (2.41)$$

con  $R_0$  dado por

$$R_0^6 = \eta f_D \frac{3e^2 c^3 \hbar^5 \pi}{2m} \int \frac{g_D(E)g_A(E)}{E^4} dE \quad (2.42)$$

Puede reescribirse la ecuación (2.32) con las probabilidades de las transiciones involucradas de la siguiente forma

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (2.43)$$

Se obtiene entonces la eficiencia de la transferencia de energía

$$\eta_{DA} = \left( \frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (2.44)$$

Para interacciones de órdenes superiores, las probabilidades y el rango en el que pueden llevarse a cabo se muestran en la tabla 2.1.

Tipo de interacción	Probabilidad	Rango (nm)
Dipolo-Dipolo	$W_{DA} = (1/\tau_D)(R_0/R_{DA})^6$	3.5
Dipolo-Cuadrupolo	$W_{DA} = (1/\tau_D)(R_0/R_{DA})^8$	0.8
Cuadrupolo-Cuadrupolo	$W_{DA} = (1/\tau_D)(R_0/R_{DA})^{10}$	0.2

Tabla 2.1: Probabilidades de las transiciones por interacción multipolar y su rango esperado.

### Interacción de intercambio de carga

Otra forma de que se transfiera energía, es por la interacción de intercambio de electrones entre los iones. La probabilidad de este proceso requiere un traslape en las ecuaciones de onda de los electrones de los dos iones y está dada por

$$W_{DA} = J_K e^{-2R_{DA}/L} \quad (2.45)$$

en la que  $J_K$  es una constante proporcional al traslape espectral y  $L$  está determinado por el radio de interacción entre iones en el modelo de Van der Waals de interacción entre iones. Aunque exista una dependencia en el traslape, no hay dependencia entre la magnitud de las fuerzas de oscilación de las transiciones, por lo que no hay relación entre las características espectroscópicas de los iones y la interacción entre ellos.

Como se aprecia en la ecuación (2.45), el decaimiento de la probabilidad es exponencial, por lo que se requiere una distancia  $R_{DA}$  entre los iones menor a 1 nm.

### 2.4.2. Transferencia entre centros distintos

Un fósforo esta codopado si contiene más de un tipo de iones dopantes. Si se tiene resonancia entre algunos de sus niveles, los procesos de transferencia de energía se pueden presentar entre iones de distinta especie.

Asumiendo que una especie toma el lugar de iones donadores  $D$  y la otra el de los iones aceptadores  $A$ , que están uniformemente distribuidos y siendo solo posible la

transferencia  $D^* \rightarrow A$ , se toma en cuenta que un donador puede interactuar con todos los aceptadores no-excitados. Este problema fue desarrollado por Inokuti y Hirayama [25], quienes llegaron a la ecuación (2.46) para la intensidad de la luminiscencia de los iones  $D$  en presencia de los iones  $A$  con los que tienen interacción electrostática.

$$I(t) = I(0) \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \Gamma \left( 1 - \frac{3}{n} \right) \frac{c_A}{c_0} \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{3/n} \right] \quad (2.46)$$

Aquí  $\tau_0$  es la vida media de la luminiscencia de los iones  $D$  en ausencia de los iones  $A$ ,  $c_A$  es la concentración de iones  $A$ ,  $c_0$  la concentración crítica de iones  $D$ , y  $n = 6, 8, 10$  si la interacción electrostática es por dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo o cuadrupolo-cuadrupolo. Si la interacción es por intercambio de carga, entonces se tiene la ecuación

$$I(t) = I(0) \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \gamma^{-3} \frac{c_A}{c_0} g \left( \frac{e^\gamma t}{\tau_0} \right) \right] \quad (2.47)$$

con  $\gamma = 2R_c/L$ . En estos tratamientos, se considera que no hay transferencia entre iones de la misma especie, es decir no se presenta transferencia de energía  $D^* \rightarrow D$ .

### 2.4.3. **Transferencia entre centros idénticos**

Este proceso (también conocido como relajación cruzada) es el responsable del quenching de luminiscencia en fósforos con un solo dopante y el porqué aparece al incrementar la densidad de iones dopantes. Al incrementar la densidad de tales iones, la distancia se reduce hasta hacer posible la transferencia de energía.

Después de la primera transferencia, se espera que continúe una serie de más procesos de transferencia. Esto se denomina migración de energía [21]. Eventualmente, la energía llegará a un sitio en el que ocurre un decaimiento no-radiativo, haciendo que el material luminiscente pierda eficiencia cuántica.



---

## Espectroscopía óptica

La espectroscopía es la rama de la ciencia que trata sobre el estudio de la absorción, emisión, reflexión, refracción y dispersión de radiación por la materia. De los distintos tipos de interacciones y combinaciones de radiación-materia, han surgido diferentes técnicas experimentales que han tenido muchos avances y aplicaciones en astronomía, física, química y biología, entre otras disciplinas

Puede considerarse que la espectroscopia surgió en 1672, al publicar Newton sus experimentos de la interacción de luz blanca con prismas que generaban luz en un rango de colores que denominó espectros. Más tarde se descubrió que cada color correspondía a una longitud de onda en específico (tabla 3.1). A comienzos del siglo XIX, Joseph von Fraunhofer creó el primer espectroscopio con el que descubrió líneas de absorción en el espectro solar y líneas de emisión de espectros generados al calentar gases, sales y metales en el laboratorio. Estas líneas son conocidas ahora como líneas de Fraunhofer, y desde entonces se han desarrollado distintas técnicas que permiten caracterizar las propiedades físicas y químicas de toda clase de elementos y compuestos a partir de sus espectros.

Las distintas técnicas fueron abarcando rangos de longitudes de onda cada vez más lejanos a la luz visible, desde el infrarojo (IR) descubierto por Herschel en 1800 hasta el ultravioleta (UV) descubierto por Ritter en 1801 (figura 3.1). Estos avances (junto con el desarrollo tecnológico de los espectroscopios en la primera

Color	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $\times 10^{14}$ Hz)	$E$ (eV)
Violeta	390-455	7.69-6.59	3.18-2.73
Azul	455-492	6.59-6.10	2.73-2.52
Verde	492-577	6.10-5.20	2.52-2.15
Amarillo	577-597	5.20-5.03	2.15-2.08
Anaranjado	597-622	5.03-4.82	2.08-1.99
Rojo	622-780	4.82-3.84	1.99-1.59

Tabla 3.1: Colores y las longitudes ondas, frecuencias y energías correspondientes a la radiación que los produce.

mitad del siglo XIX) permitieron el obtener espectros como el producido por una descarga en un gas o el proveniente de un sólido cristalino, los cuales influyeron en el desarrollo de ramas físicas como la cuántica o el estado sólido.

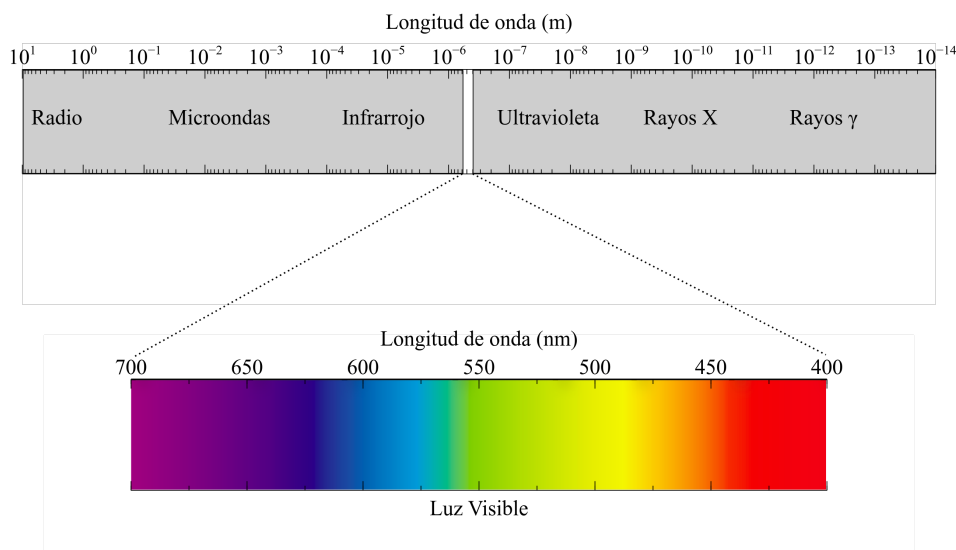


Figura 3.1: Espectro de la radiación electromagnética, en el que se encuentra la región visible.

Existen distintas técnicas espectroscópicas que permiten el estudio de la absorción y emisión de luz por parte de un material, es decir, del fenómeno de fotoluminiscencia. En general se distinguen tres distintos tipos de espectros posibles de obtener a partir de un material que presente fotoluminiscencia, espectro de absorción, espectros de emisión y de tiempo resuelto.

### 3.1. Técnicas experimentales

Si a una muestra sólida se le hace incidir un haz de intensidad  $I_0$ , se observa que en general, la intensidad transmitida  $I_t$  a través del material es menor que  $I_0$ . Esta atenuación es ocasionada por los procesos que se representan en la figura 3.2, y que se explican a continuación.

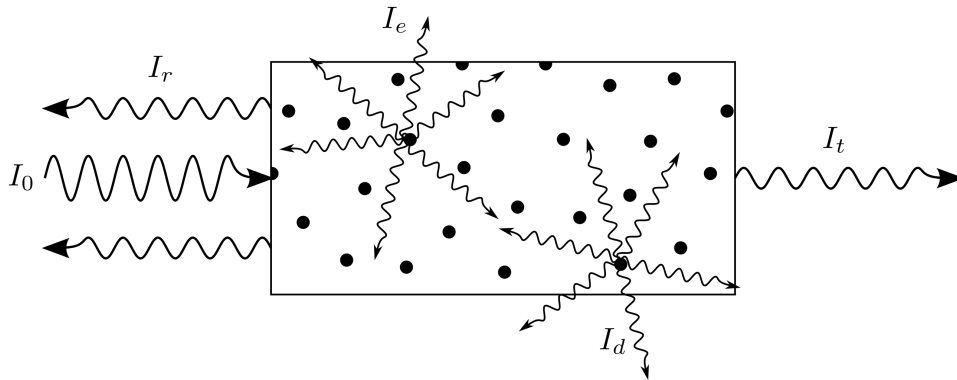


Figura 3.2: Representación gráfica de los distintos tipos de interacción de la radiación con un sólido.

- Absorción: Se presenta si el haz incidente es resonante con transiciones de energía posibles de los átomos dentro del sólido, que absorben la energía del haz para transitar de estados base a estados excitados. Generalmente, una fracción de esta energía es emitida en forma de radiación que se distribuyen en todas direcciones con intensidad  $I_e$ , y el resto se pierde en procesos no-radiativos.
- Reflexión: Parte del haz incidente es reflejado en dirección contraria y con intensidad  $I_r$ .
- Dispersión: Debido a choques elásticos e inelásticos con los átomos del sólido, parte de la radiación incidente se dispersa en todas las direcciones con intensidad  $I_d$

La espectroscopía óptica de sólidos (absorción y emisión) se basa en analizar la frecuencia y la intensidad de la radiación transmitida y emitida como función de la radiación incidente.

### 3.1.1. Intensidad de absorción

Experimentalmente, se encuentra que la atenuación  $dI$  de la intensidad incidente  $I$  al atravesar una distancia  $dx$  dentro de un sólido está dada por

$$dI = -\alpha I dx,$$

siendo  $\alpha$  un parámetro dependiente de la estructura del material que indica la cantidad en que se reduce la intensidad. En el caso en el que se pueda despreciar la interacción de dispersión,  $\alpha$  se denomina el coeficiente de absorción del material. La ecuación anterior da como solución la ley de Lambert-Beer (3.1).

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \tag{3.1}$$

La habilidad del sistema de absorber el haz de frecuencia  $\nu$  es llamada la sección de transición transversal  $\sigma(\nu)$  ( $\text{cm}^2$ ), y es proporcional al elemento de matriz del Hamiltoniano de interacción  $H$  entre la radiación y los estados inicial  $n$  y final  $n'$ . De esta forma, podemos considerar al coeficiente de absorción proporcional a  $\sigma$  y a la densidad de centros de luminiscencia disponibles para la interacción  $N$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N \tag{3.2}$$

Existen varios mecanismos de ensanchamiento de líneas que provocan que el espectro observado consista de bandas. La función que describen la forma de la curva de absorción se denomina  $g(\nu)$ , y se relaciona con  $\sigma$  de acuerdo a:

$$\sigma(\nu) = S \times g(\nu) \quad (3.3)$$

siendo  $S$  la fuerza de la transición de absorción de radiación.

$$S = \int_0^{\infty} \sigma(\nu) d\nu \quad (3.4)$$

De esta forma, se puede reescribir la ecuación (3.1) para determinar a la *densidad óptica*<sup>\*</sup>,  $OD$ , como

$$OD(\nu) = \ln \left( \frac{I_0}{I_t(\nu)} \right) = S \times N g(\nu) \quad (3.5)$$

La *transmitancia*,  $T$ , se define simplemente como la fracción de la intensidad incidente que fue transmitida (no absorbida) a través del material, es decir:

$$T(\nu) = \frac{I_t(\nu)}{I_0} \quad (3.6)$$

Mientras que la *absorbancia*,  $A$ , es el complemento a  $T$

$$A(\nu) = \frac{I_0 - I_t(\nu)}{I_0} \quad (3.7)$$

y representa la fracción de la intensidad que se absorbe del haz incidente.

Los espectros de densidad óptica son en general más sensibles, y proveen de un mayor contraste. Sin embargo, para valores de densidades ópticas bajas, se tiene que el espectro de absorbancia de un sólido coincidirá con su espectro de densidad óptica [34].

Midiendo la transmitancia o la absorbancia se puede encontrar la densidad óptica, esta a su vez está relacionada proporcionalmente a la fuerza de la transición de

---

<sup>\*</sup>La densidad óptica se refiere a la habilidad de un medio de retrasar la transmisión de radiación a través de un material, dependiendo del autor, se puede manejar como equivalente a la absorbancia o no.[33]

absorción, que es proporcional a la habilidad del sistema de absorber la radiación incidente y a la densidad de centros de luminiscencia.

Como se observa en las ecuaciones (3.5), (3.6) y (3.7), la absorción de radiación requiere de dos medidas para ser descrita. Una es la intensidad del haz incidente  $I_0$  y la otra, la intensidad del haz que se transmite en el material sólido  $I_t$ .

De esta forma, los espectros de absorción son registrados en instrumentos llamados *espectrofotómetros*. Estos pueden explicarse con los componentes que llevan a cabo los distintos procesos, y que se aprecian en la figura 3.3.

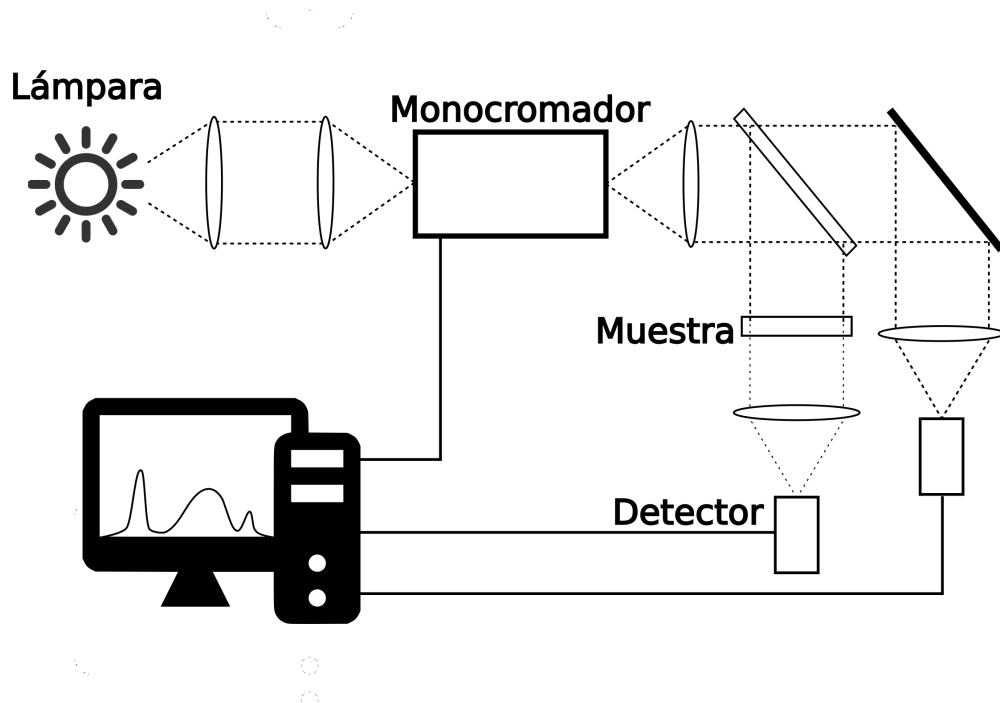


Figura 3.3: Diagrama del funcionamiento de un espectrofotómetro

1. Una fuente de luz que provea la suficiente energía de radiación en la región de longitudes de onda necesarias y que lo haga con intensidad constante durante el intervalo en el cual se realiza la medición.
2. Un monocromador, en el cual se enfoca la luz de la fuente, se encarga de seleccionar la longitud de onda deseada, y se escanea en un rango determinado

de frecuencias de radiación. La radiación monocromática es luego colimada y dividida en dos haces de igual intensidad.

3. Un portamuestras adecuado que sostenga la muestra firmemente de modo que sea atravesada por uno de los haces.
4. Dos detectores de luz que miden la intensidad del haz de referencia y la intensidad del haz que se hace pasar a través de la muestra.
5. Una computadora en la que se reciben las dos señales de intensidad, y se procesan para generar los espectros de absorción. Además de esto, la computadora hace de controlador del monocromador y demás componentes.

Los principales tipos de componentes utilizados son:

- Fuentes de luz:
  - Lámpara de Deuterio o Hidrógeno (Región UV)
  - Lámpara de Tungsteno (Región Vis e IR)
  - Lámpara de Halógeno (Región Vis)
  - Lámpara pulsada de Xenon
- Detectores:
  - Fototubos
  - Fotomultiplicadores
  - Fotodiodos

### **3.1.2. Intensidad de emisión**

A la emisión resultante de la liberación de la energía radiativa absorbida por el material se le conoce como fotoluminiscencia. La intensidad de la emisión  $I_e$  es

proporcional a la probabilidad de la transición radiativa entre los estados en los que se emite, y es medida en un instrumento llamado *espectrofluorímetro*.

También llamado fluorímetro, este instrumento consiste de los mismos componentes que un espectrofotómetro pero dispuestos de forma distinta. Como se observa en la figura 3.4, la radiación emitida es enfocada en un monocromador de excitación, llamado así debido a que es el que selecciona la longitud de onda de la radiación que será dirigida hacia la muestra.

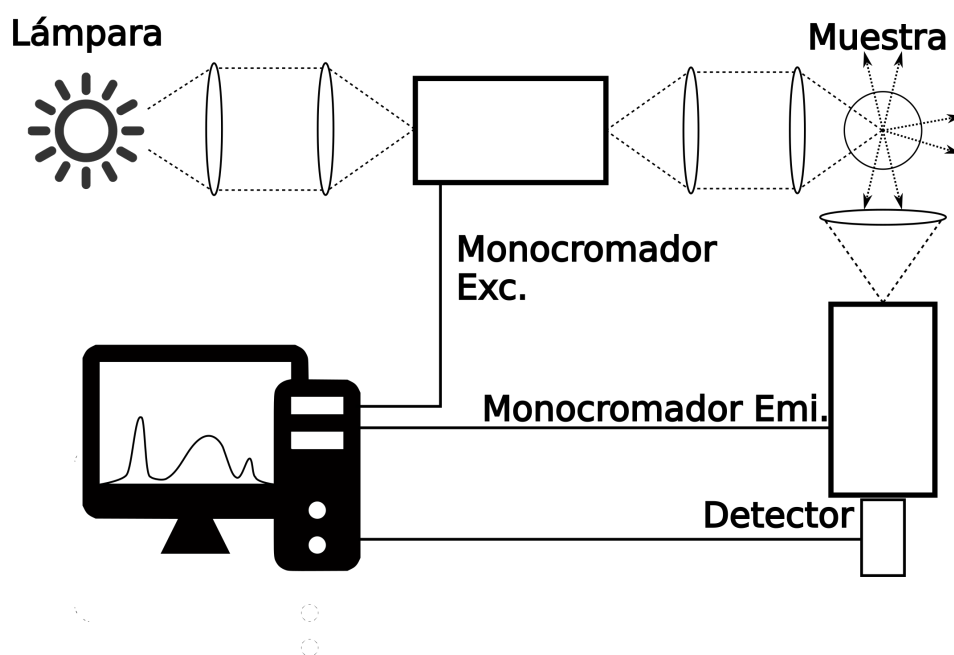


Figura 3.4: Diagrama del funcionamiento de un espectrofluorímetro

Si el material tiene niveles de energía resonantes con tal longitud de onda, entonces la muestra absorberá la energía de la luz monocromática y la emitirá radiativa o no radiativamente. La radiación emitida será entonces enfocada en un segundo monocromador, llamado monocromador de emisión, que seleccionará una longitud de onda determinada, en la cual la intensidad  $I_e$  será medida por un detector. Todos estos componentes están comunicados y son controlados por medio de una computadora.

Los dos monocromadores permiten elegir la longitud de onda con la que se excita



la muestra y con la que se mide la emisión. De esta forma, dos tipos de espectros se pueden obtener midiendo la intensidad de la fluorescencia de la muestra.

### **Espectro de emisión**

Para obtener este espectro, el monocromador de excitación es fijado en una longitud de onda  $\lambda_{exc}$  y el monocromador de emisión se va recorriendo en un rango determinado de longitudes de onda, en los que se registra la medición de la intensidad emitida por medio del detector. Este espectro indica las transiciones de relajación posibles del material después de llevarse a cabo una transición de excitación con energía correspondiente a  $\lambda_{exc}$ .

### **Espectro de excitación**

En este caso, el monocromador de emisión se fija de modo que el detector mida la intensidad de la emisión en una longitud de onda específica  $\lambda_{emi}$ . Es el monocromador de excitación el que se va variando dentro de un rango de longitudes de onda, en el cual se irá midiendo la intensidad de la emisión. El espectro de excitación muestra las longitudes de onda resonantes con transiciones de excitación que resulten en transiciones con energía correspondiente a  $\lambda_{emi}$ .

La eficiencia cuántica, definida en la ecuación (2.33), puede relacionar a la intensidad de la emisión con la de la absorción.

$$I_e = \eta(I_0 - I_t) \quad (3.8)$$

Definida de esta manera, también se puede interpretar a  $\eta$  como la razón entre los fotones emitidos y absorbidos, y toma valores entre 0 y 1. Con densidades ópticas bajas, podemos escribir

$$I_e = \eta I_0 OD \quad (3.9)$$

La ecuación 3.9 indica que el espectro de excitación solo reproduce la forma del espectro de absorción cuando se tienen una muestra con baja concentración de iones ópticos [34].

### 3.1.3. Decaimiento temporal

Si se tiene una fuente que pueda generar pulsos en lugar de iluminación constante, entonces se puede obtener un tercer espectro al medir la intensidad de la emisión. Este se conoce como decaimiento temporal. Se obtiene al fijar ambos monocromadores en longitudes de onda  $\lambda_{exc}$  y  $\lambda_{emi}$ , y medir la intensidad con el detector a distintos tiempos después del pulso de excitación. A este procedimiento se le llama *luminiscencia de tiempo resuelto*.

De esta manera, se obtiene una gráfica que describe como cambia la intensidad de la emisión respecto al tiempo, de la cual se puede obtener información como la descrita en la sección 2.3. Dependiendo de si se miden emisiones de transiciones de relajación permitidas o prohibidas, se necesitarán detectores y pulsos con duraciones del orden de nanosegundos o milisegundos, respectivamente.

## 3.2. Fotometría

Las preguntas acerca de lo que sucede cuando vemos, y que fenómenos se involucran en nuestra capacidad de ver lo que nos rodea, no fueron desconocidas para los filósofos de la antigüedad. Aristóteles, Ptolomeo y Galeno dieron respuestas que perduraron hasta los pensadores de los tiempos medievales. Este punto de vista consideraba rayos que provenían de los ojos del observador, y que al chocar con un objeto, enviarían la imagen formada a la mente del observador. Sin embargo, el pensamiento científico y tecnológico europeo estaba bastante atrasado respecto al mundo islámico.

En el siglo X, Al Hazen desarrolló una teoría alternativa, en la cual la luz viajaba en línea recta, era emanada de fuentes como el sol o una llama y eran reflejados al chocar con objetos para luego llegar a los ojos del observador, en donde eran enfocados. Este científico árabe también investigó los orígenes del arcoiris utilizando esferas de vidrio llenas de agua, y fue el primero en observar que el ángulo de refracción separaba a la luz en componentes distintos.

Varios siglos después, Isaac Newton repitió este experimento, esta vez con prismas. Además de llegar a la misma observación de la descomposición de la luz, Newton descubrió que recombining las regiones separadas rojo, verde y azul del arcoiris, se obtendría de nuevo luz blanca. A estos colores, les llamó colores primarios, y con ellos formuló las primeras leyes de adición de color.

En 1802, Thomas Young se aventuró a postular la hipótesis de que el ojo humano solo percibe los colores primarios de Newton, y que se perciben todas las demás variaciones de color al combinarlos internamente. Fue Hermann von Helmholtz quien postuló la existencia de receptores de color, llamados conos, que son estimulados por regiones específicas del espectro electromagnético que coinciden con los colores rojo, verde y azul.

Conforme se fue desarrollando la tecnología de iluminación y generación de imágenes, surgió la necesidad de estandarizar el color para poder clasificarlo y reproducirlo. De esta forma, se desarrolló la colorimetría como la ciencia que estudia la cuantificación de la percepción del color.

### **3.2.1. Coordenadas cromáticas y temperatura de color**

El 18 de septiembre de 1931 en Cambridge, Inglaterra, se llevó a cabo una reunión del comité de colorimetría de la *Commission Internationale de l'Éclairage*. En esta, se tomaron las resoluciones que marcarían la agenda de la colorimetría por los siguientes 65 años [35], e influirían en el quehacer de la investigación de la luminiscencia.

Estas resoluciones fijaron la forma en que se desarrollaran las funciones de emparejamiento de color, basándose en los observadores estándar\*, obtenidos experimentalmente por W. D. Wright en 1929 y J. Guild en 1931 [36], definiéndose así dichas funciones  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  y  $\bar{z}$  conocidas como los datos RGB del CIE 1931 (figura 3.5).

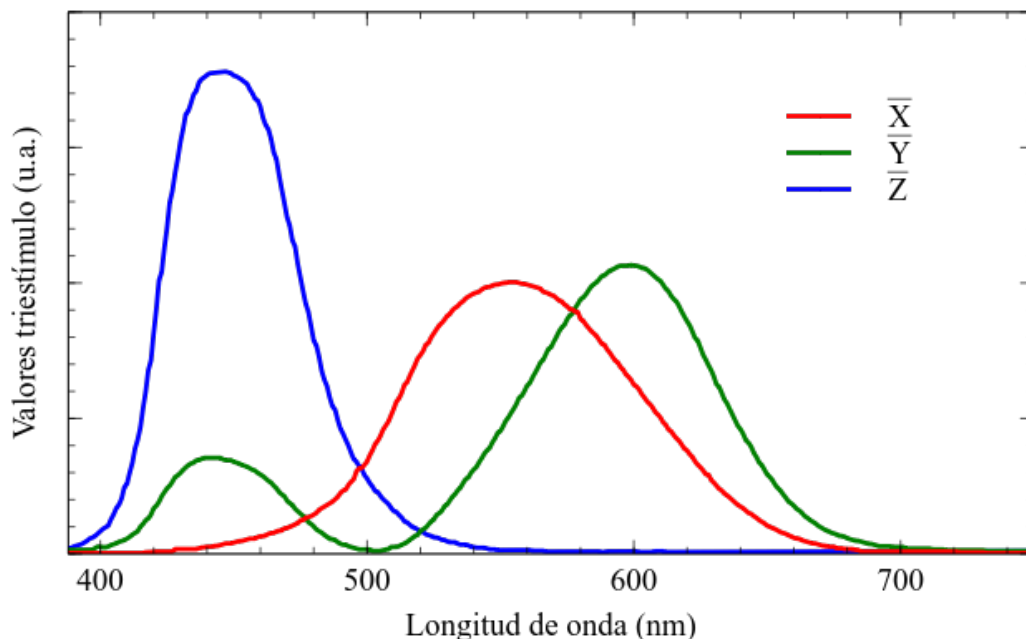


Figura 3.5: Gráficas de las funciones de emparejamiento de color que describen al observador estándar del CIE1931.

También se definió la forma en la que se elegirían los colores imaginarios\*\* primarios del CIE,  $X, Y$  y  $Z$ , y las ecuaciones que contuvieran los coeficientes de la transformación entre  $XYZ$  y  $RGB$ . [37]. Los valores triestímulo ( $X, Y, Z$ ) de un color son las cantidades de los tres primarios correspondientes a dicho estímulo.

Las transformaciones se definieron de forma que todos los triestímulos fueran positivos y que su suma fuera la unidad, como se observa en la figura 3.6, por lo que se obtuvieron tres coordenadas cromáticas  $(x, y, z)$ , definidas por las ecuaciones (3.10).

\*Un observador estándar indica la intensidad de cada color primario que necesita un observador promedio para igualar cada longitud de onda del espectro visible.

\*\*Es imposible en la práctica elegir tres primarios con los que se pueda conseguir todos los colores posibles, se decidió el uso de estos tres colores primarios no-reproducibles de modo que siempre fueran posibles todos los estímulos cromáticos del mundo real.

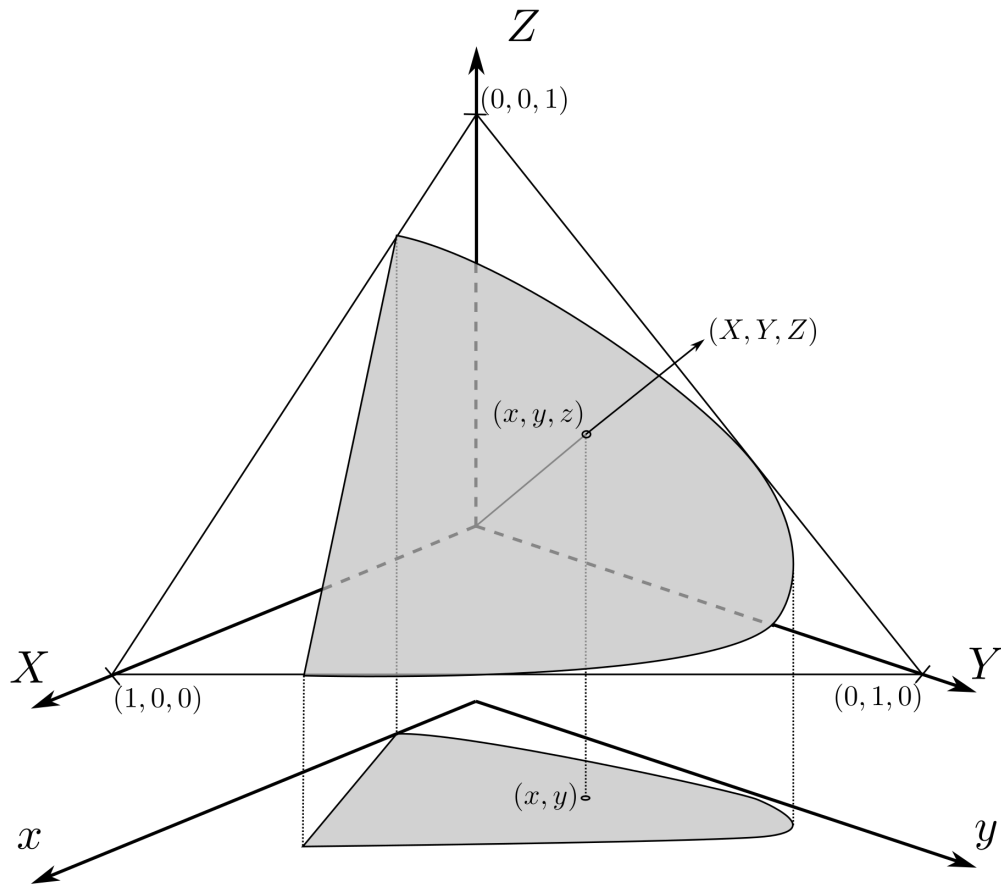


Figura 3.6: Representación del espacio de colores primarios  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  y el plano  $X + Y + Z = 1$ , que forma el llamado triángulo de Maxwell, con vértices en las unidades de los tres ejes. La representación en coordenadas cromáticas se muestra debajo en la proyección  $(x, y)$

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (3.10)$$

Estas coordenadas cromáticas son la proyección de los valores triestímulo en el triángulo de Maxwell contenidos por la curva del espectro visible electromagnético. Solo dos de estas coordenadas son independientes, por lo que su representación se redujo solamente a  $x$  y  $y$ , y se representa al proyectar sobre el plano perpendicular al eje  $Z$ . Esta proyección se denomina como diagrama *CIE1931* que se muestra en la figura 3.7.

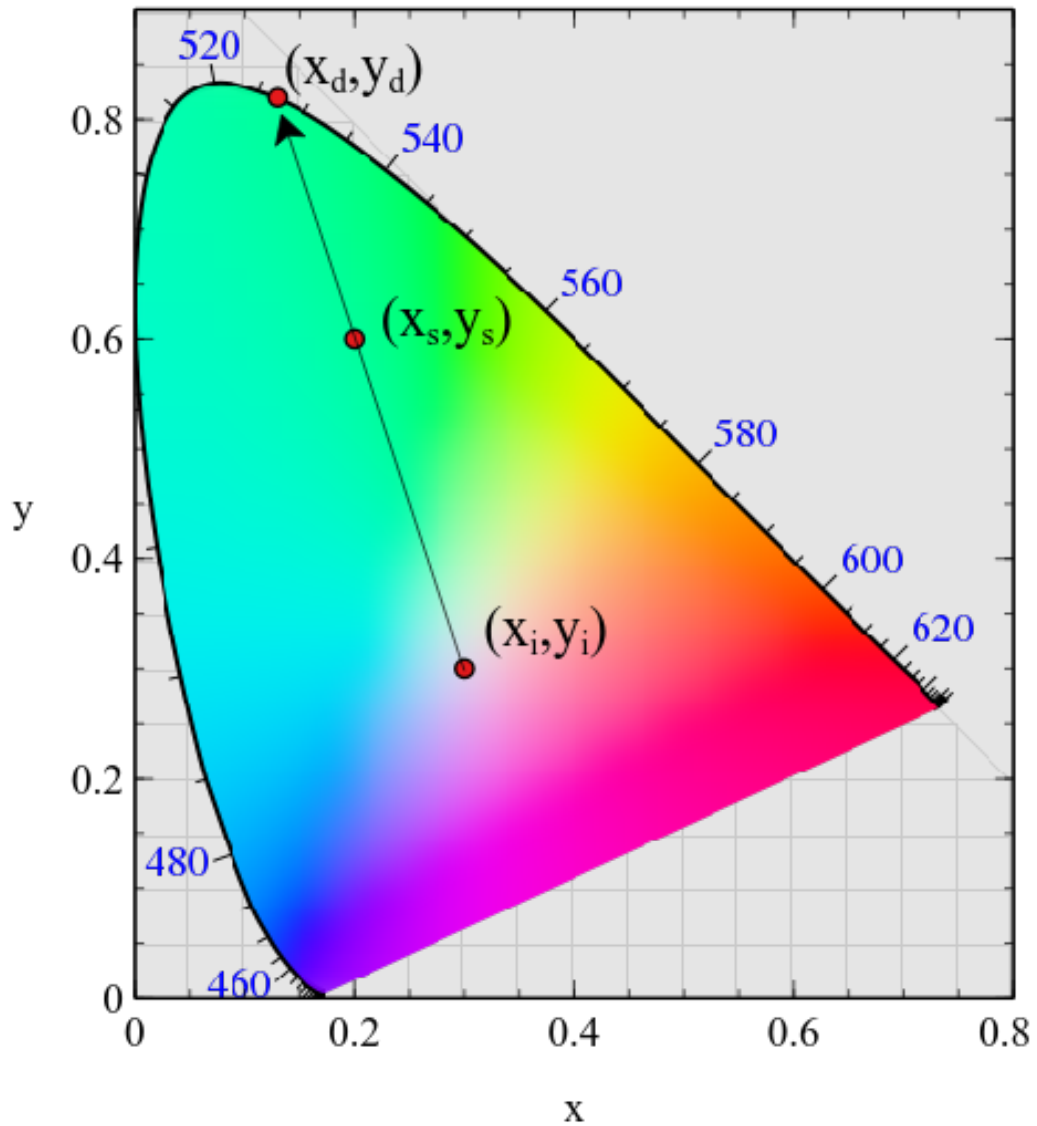


Figura 3.7: Diagrama de cromaticidad *CIE1931*, en el que se marcan los puntos del iluminante  $(x_i, y_i)$ , una emisión cualquiera  $(x_s, y_s)$  y dominante  $(x_d, y_d)$ .

Dentro de este diagrama se pueden identificar tres pares de coordenadas de interés. El punto del iluminante  $(x_i, y_i)$  es aquel en el que se encontraría un espectro distribuido uniformemente, es decir describe a un estímulo neutro. Si se tiene un estímulo descrito por las coordenadas  $(x_s, y_s)$ , una recta que pase por el iluminante y el estímulo cruzará la curva del espectro visible en el punto  $(x_d, y_d)$ , en el que se encuentra la longitud de onda dominante, que es la longitud de onda del color puro de la emisión. De esta forma, se puede plantear la pureza de color como la cercanía

de un estímulo a su punto de longitud de onda dominante, dada por la ecuación (3.11).

$$p_c = \frac{\sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \quad (3.11)$$

Los iluminantes utilizados en CIE1931 fueron desarrollados por Raymond Davis en forma de fuentes y filtros que simularan fases de la luz diurna. Davis afirmó que las distintas fuentes de luz blanca no tienen los espectros de emisión esperados de un cuerpo negro, pero son lo suficiente similares como para estar correlacionados [38]. Siendo esto así, Davis desarrolló un método gráfico para correlacionar las coordenadas cromáticas de una luz blanca con las coordenadas cercanas de un cuerpo negro a una temperatura dada. A este resultado le llamó *temperatura de color correlacionada*.

Con siglas *CCT*, esta temperatura es ampliamente utilizada en la industria para indicar la apariencia de emisiones de luz blanca. Se reporta como la temperatura en Kelvins necesaria para que un cuerpo negro tenga las coordenadas cromáticas más cercanas posibles a la emisión a reportar.

Como la distribución espectral del cuerpo negro está descrita por la ecuación de Planck, determinada unicamente por su temperatura absoluta, se puede obtener la curva en el espacio  $(x, y)$  que describe a las emisiones de cuerpo negro a distintas temperaturas. Judd, fue el primero en aplicar este principio y presentar una serie de rectas isotermas que se intertersectaban con dicha curva, denominada locus de Planck [39], como se muestra en la figura 3.8.

Por convención, se denomina como luz blanca cálida, a aquella emisión en la que se encuentre que  $CCT < 4000K$ , luz blanca neutra para  $4000K < CCT < 5000K$  y luz blanca fría si se tiene  $CCT > 5000K$ .

Desde entonces fueron surgiendo distintos métodos, gráficos y numéricos, con el objetivo de simplificar y mejorar la precisión del cálculo de la *CCT*. Un método simple fue desarrollado por C. S. McCamy [40] en 1992, quien supuso que las líneas

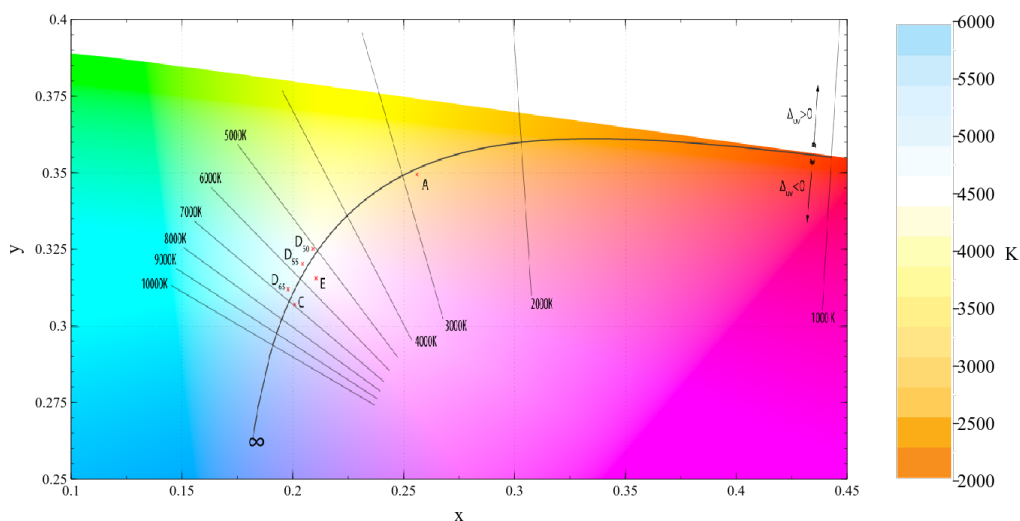


Figura 3.8: Sección del diagrama CIE1931 en el que se muestra el locus de Planck y algunas rectas isotermas a distintas temperaturas. A la derecha se encuentra la escala de temperaturas en Kelvins y la luz blanca que representan.

isotermas tienen un epicentro de convergencia  $(x_e, y_e)$  y expresó a la temperatura correlacionada de color como una función polinomial de la tangente del ángulo entre el eje  $y$  y una recta entre el epicentro y un punto  $(x, y)$  en el locus de Planck:

$$CCT = an^3 + bn^2 + cn + d \quad (3.12)$$

siendo  $n$  la tangente:

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e} \quad (3.13)$$

Al minimizar los errores, McCamy llegó a los valores para el epicentro  $x_e = 0.3320$  y  $y_e = 0.1858$ , y para las constantes  $a = 437$ ,  $b = 3061$ ,  $c = 6861$  y  $d = 5514.31$ .

### 3.3. Fósforos

La iluminación por fotoluminiscencia se ha explorado desde principios del siglo XX [41]. Las lámparas fluorescentes (Fls) tienen como principio el obtener radia-



ción ultravioleta generada por una descarga eléctrica en un gas y convertirla en luz blanca utilizando una capa de fósforo embebida en la superficie interna de la lámpara fluorescente.

Este fósforo puede ser un solo fósforo co-dopado con distintos iones activadores, o tres fósforos distintos que emitan los colores rojo, verde y azul. Esta última configuración fue llamada lámpara tricolor y desarrollada por primera vez, utilizando fósforos activados con tierras raras, en 1974 [42]. Típicamente, se utilizan iones activadores en los que procesos de transferencia de energía permiten al fósforo absorber luz UV y emitir en las regiones de los colores rojo, verde y azul, obteniendo así luz blanca.

A pesar de ofrecer una mayor eficiencia energética y mayor tiempo de vida útil en relación con las lámparas de tungsteno convencionales, las FLs compiten en la actualidad con los más recientes dispositivos de estado sólido de iluminación. Ante estos, las FLs presentan como desventajas: un tiempo de retardo en su funcionamiento sin posibilidad de ajustar su intensidad y un riesgo ambiental al llegar al fin de su vida útil [4].

Los primeros diodos emisores de luz (LEDs) fueron concebidos por Baird y Pitman en 1961 [43]. Desde entonces fueron desarrollándose por décadas como luces indicadoras, volviéndose cada vez más eficientes. A pesar de esto, no lograban llamar la atención del sector de iluminación. Fue hasta la llegada de LEDs emisores de luz azul y UV, basados en GaN, InGaN y otros semiconductores, que fue posible generar luz blanca a partir de dispositivos de estado sólido [44], siendo por adición de luz proveniente de LEDs rojo, verde y azul o utilizando fósforos para la conversión de luz azul o UV a luz blanca.

Las dos formas de conversión por fósforos, se muestran en la figura 3.9. La primera muestra como se puede obtener luz blanca a partir de un LED emisor de luz azul y la adición de un fósforo que presente absorción en la región azul y emita combinaciones de luz amarilla, roja y verde que se mezclan con la fracción de luz azul transmitida

por el fósforo. Una desventaja es que la complejidad del sistema hace que sea difícil controlar la representación del color resultante, debido a que hay una gran dependencia en la emisión azul del LED en sí [45].

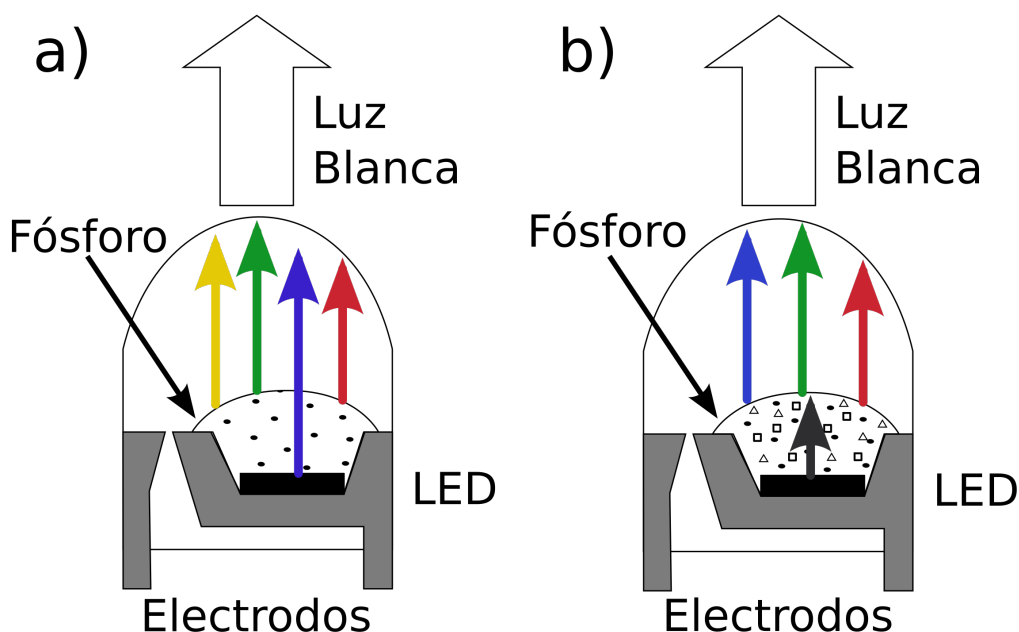


Figura 3.9: a) LED cuya emisión azul es en parte absorbida y en parte transmitida por un fósforo. b) LED emisor de luz ultravioleta que es absorbida por un fósforo codopado.

La segunda forma es por medio de fósforos compuestos por tierras raras embebidas en matrices que permitan transiciones de absorción en la región ultravioleta-cercano, cuya energía es luego emitida en bandas anchas a lo largo del espectro visible. Este proceso permite ampliar el número de materiales disponibles para iluminación por estado sólido. En particular, fósforos dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  han sido de gran interés debido a que poseen una gran luminosidad, eficiencia cuántica y fotoestabilidad. Sin embargo, las transiciones de absorción del  $\text{Eu}^{3+}$  son prohibidas, por lo que presenta una absorción débil en la región espectral azul y UV-cercano [20]. Por lo tanto, se hace necesario involucrar transferencias de energía por medio de otros iones que actúen como sensibilizadores de la radiación de excitación.

Estos LEDs de conversión por fósforos muestran una emisión cuyo color depende altamente del tipo, grosor y densidad de iones activadores de la capa de fósforo

aplicada. Además de esto, el fósforo aplicado debe poseer una gran absorción en la región azul-UV y ser fotoquímicamente estable debido a la alta densidad de energía a la que se expone para excitarse. Además de esto, las matrices de los fósforos deben mostrar una gran estabilidad química y térmica para poder sobrevivir durante el tiempo de vida promedio del LED de más de 100,000 horas [2]. Las características de la matriz, y los iones que componen a este tipo de fósforo, permiten obtener dispositivos optoelectrónicos para la iluminación que han superado por mucho a otras fuentes artificiales de luz, consiguiendo méritos que los hacen candidatos prometedores en el futuro esquema de iluminación de bajo costo.

### **3.3.1. Matrices**

Las diferentes aplicaciones de los fósforos en la actualidad, son resultado del estudio de distintas variedades de materiales para su generación. Aunque hay cierto nivel de traslape en los tipos de materiales utilizados para cada tipo de luminiscencia, los mecanismos de cada una hacen que se requieran distintas propiedades estructurales de la composición de los fósforos.

En particular, en la investigación de la fotoluminiscencia han tenido cabida distintos tipos de matrices de las que se componen los fósforos, distinguiéndose las matrices orgánicas compuestas de distintos materiales poliméricos [46] y las matrices inorgánicas, entre las que se encuentran óxidos, fosfatos, silicatos, sulfatos y nitratos, entre otros [5].

Además de la composición, se han investigado distintas estructuras de materiales para fósforos, sobresaliendo los vidrios, cristales, películas, polímeros y nanopartículas [47]. Estos diferentes tipos de materiales se obtienen por diferentes procesos de síntesis, entre estas técnicas se encuentran:

- Fundición-Templado (Melt-Quenching)
- Difusión por estado sólido

- Método Sol-Gel
- Síntesis por combustión
- Método de precipitación
- Ablación láser
- Espray-Pirólisis
- Deposición de vapor
- Ruta coloidal

A pesar de que el método de melt-quenching ya no es el único disponible para la fabricación de vidrios dopados, sigue siendo una técnica valiosa con potencial todavía por explorar [48]. Primero, los materiales en polvo predecesores son mezclados y luego derretidos en un horno. El material derretido es entonces vertido en moldes o placas de cobre para su enfriamiento. Finalmente, para eliminar las tensiones internas del vidrio, es necesario recocer el vidrio a 300-500 C por una o dos horas.

En un nivel microscópico, los vidrios son sistemas inhomogéneos. Siendo un medio desordenado, la vecindad de cada ión en el vidrio no es idéntica, a diferencia de un cristal. Esto ocasiona que los campos locales en los sitios locales de los iones varíen, por lo que hay diferencias en los niveles de energía y las probabilidades de transiciones entre sitio y sitio. Los espectros ópticos de emisión y de excitación que usualmente se presentan como bandas anchas, consisten entonces de la superposición de las contribuciones de iones individuales distribuidos en el arreglo de sitios locales que componen a la matriz. Aunado a esto, los decaimientos temporales en ocasiones no pueden ajustarse a solo una función exponencial.

Estructuralmente, los vidrios consisten de una red continua azarosa que carece de simetría y periodicidad. Aunque las unidades estructurales que componen a la red del vidrio puedan tener una geometría definida, están conectadas entre sí de forma aleatoria en una red tri-dimensional. Se pueden distinguir a precursores de

vidrios simples ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , etc.), si el compuesto existe por si solo en una forma amorfa, y condicionales ( $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , etc.), si se requiere de la presencia de uno o más compuestos precursores adicionales para formar el vidrio.

Otros compuestos del vidrio pueden actuar como modificadores de la red (Figura 3.10). Aniones que normalmente servirían de enlace entre dos cationes formadores de la red, podrían separarse de uno de ellos, dejando espacio para que cationes modificadores como metales o tierras alcalinas sean acomodados aleatoriamente en su proximidad [49].

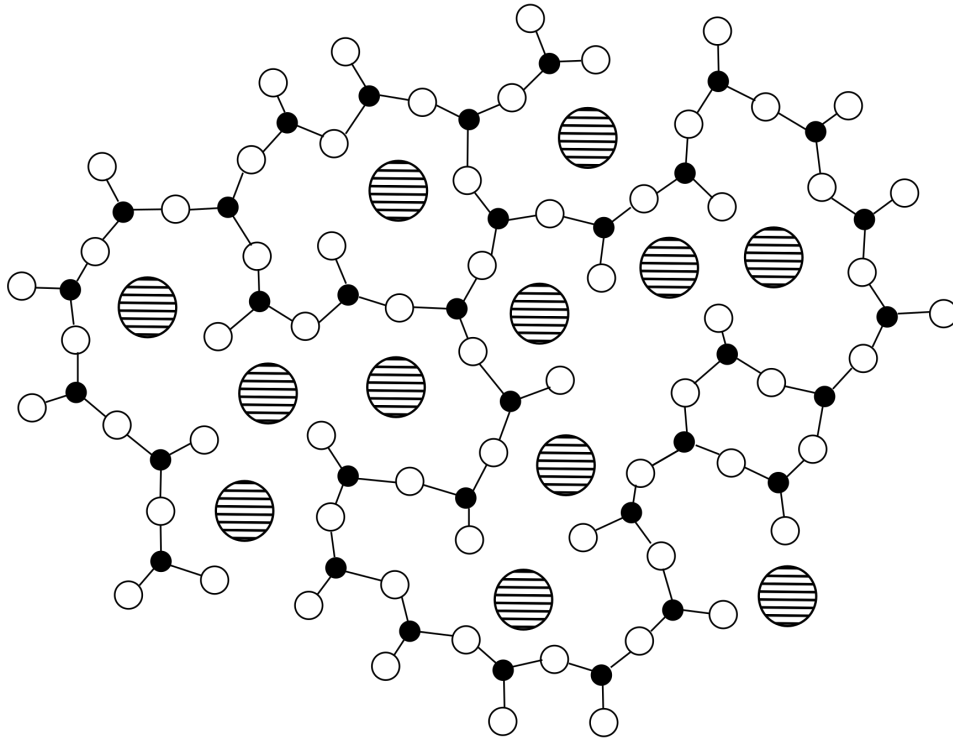


Figura 3.10: Representación bidimensional de un vidrio cuya red se compone de aniones (círculos pequeños) y cationes formadores (círculos abiertos), y cationes modificadores de la red (círculos rayados).

Dependiendo de su tamaño y valencia, iones paramagnéticos pueden entrar a la red de un vidrio como cationes modificadores o sustituyendo a cationes formadores de la red, siendo esto último el caso predominante para los iones  $TR^{3+}$  [50]. Cuando se tienen redes de precursores simples, los cationes formadores están fuertemente unidos por puentes de oxígeno, lo que hace que los iones  $TR^{3+}$  no puedan entrar fácilmente a la estructura debido a su tamaño. Sin embargo, estos iones  $TR^{3+}$  pueden ser incorporados si se rompen algunos puentes de oxígeno al introducir otro catión modificador a la red,  $Na^+$ , por ejemplo.

La variedad de los tamaños y valencias de los iones formadores y modificadores produce un gran rango de campos locales posibles para los sitios de iones activadores. Un vidrio con múltiples componentes puede contener varios cationes modificadores, los cuales se asumen como uniformemente distribuidos a través de la estructura.

Además de esta posibilidad, se han observado una variedad de vidrios que presentan separación de fase. Es decir, en lugar de una estructura aleatoria que se extiende indefinida e isotrópicamente, se presentan estructuras interconectadas que forman un sistema heterogéneo.

### 3.3.2. Iones dopantes

En la espectroscopia de vidrios inorgánicos se utilizan iones de metales de transición ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ , etc.) y iones de tierras raras ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , etc.). Las transiciones de la fluorescencia son dentro de una misma configuración ( $d \rightarrow d$ ,  $f \rightarrow f$ ) o entre configuraciones distintas ( $d \rightarrow f$ ,  $d^{10} \rightarrow d^9p$ ), exhibiendo bandas de emisión angostas y anchas para los primeros casos y bandas anchas para los últimos.

Los iones lantánidos trivalentes han sido los más utilizados como iones activadores debido a múltiples razones. Presentan una variedad de estados fluorescentes y longitudes de onda resonantes elegibles de las configuraciones electrónicas  $4f^n$ . En estas configuraciones se llevan a cabo transiciones sin cambio de paridad, por lo que poseen un tiempo de vida del orden de milisegundos. Además, generan bandas estrechas de emisión homogéneas del mismo orden o más pequeñas que las de bandas no homogéneas debido al fuerte blindamiento al que se encuentran sometidos los electrones de la capa  $4f$ . Finalmente, los campos locales en el vidrio pueden tratarse como perturbaciones del ión libre, como se explicó en el capítulo anterior.

Este trabajo presenta particular interés en los iones Europio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ , cuyos principales niveles de energía se presentan en la figura 3.11.

La emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  usualmente consiste de líneas en el área roja espectral. Estas líneas corresponden a transiciones del nivel excitado  ${}^5D_0$  a los niveles  ${}^7F_J$  de la configuración  $4f^6$ . Debido a que el campo cristalino no separa las degeneraciones del nivel  ${}^5D_0$  ( $J = 0$ ), el desdoblamiento que permite la transición se lleva a cabo en los niveles  ${}^7F_J$ . Además de estas líneas de emisión, es posible en ocasiones observar emisiones de niveles  ${}^5D_1$  y  ${}^5D_2$  con mayor energía.

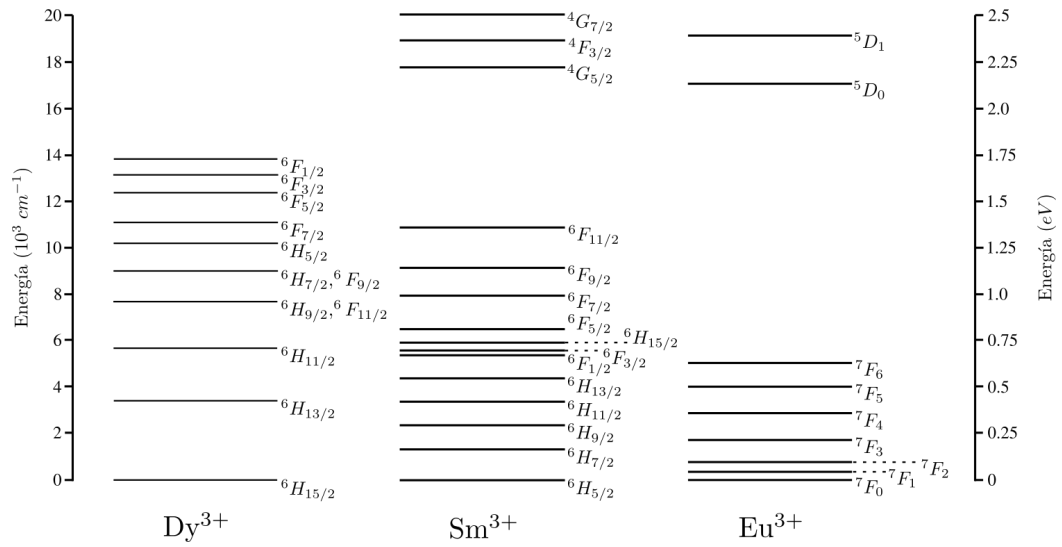


Figura 3.11: Diagramas de los niveles de energía más relevantes para los iones trivalentes europeo, disprosio y samario.

El ión  $\text{Sm}^{3+}$  posee una emisión situada en la región espectral rojo-naranja y consiste de transiciones del nivel  ${}^4G_{5/2}$  al estado base  ${}^6H_{5/2}$  y niveles superiores  ${}^6H_J$  ( $J = 7/2, 9/2, 11/2$ ). Mientras tanto, las emisiones del  $\text{Dy}^{3+}$  se originan en el nivel  ${}^4F_{9/2}$ , dominando las transiciones a los niveles  ${}^6H_{15/2}$  (480 nm) y  ${}^6H_{13/2}$  (570 nm), las cuales en conjunto emiten una luz blanca-amarilla.



---

## Experimento y Resultados

### 4.1. Detalles experimentales

Los vidrios estudiados fueron sintetizados por el método de enfriamiento rápido mezclando cantidades estequiométricas de los reactivos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  de la compañía Aldrich y  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  de la compañía Carlo Erba RPE. Las mezclas se fundieron calentándolas por 2 h a 1180 C, vertiéndolas luego en un molde de cobre para conseguir vidrios amorfos transparentes. Adicionalmente, los vidrios fueron recocidos por 3 h a 360 C con el fin de obtener una estabilidad térmica y estructural aceptable. La tabla 4.1 enlista las composiciones molares de los vidrios de fosfato de litio-aluminio-zinc estudiados, etiquetados como LAZD, LAZDS y LAZDSE.

Vidrio	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
LAZD	5.0	5.0	39.5	50.0	0.5	0.0	0.0
LAZDS	5.0	5.0	38.5	50.0	0.5	1.0	0.0
LAZDSE	5.0	5.0	37.5	50.0	0.5	1.0	1.0

Tabla 4.1: Composiciones molares de los vidrios de fosfato de litio-aluminio-zinc dopados con  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Los espectros de absorción fueron obtenidos por un Perkin Elmer Lambda 1050 de doble longitud de onda con rango de 190 a 3300 nm. Los espectros de fotoluminiscencia y los decaimientos temporales se obtuvieron utilizando un espectrofluoro-

rómetro Horiba Jobin-Yvon 3-22 equipado con dos lámparas de Xe, una continua para el registro de espectros de fotoluminiscencia, y otra pulsada para el análisis de tiempos de decaimiento.

## 4.2. Resultados y discusión

### 4.2.1. LAZD

La figura 4.1 muestra el espectro de emisión del vidrio LAZD excitado en 348 nm. Se observan bandas centradas en 485, 573 y 664 nm, correspondientes a las emisiones de  $\text{Dy}^{3+}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ , respectivamente.

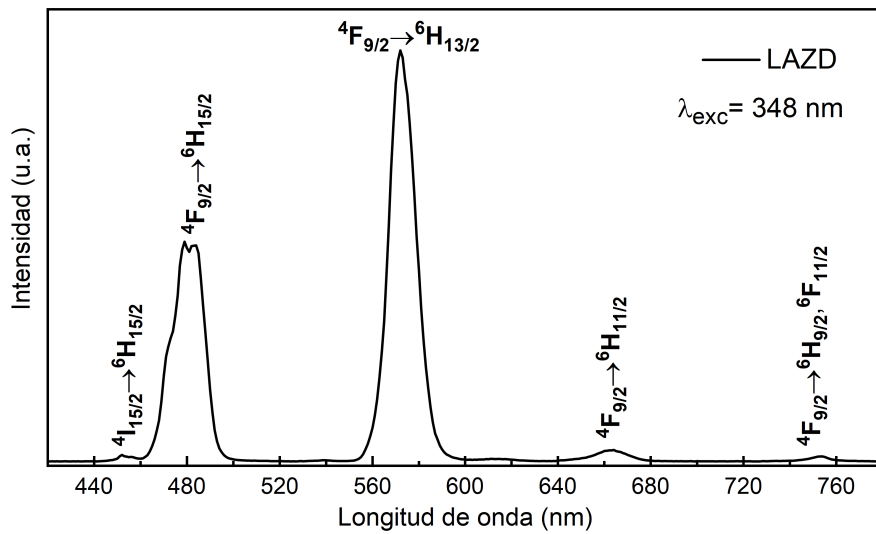


Figura 4.1: Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZD en 348 nm.

También se presentan las transiciones  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$  en 453 y 755 nm, respectivamente. La emisión global de estas transiciones corresponde a una tonalidad blanca neutral de 4547 K, calculada con la ecuación de McCamy 3.12, de acuerdo a las coordenadas cromáticas (0.367, 0.412), que se muestran en el espacio CIE 1931, en la figura 4.2.

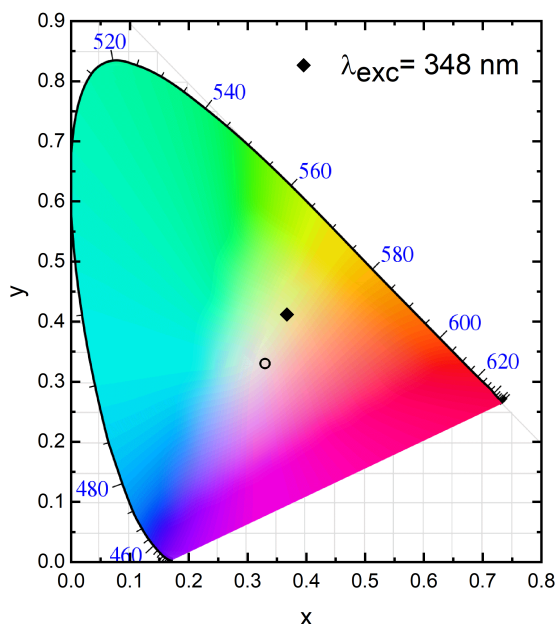


Figura 4.2: Emisión global de la muestra LAZD representada en el espacio CIE 1931 con una excitación de 348 nm.

Finalmente, en la figura 4.3 se observa un decaimiento temporal no exponencial relacionado con procesos de relajación cruzada entre iones  $\text{Dy}^{3+}$ , un tiempo de vida promedio de 0.92 ms fue calculado a partir de la ecuación (2.34).

#### 4.2.2. LAZDS

El espectro de excitación de la muestra LAZDS se obtuvo monitoreando en 640 nm, dentro de la banda de emisión  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  del  $\text{Sm}^{3+}$ . El espectro exhibe las bandas conocidas del  $\text{Sm}^{3+}$  en 303, 315, 331, 343, 360, 373, 389, 400, 414, 418, 437, 449, 461, 467, 472, 479, 499, 525 y 560 nm. Estas bandas están asociadas a las transiciones desde el estado base  ${}^6H_{5/2}$  a los estados excitados que se muestran etiquetados en la figura 4.4.

Los espectros de emisión obtenidos para la muestra LAZDS se presentan en las figuras 4.5 y 4.6. Con una excitación en 349 nm, dentro de la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2} + {}^6P_{7/2}$  del  $\text{Dy}^{3+}$ , el vidrio LAZDS muestra bandas de emisión asociadas con

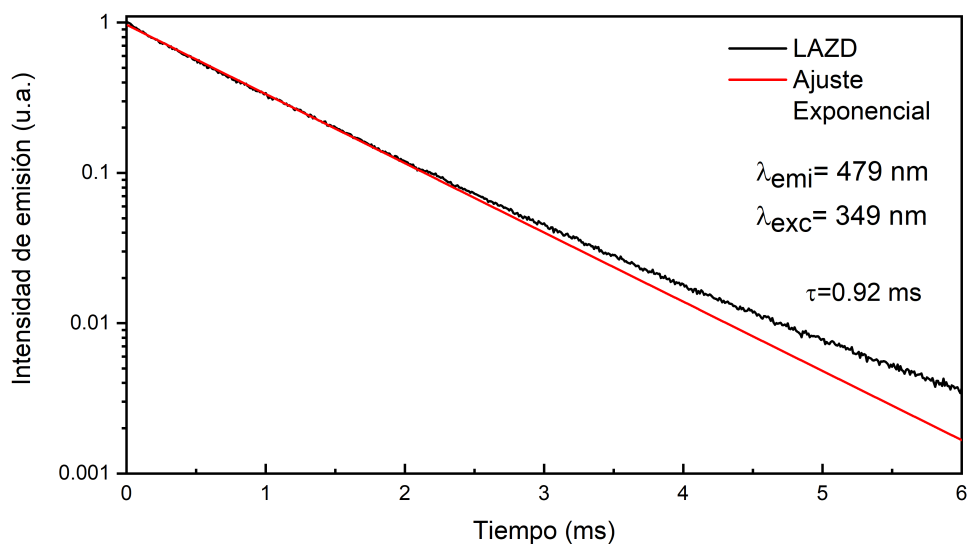


Figura 4.3: Decaimiento temporal obtenido al excitar a la muestra LAZD en 349 nm y midiendo la emisión en 479 nm.

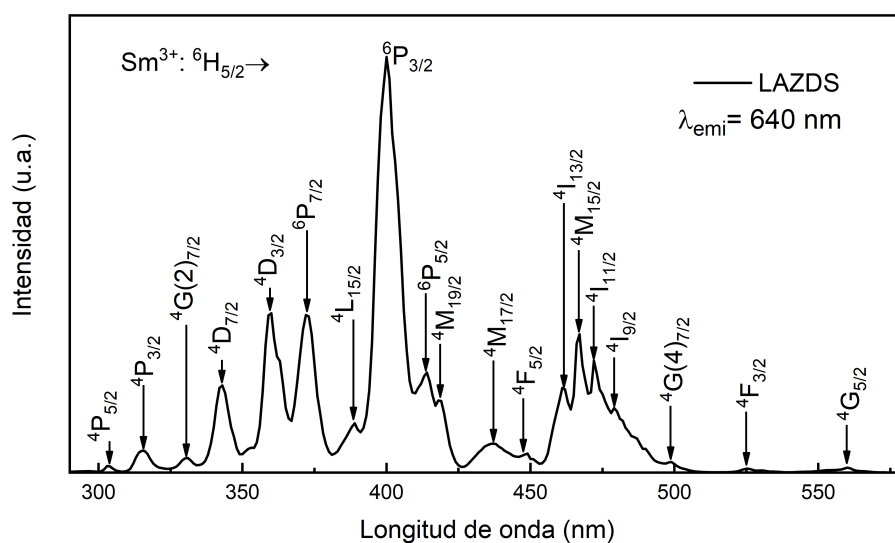


Figura 4.4: Espectro de excitación obtenido al monitorear la muestra LAZD en 640 nm.

transiciones desde el estado excitado  ${}^4F_{9/2}$  a los niveles de disprosio  ${}^6H_{15/2,13/2,11/2}$  y  ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ . La tonalidad de la emisión global es blanca neutral, dado que las coordenadas de color calculadas (0.367, 0.414) (fig. 4.7(a)) corresponden a una

$CCT = 4559K$  K.

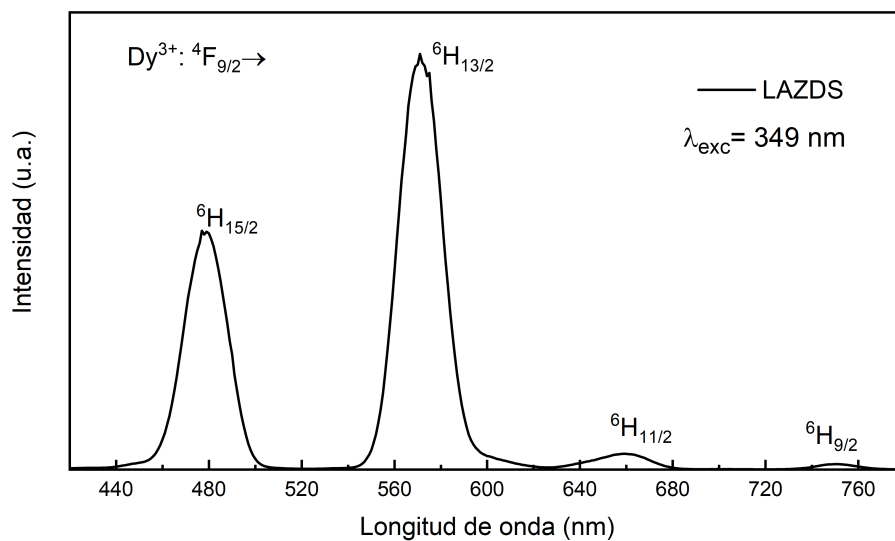


Figura 4.5: Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZD en 349 nm.

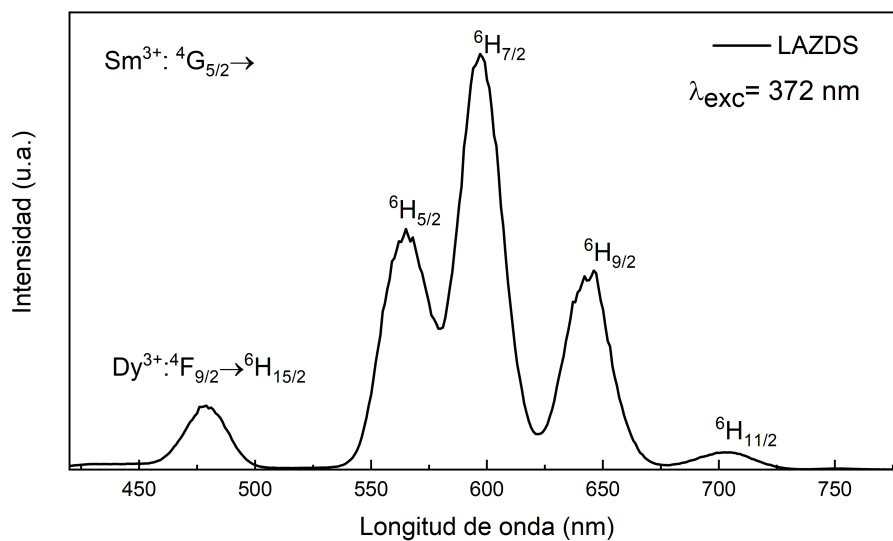
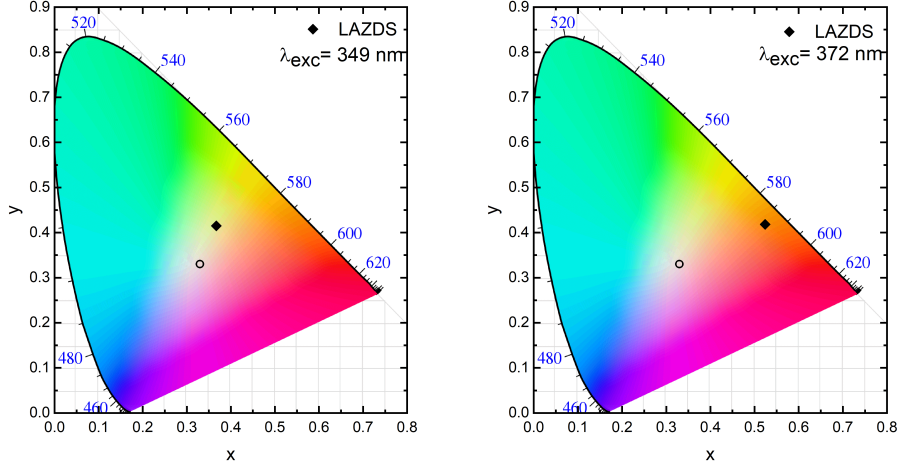


Figura 4.6: Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZD en 372 nm.

Al excitar la muestra en 372 nm, correspondiente a la transición  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$  del  $\text{Sm}^{3+}$ , las coordenadas de color (0.524, 0.418) (figura 4.7(b)) se mueven hacia la región rojiza-naranja con una  $CCT = 2033 K$  y una pureza de color del 84.1%,

calculada con la ecuación (3.11), en una longitud de onda dominante de 588 nm con las coordenadas ( $x_d = 0.560, y_d = 0.436$ ). Este desplazamiento de las coordenadas es debido a las emisiones intensas  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2,7/2,9/2}$ .



(a) Excitación en 348 nm.

(b) Excitación en 372 nm.

Figura 4.7: Emisión global de la muestra LAZDS en el espacio CIE 1931 con diferentes longitudes de onda de excitación.

El tiempo de decaimiento del nivel  ${}^4F_{9/2}$  del  $\text{Dy}^{3+}$  en el vidrio codopado LAZDS fue medido monitoreando la emisión azul en 479 nm con una excitación en 349 nm (fig. 4.8).

Tal decaimiento no sigue una exponencial simple, por lo que se calculó un tiempo de vida promedio  $\bar{\tau} = 0.80$  ms, el cual es más corto que el medido de 0.92 ms para el mismo nivel en la muestra LAZD. Este hecho muestra una transferencia de energía no-radiativa del disprosio al samario en el vidrio LAZDS. La eficiencia de dicha transferencia de energía puede obtenerse por la ecuación

$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau^0} \quad (4.1)$$

En donde  $\tau = 0.80$  ms y  $\tau^0 = 0.92$  ms son los tiempos promedios de decaimiento del nivel  ${}^4F_{9/2}$  de los vidrios LAZDS y LAZD respectivamente, obteniéndose una eficiencia de transferencia de energía de 0.13.

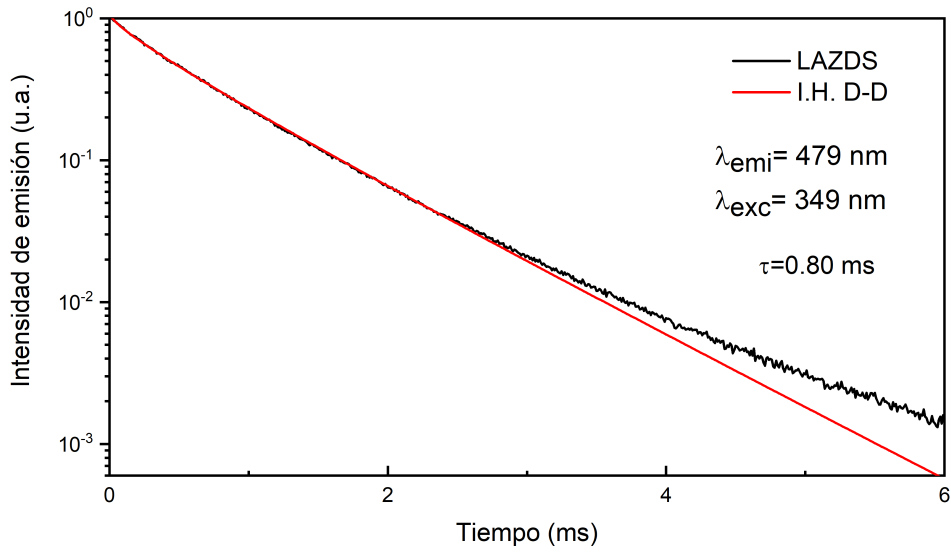


Figura 4.8: Decaimiento temporal obtenido al excitar a la muestra LAZDS en 349 nm y midiendo la emisión en 479 nm.

Las transiciones que podrían estar involucradas en la transferencia de energía pueden ser inferidas del traslape espectral entre los espectros de emisión del disprosio y de excitación del samario.

Se obtuvo un valor de la integral de traslape espectral  $\Omega = 12.4 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$ , que representa un buen traslape entre la banda de emisión  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  del  $\text{Dy}^{3+}$  y las transiciones de excitación  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{15/2} + {}^4I_{11/2} + {}^4I_{9/2}$  del  $\text{Sm}^{3+}$ , ver figura 4.9. Por lo tanto, la transferencia de energía entre el  $\text{Dy}^{3+}$  y el  $\text{Sm}^{3+}$  podría ocurrir por resonancia de estas transiciones.

El mecanismo dominante implicado en la transferencia de energía no-radiativa se investigó asumiendo que la difusión de energía por relajación cruzada en los iones  $\text{Dy}^{3+}$  es mucho más lenta que la transferencia de energía  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  de tipo multipolar.

El decaimiento temporal en la intensidad de la emisión amarilla del disprosio se ajustó utilizando la ecuación (4.2), que se obtiene al sintetizar algunos elementos de la ecuación (2.46). El mejor ajuste se logró al utilizar una interacción dipolo-dipolo

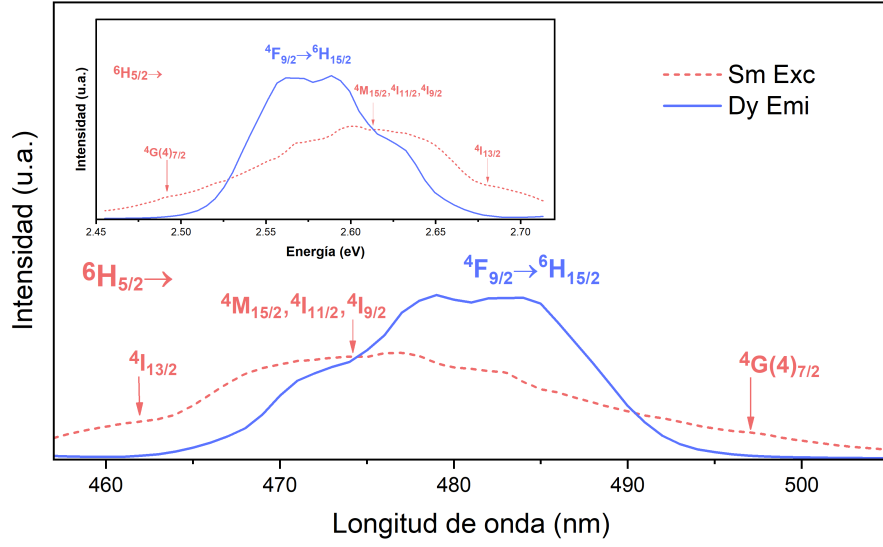


Figura 4.9: Traslapo espectral entre las bandas de emisión del  $\text{Dy}^{3+}$  y excitación del  $\text{Sm}^{3+}$ .

(DD), con  $n = 6$ , obteniendo un valor de 0.44 para el parámetro de transferencia de energía  $\gamma_6$ .

$$I(t) = I(0) \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \gamma_n \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{3/n} \right] \quad (4.2)$$

La distancia de interacción crítica de transferencia de energía\*  $R_c$ , puede calcularse de la ecuación (4.3) [25]. Siendo  $\rho_a = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  la concentración de iones activadores ( $\text{Sm}^{3+}$ ) por centímetro cúbico, se obtiene un valor de  $R_c = 7.5 \text{ \AA}$ .

$$\gamma_6 = \frac{4\pi}{3} \sqrt{\pi} \rho_a R_c^3 \quad (4.3)$$

Si se asume una distribución uniforme de los iones dopantes en la matriz, la distancia de interacción promedio entre iones estaría dada por la ecuación

\*Se define a la distancia de interacción crítica de transferencia de energía como la distancia que separa a un sistema aislado donador-aceptador, en la cual la transferencia de energía ocurre con la misma razón de relajación espontánea del ión donador.



$$R_p = 2 \left( \frac{3}{4\pi(\rho_s + \rho_a)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.4)$$

En esta expresión,  $\rho_s$  es la densidad de iones sensibilizadores ( $\text{Dy}^{3+}$ ), y tiene un valor de  $0.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Por lo tanto, se obtiene un valor para la distancia promedio de  $R_p = 20.9 \text{ \AA}$ . El hecho de que la distancia  $R_c$  calculada tenga un valor menor al de la distancia promedio que se obtuvo asumiendo una distribución uniforme de iones, indica que la interacción de transferencia de energía entre disprosio y samario podría estar llevándose a cabo en aglomeraciones  $\text{Dy}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$  dentro de la red matriz.

### 4.2.3. LAZDSE

Se registraron espectros de emisión de la muestra LAZDSE midiendo la luminiscencia emitida con una excitación en 350 nm (figura 4.10) y en 372 nm (figura 4.11).

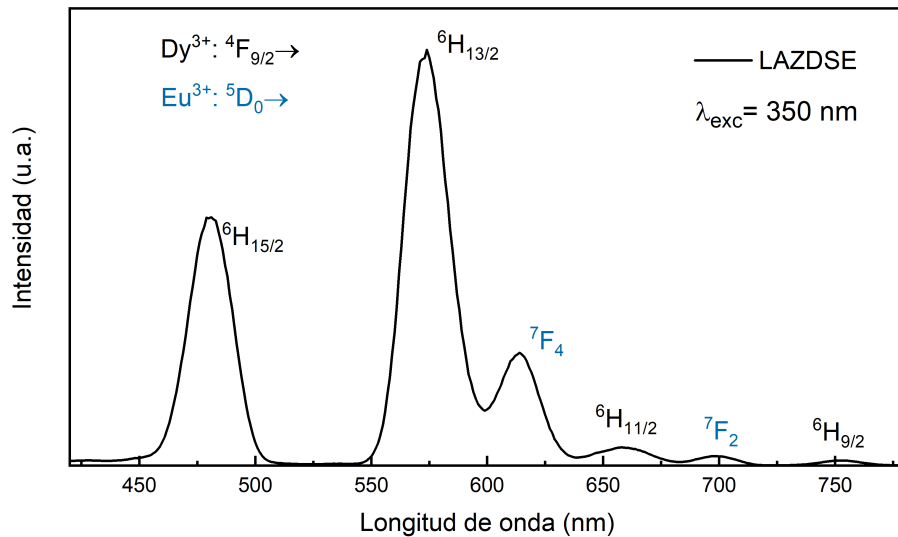


Figura 4.10: Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZDSE en 350 nm.

Con una excitación en 350 nm, se presentan cuatro bandas en 480, 573, 660 y 754 nm, asociadas con las transiciones del  $\text{Dy}^{3+}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2,13/2,11/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ , respectivamente, y dos bandas en 614 y 700 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ , asociadas con el ión  $\text{Eu}^{3+}$ . La emisión global, obtenida con excitación en 350 nm, se encuentra en la región blanca cálida, con una  $CCT = 3387$  K, ver diagrama CIE 1931 mostrado en la figura 4.12(a).

En 350 nm, el  $\text{Dy}^{3+}$  se excita a través de la transición  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2} + {}^6P_{7/2}$ , el  $\text{Sm}^{3+}$  es débilmente excitado y el  $\text{Eu}^{3+}$  no sufre ninguna excitación. Sin embargo, la presencia de las bandas de emisión  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$  del  $\text{Eu}^{3+}$ , indica una transferencia de energía no radiativa del  $\text{Dy}^{3+}$  y/o  $\text{Sm}^{3+}$  al  $\text{Eu}^{3+}$ .

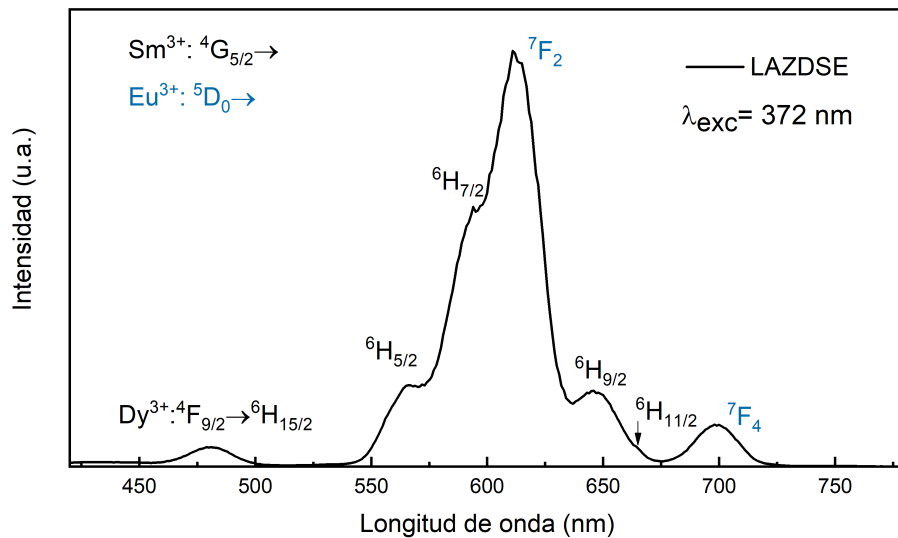
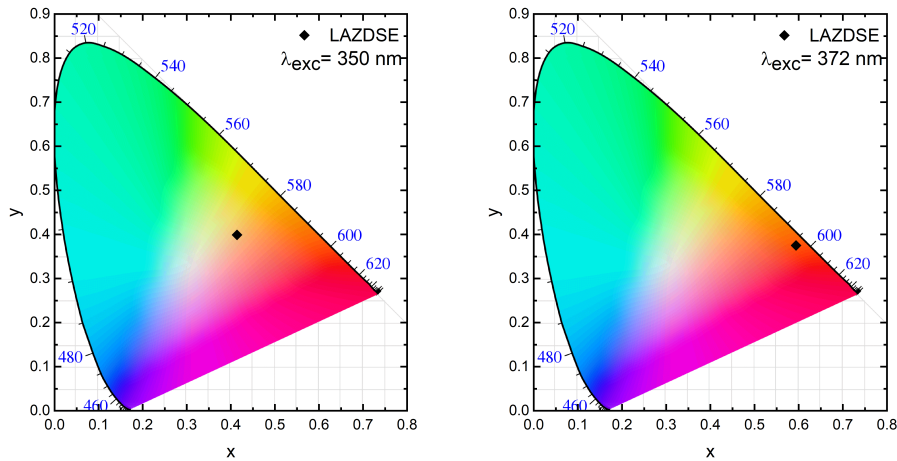


Figura 4.11: Espectro de emisión obtenido al excitar la muestra LAZDSE en 372 nm.

Con una excitación en 372 nm, el espectro de emisión presenta bandas centradas en 481, 573 y 662 nm, atribuidas a las bandas del  $\text{Dy}^{3+}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2,13/2,11/2}$ ; en 560, 595 y 645 nm atribuidas a las transiciones  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2,7/2,9/2}$  del  $\text{Sm}^{3+}$ ; y en 614 y 700 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$  del  $\text{Eu}^{3+}$ .

Mientras que en 372 nm el  $\text{Dy}^{3+}$  sufre una baja excitación, el  $\text{Sm}^{3+}$  y el  $\text{Eu}^{3+}$  son

excitados por medio de sus transiciones  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$  y  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2,3,4,5}$ , respectivamente. En consecuencia, la emisión generada consiste de una luz con tonalidad rojiza-naranja con  $CCT = 1638$  K, y una pureza de color del 92.1 % en 598 nm, como se muestra en el diagrama CIE 1931 de la figura 4.12(b).



(a) Excitación en 350 nm.

(b) Excitación en 372 nm.

Figura 4.12: Emisión global de la muestra LAZDSE representada en el espacio CIE 1931 con diferentes longitudes de onda de excitación.

Para detectar la presencia de transferencia de energía hacia el  $\text{Eu}^{3+}$ , se obtuvo el espectro de excitación del vidrio LAZDSE monitoreando la emisión aislada ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) del europio en 622 nm (fig. 4.13).

El espectro muestra, en adición a las bandas de  $\text{Eu}^{3+}$ , en 296, 302, 317, 325, 362, 376, 381, 394, 413, 464, 473, 527 y 533 nm, dos bandas en 346 y 401 nm correspondientes a las transiciones  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2} + {}^6P_{7/2}$  y  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$  del  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ , respectivamente, lo que indica que ambos iones pueden transferir su energía de excitación al europio.

Para detectar la presencia de transferencia de energía entre  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ , en la muestra LAZDS, el espectro de excitación del samario en la muestra LAZDSE fue registrado monitoreando la transición  ${}^4G_{5,2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  del  $\text{Sm}^{3+}$  en 640 nm (figura 4.14). Este espectro solo muestra las mismas bandas del  $\text{Sm}^{3+}$  observadas en la muestra LAZDS (figura 4.4), por lo que ninguna banda de  $\text{Dy}^{3+}$  que evidenciara

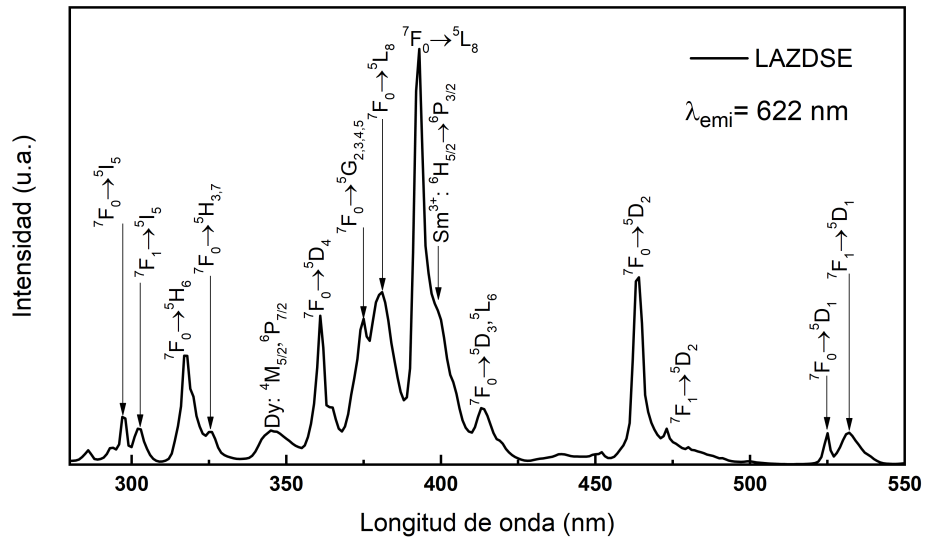


Figura 4.13: Espectro de excitación obtenido al monitorear la muestra LAZDSE en 622 nm.

dicha transferencia fue detectada.

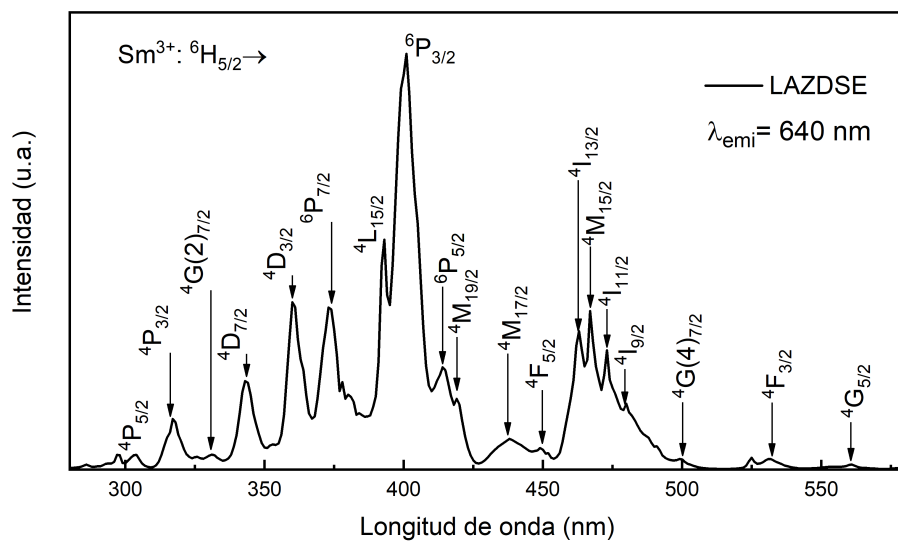


Figura 4.14: Espectro de excitación obtenido al monitorear la muestra LAZDSE en 640 nm.

Los decaimientos de las emisiones aisladas en 479 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ) con una

excitación en 350 nm del  $\text{Dy}^{3+}$ , y en 640 nm ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ) excitando al  $\text{Sm}^{3+}$  en 400 nm, se obtuvieron para detectar transferencias de energía no-radiativas entre  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ , y entre  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .

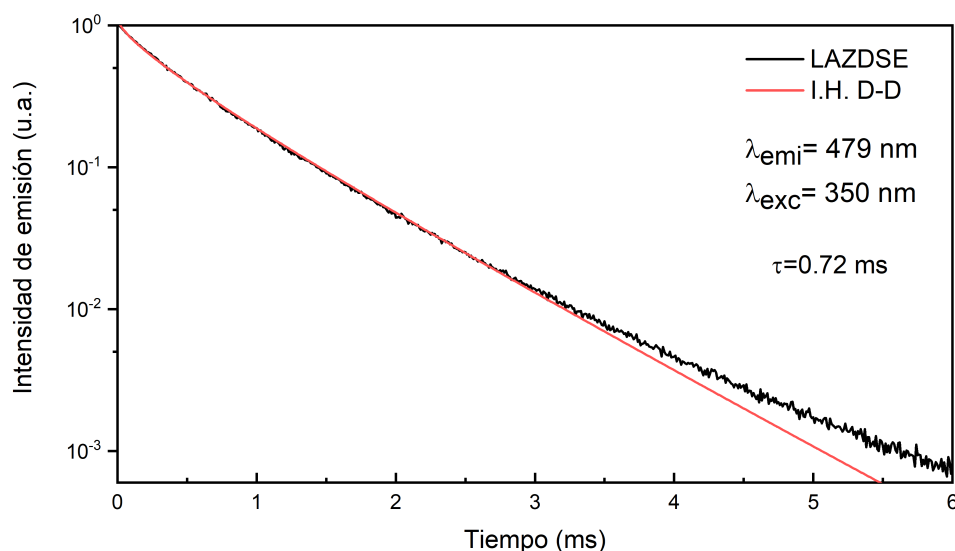


Figura 4.15: Decaimiento temporal obtenido al excitar a la muestra LAZDSE en 350 nm y midiendo la emisión en 479 nm.

La emisión del disprosio en 479 nm (figura 4.15) muestra un decaimiento no exponencial, obteniendo una vida promedio de  $\bar{\tau} = 0.72$  ms, más corta que en la muestra LAZD (0.92 ms). Este acortamiento en la vida promedio es un indicativo de un proceso de transferencia de energía no radiativa del  $\text{Dy}^{3+}$  al  $\text{Eu}^{3+}$  y/o  $\text{Sm}^{3+}$ , con una eficiencia de 0.22, la cual es más alta que la obtenida de 0.13 para la transferencia entre el  $\text{Dy}^{3+}$  y el  $\text{Sm}^{3+}$  en el vidrio LAZDS, y más alta que la de 0.08 en el vidrio 5.0  $\text{Li}_2\text{O}$  - 5.0  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 38.5  $\text{ZnO}$  - 50.0  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 0.5  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  - 1.0  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , reportado en [13]. La mayor eficiencia de transferencia de energía sugiere que el  $\text{Dy}^{3+}$  sensibiliza a ambos iones,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .

La emisión en 640 nm tampoco tiene un decaimiento exponencial simple, como se muestra en la fig. 4.16, y tiene una vida promedio de  $\bar{\tau} = 1.70$  ms. Este tiempo de vida es más corto que el reportado de 2.90 ms para un vidrio de litio-aluminio-zinc dopado con  $\text{Sm}^{3+}$  (5.0  $\text{Li}_2\text{O}$  - 5.0  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 38.5  $\text{ZnO}$  - 50.0  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 1.0  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )

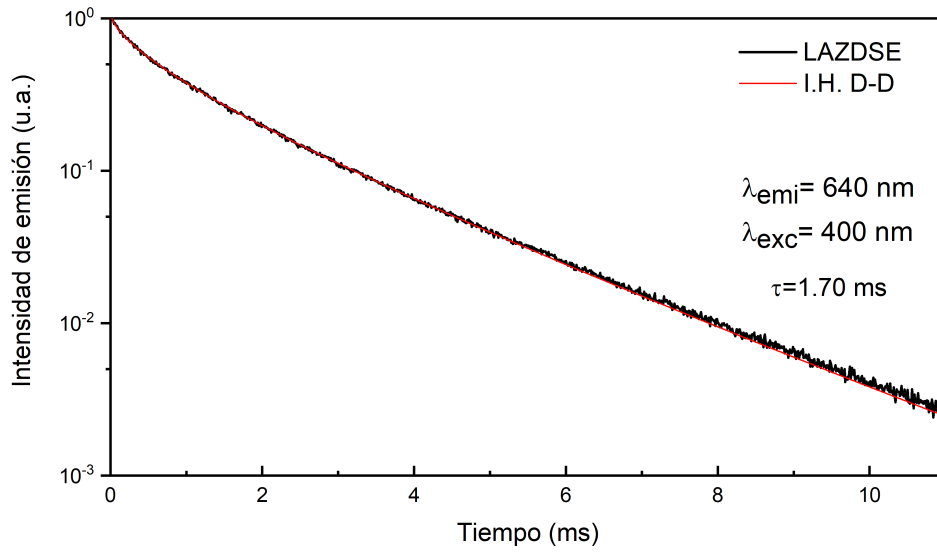


Figura 4.16: Decaimiento temporal obtenido al excitar a la muestra LAZDSE en 400 nm y midiendo la emisión en 640 nm.

[14]. Una vida promedio más corta, revela una transferencia de energía no-radiativa entre el  $\text{Sm}^{3+}$  y el  $\text{Eu}^{3+}$ , con una eficiencia de transferencia de 0.41.

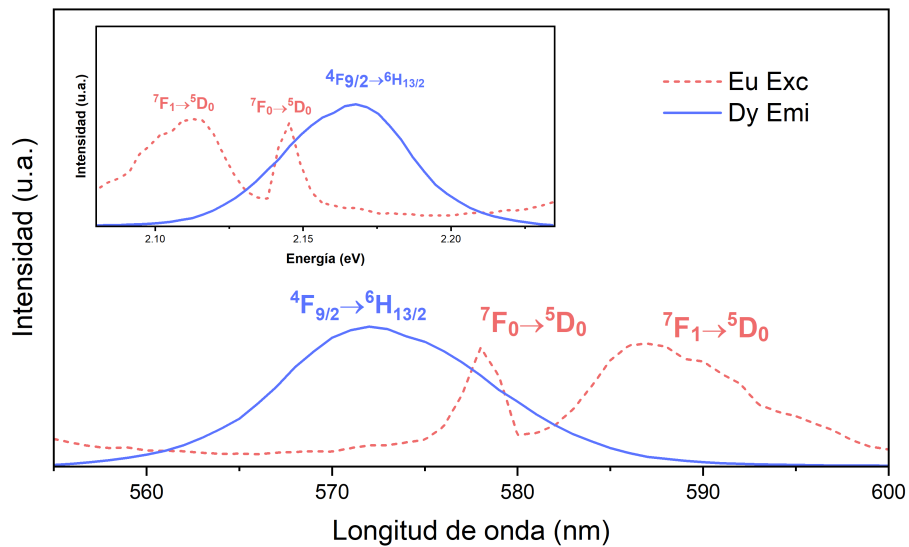


Figura 4.17: Traslapo espectral entre bandas de emisión y de excitación del  $\text{Dy}^{3+}$  y del  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente.

La transferencia de energía entre  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  es favorecida por la resonancia entre las transiciones respectivas  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  y  ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_0$ . El traslape asociado se muestra en la figura 4.17 y la integral de traslape tiene un valor de  $\Omega = 21.5 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$ , la cual es mayor que aquella obtenida ( $12.4 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$ ) para el traslape que favorece la transferencia entre disprosio y samario.

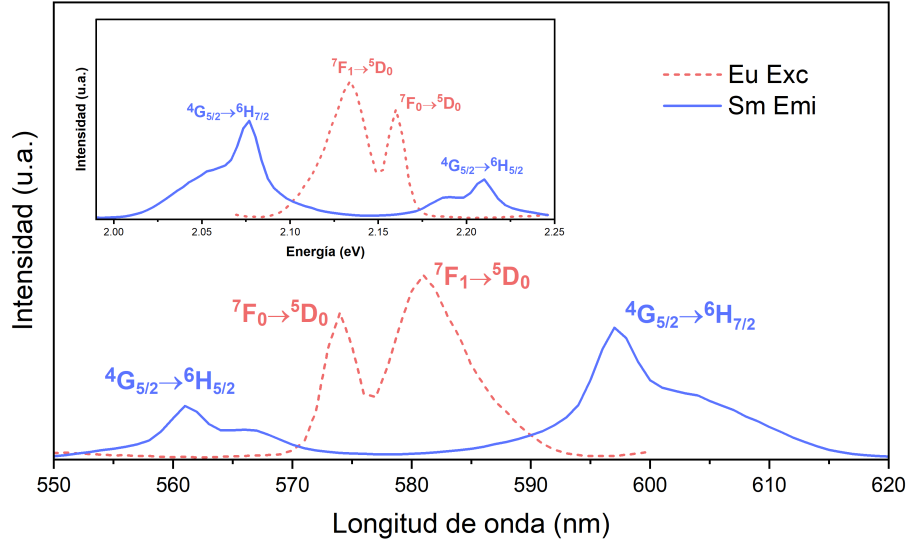


Figura 4.18: Traslape espectral entre bandas de emisión y de excitación del  $\text{Sm}^{3+}$  y del  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente.

La transferencia de energía entre  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  puede llevarse a cabo debido a la resonancia de las transiciones  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$  del samario y  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$  del europio. Tal traslape toma un valor de  $\Omega = 18.9 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$  y se muestra en la figura 4.18.

El mecanismo dominante que podría estar involucrado en las transferencias de energía de disprosio a samario/europio, y de samario a europio, puede ser determinado ajustando los decaimientos con el modelo de Inokuti-Hirayama [25]. Para ambas transferencias, el mejor ajuste se obtuvo con  $n = 6$ , por lo que la transferencia es llevada a cabo por una interacción dominante dipolo-dipolo (D-D) eléctrica.

Bajo una interacción D-D en las transferencias de energía entre  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ , la distancia crítica, calculada con una  $\gamma_6 = 0.71$  y una densidad de iones activadores

$\rho_a = 2.8 \times 10^{20}$  iones/cm<sup>3</sup>, tiene un valor  $R_c = 7.0$  Å. Por otro lado, el valor calculado para la distancia promedio de los iones fue  $R_p = 20.9$  Å, teniendo en cuenta una densidad total de iones  $\rho_s + \rho_a = 2.1 \times 10^{20}$  iones/cm<sup>3</sup>.

En el caso de la transferencia entre Sm<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>, con valores de  $\gamma_6 = 1.35$  y  $\rho_a = 1.4 \times 10^{20}$  iones/cm<sup>3</sup>, se obtiene una distancia  $R_c = 10.9$  Å, la cual es menor que la distancia promedio  $R_p = 19.0$  Å calculada a partir de una concentración de iones dopantes de  $2.8 \times 10^{20}$  iones/cm<sup>3</sup>.

En ambos casos las distancias de interacción críticas fueron significativamente más pequeñas que las distancias promedio que se obtienen asumiendo una distribución uniforme de iones. Por lo tanto, es posible concluir que los procesos de transferencia de energía en el vidrio LAZDSE podrían estar ocurriendo en aglomeraciones de Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>.

### 4.3. Conclusiones

Los vidrios con composición Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopado con 0.5 % Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LAZD), codopado con 0.5 % Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1.0 % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LAZDS), y tridopado con 0.5 % Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1.0 % Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LAZDSE), fueron sintetizados utilizando la técnica de enfriamiento rápido.

Un análisis espectroscópico de las tres muestras, basado en los espectros y decaimientos de luminiscencia, mostró importantes propiedades fotométricas y espectroscópicas, las cuales se compendian en las tablas 4.2 y 4.3.

El color de la luminiscencia del vidrio codopado LAZDS puede ser cambiado desde un blanco neutro de 4559 K, con una excitación en 350 nm, a un color amarillento-naranja con 84.1 % de pureza de color excitando en 372 nm. Un acortamiento en la vida promedio de la emisión amarilla del disprosio entre las muestras LAZDS y LAZD reveló una transferencia de energía no-radiativa de los iones Dy<sup>3+</sup> a los iones Sm<sup>3+</sup>, la cual podría estar llevándose a cabo en aglomeraciones de iones Dy-Sm,



### 4.3. Conclusiones

Muestra	$\lambda_{exc}$ (nm)	Color	Coordenadas	CCT (K)	CP %
LAZD	348	Amarillo	(0.367,0.412)	4547	—
LAZDS	349	Blanco neutro	(0.367,0.414)	4559	—
	372	Amarillento-Naranja	(0.524,0.418)	2033	84.1
LAZDSE	350	Blanco cálido	(0.414,0.399)	3387	—
	372	Rojizo-Naranja	(0.594,0.375)	1638	92.1

Tabla 4.2: Se enlistan las muestras estudiadas y las características colorimétricas de sus emisiones; longitud de onda de excitación, color de la emisión global, coordenadas cromáticas, temperatura de color correlacionada y pureza de color.

con una eficiencia del 13 %, a través de un mecanismo dominante de interacción eléctrica dipolo-dipolo.

Muestra	Donador	$\bar{\tau}$ (ms)	$\eta$	$R_c$ (Å)	$R_p$ (Å)
LAZD	[Dy <sup>3+</sup> ]:	0.92	—	—	—
LAZDS	[Dy <sup>3+</sup> ]:	0.80	0.13	7.5	20.9
LAZDSE	[Dy <sup>3+</sup> ]:	0.72	0.22	7.0	20.9
	[Sm <sup>3+</sup> ]:	1.70	0.41	10.9	19.0

Tabla 4.3: Se enlistan las muestras estudiadas, el ión donador, su tiempo de vida promedio ( $\bar{\tau}$ ), la eficiencia de transferencia de energía ( $\eta$ ) y las distancias de interacción crítica ( $R_c$ ) y promedio ( $R_p$ ).

En el caso de la muestra tridopada, LAZDSE, el color de la luminiscencia puede cambiarse desde un blanco cálido de 3387 K (350 nm de excitación) a un color rojizo-naranja con una pureza del 92.1 % (excitación en 372 nm). Del mismo modo, se presenta un acortamiento en las vidas promedio de las emisiones del Dy<sup>3+</sup> y del Sm<sup>3+</sup> en presencia de los otros iones codopantes. Esto indica la ocurrencia de transferencias de energía no-radiativas entre el Dy<sup>3+</sup> y Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> y entre el Sm<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>, las cuales podrían llevarse a cabo en aglomeraciones de los iones dopantes por medio de interacciones multipolares eléctricas, predominantemente del tipo dipolo-dipolo eléctrico, con eficiencias del 22 % y 41 %, respectivamente.

Las transiciones involucradas en las transferencias de energía, arriba mencionadas, se presentan en la figura 4.19, y se enlistan en la tabla 4.4.

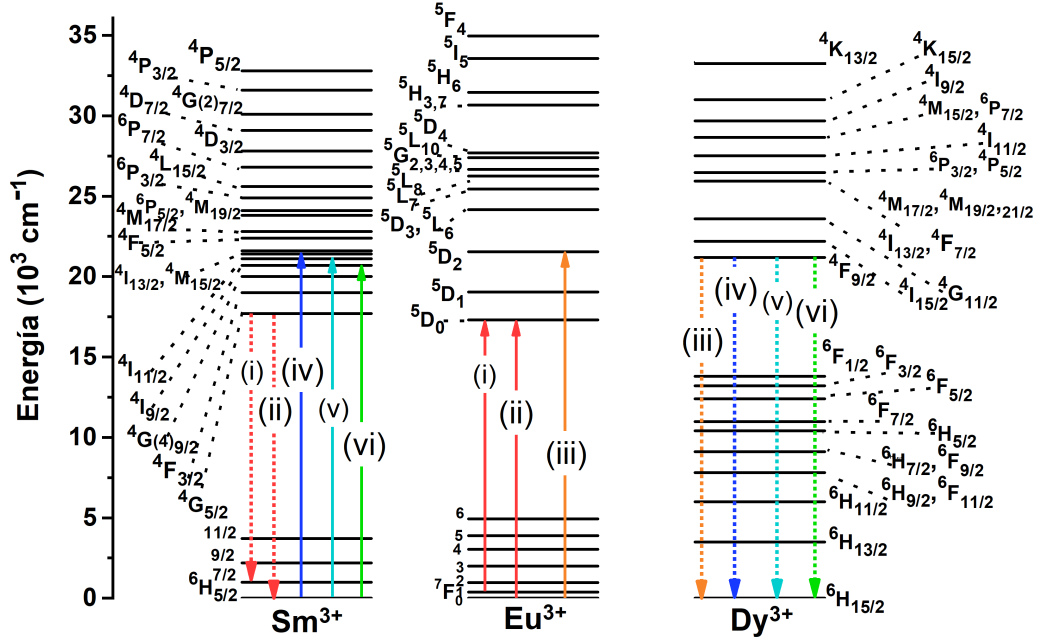


Figura 4.19: Diagrama de los niveles de energía del  $Dy^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  en los cuales se representan las transiciones involucradas en las transferencias de energía entre estos iones.

Transferencia	Integral de traslape $\Omega$	Etiqueta	Transiciones
$Sm^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$	$18.9 \times 10^{-2} eV^{-5}$	(i,ii)	[ $Sm^{3+}$ ]: ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ [ $Eu^{3+}$ ]: ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ [ $Sm^{3+}$ ]: ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ [ $Eu^{3+}$ ]: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$
$Dy^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$	$21.5 \times 10^{-2} eV^{-5}$	(iii)	[ $Dy^{3+}$ ]: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ [ $Eu^{3+}$ ]: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ [ $Eu^{3+}$ ]: ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$
$Dy^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$	$12.4 \times 10^{-2} eV^{-5}$	(iv,v,vi)	[ $Dy^{3+}$ ]: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ [ $Sm^{3+}$ ]: ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}$ [ $Sm^{3+}$ ]: ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ [ $Sm^{3+}$ ]: ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$

Tabla 4.4: Transferencias no radiativas de energía que se presentan en las muestras LAZDS y LAZDSE, integrales de traslape espectral respectivos, etiquetas con las que se identifican en el diagrama de energía (fig. 4.19) y las transiciones involucradas en la transferencia.

# Anexos

---

## Radiación electromagnética

El campo eléctrico  $\vec{E}$  asociado a una carga puntual  $q$  es un campo radial de simetría esférica, como se muestra en la figura . Si esta carga se mueve con velocidad uniforme, generará un campo magnético  $\vec{B}$  perpendicular a la dirección del movimiento y de simetría cilíndrica. Estos campos almacenan energía con una densidad constante dada por la ecuación:

$$\xi = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \quad (\text{A.1})$$

Sin embargo, si la carga acelera de un punto A a un punto B, el trabajo realizado sobre ella implicará un cambio en la energía almacenada debido a la aceleración  $\vec{a}$ . Debido a que los campos electromagnéticos viajan a una velocidad finita  $c$ , se obtendrán doblamientos entre las líneas de campo emitidas desde el punto B y las emitidas desde el punto A, tal como se observa en la figura A.1.

El campo eléctrico producido en el movimiento de A a B ahora adquiere una componente  $E_{\perp}$ , perpendicular a la componente radial. Si la velocidad de la carga es mucho menor que  $c$ , a una distancia  $r$  grande de la carga, el campo eléctrico perpendicular está dado por

$$E_{\perp} = \frac{qa}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} \sin \theta,$$

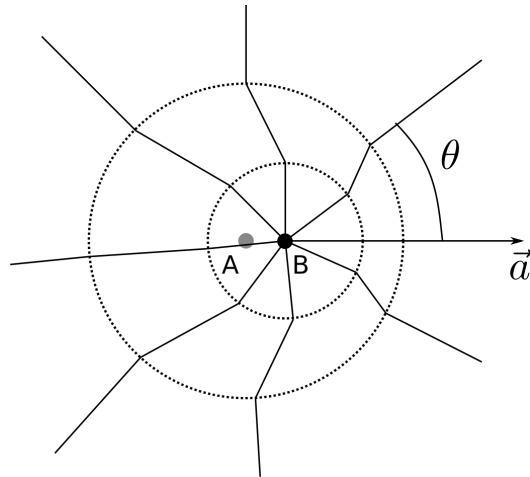


Figura A.1: Diagramas de líneas de campo eléctrico producidas por una carga acelerada.

De la misma manera, el campo magnético transversal generado durante la aceleración de la carga queda descrito por

$$B_{\perp} = \frac{\mu_0 q a}{4\pi c r} \sin \theta.$$

Ambos campos serán más intensos en la dirección perpendicular a la dirección de movimiento y nulos en la dirección de  $a$ . La densidad de energía radiada se calcula con  $E_{\perp}$  y  $B_{\perp}$ , y el vector de Poynting, que da el flujo de energía por unidad de área, es

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \frac{1}{\mu_0} \vec{E}_{\perp} \times \vec{B}_{\perp} \\ &= \frac{q^2 a^2}{16\pi\epsilon_0 c^3 r^2} \sin^2 \theta \hat{r} \end{aligned}$$

Integrando sobre una diferencial de área  $dA = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$  de un aro perpendicular a  $\vec{a}$ , se obtiene la energía total radiada por unidad de tiempo  $P$ .

$$P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2q^2 a^2}{3c^3}$$

Si la carga  $q$  se mueve ahora de forma armónica simple, con aceleración

$$a = -A\omega^2 \sin \omega t,$$

alrededor de  $x = 0$ , radiará un campo electromagnético con una potencia

$$P = \frac{2q^2 A^2 \omega^4 \sin^2 \omega t}{4\pi\epsilon_0 3c^3}.$$

Si ahora se considera una carga en reposo de signo contrario en  $x = 0$ , se tendrá un dipolo eléctrico con momento  $p = qA$ . Se tendrá entonces una radiación por dipolo eléctrico con potencia cuadrática media de

$$\bar{P} = \frac{p^2 \omega^4}{12\pi\epsilon_0 c^3}. \quad (\text{A.2})$$

Una carga  $q$  en un eigenestado de energía potencial no emitirá ningún tipo de radiación. Sin embargo, si se considera a la carga en un estado inicial  $\Psi_n$  que después realiza una transición a un estado  $\Psi_{n'}$ , puede existir radiación solo si se produce un oscilador dipolar por dicha transición, tal que el estado de superposición de los estados puede ser expresado como

$$\Psi_s = a\Psi_n + b\Psi_{n'},$$

donde  $a$  y  $b$  son coeficientes dependientes del tiempo que cumplen  $|a|^2 + |b|^2 = 1$ .

El valor esperado de la posición de  $q$  para el estado de superposición se obtiene al calcular

$$\langle r \rangle_s = \langle a\Psi_n + b\Psi_{n'} \rangle.$$

Si se denota como  $\psi_n$  a la parte independiente del tiempo de  $\Psi_n$ , podemos escribir

$$\Psi_n = \psi_n \exp\left(-i\frac{E_n}{\hbar}t\right).$$

Debido a que la posición está indicada por la parte real, se llega a que

$$\langle r(t) \rangle_s = 2|r_{nn'}| \cos(\omega_{nn'}t + \delta), \quad (\text{A.3})$$

con  $|r_{nn'}| = |a^* b \langle \psi_n | r | \psi_{n'} \rangle|$ , el valor esperado de la posición independiente del tiempo, y  $\omega_{nn'} = (E_n - E_{n'})/\hbar$ , la frecuencia de oscilación de  $\langle r(t) \rangle_s$ , tal que con cierto número de oscilaciones se libera un fotón de energía  $E = \hbar\omega_{nn'}$ .

Considerando que el tiempo de liberación de un fotón es  $10^7$  veces mayor que el periodo de oscilación [26], podemos considerar  $|r_{nn'}|$  como constante comparado con el término  $\cos(\omega_{nn'}t + \delta)$ . Por lo tanto, se puede definir la razón de emisión de fotones  $R_{nn'}$ , provenientes de una carga oscilando, como el cociente de la potencia promedio y la energía correspondiente a la frecuencia de los fotones emitidos:

$$R_{nn'} = \frac{q^2 \omega^3}{3\pi \epsilon_0 c^3 \hbar} |r_{nn'}|^2 \text{ s}^{-1}$$

---

## Niveles de energía de iones de tierras raras

El grupo de los elementos denominados tierras raras son iones pertenecientes a la serie de lantánidos. Están caracterizados por un núcleo Xe, una capa incompleta  $4f$  y otras capas externas. Su principal estado de oxidación suele ser  $+3$  y tienen características que se encuentran estrechamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas  $[Xe]6s^24f^n$ , donde  $n$  varía de 1 a 14.

Los estados  $4f$  son orbitales que se encuentran apantallados por los orbitales más externos  $5s^2$  y  $5p^6$  como se puede observar en la figura B.1. Estos orbitales de apantallamiento hacen a los electrones de la capa  $4f$  insensibles a los efectos de perturbaciones externas que puedan generar iones de los alrededores al introducir el ión de tierra rara en un material matriz, por lo cual también se denominan como iones de blindaje. Este efecto permite a los iones de tierras raras presentar una luminiscencia característica con propiedades espectrales bien definidas al poder describir sus eigenestados con los números cuánticos  $n, l, L, S, J, M_J$ , propios de los electrones de la capa  $4f$  [51]. En el área de investigación de la espectroscopía, la convención para denominar los niveles  $|(nl)LSJM_J\rangle$  de los iones de tierras raras es

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



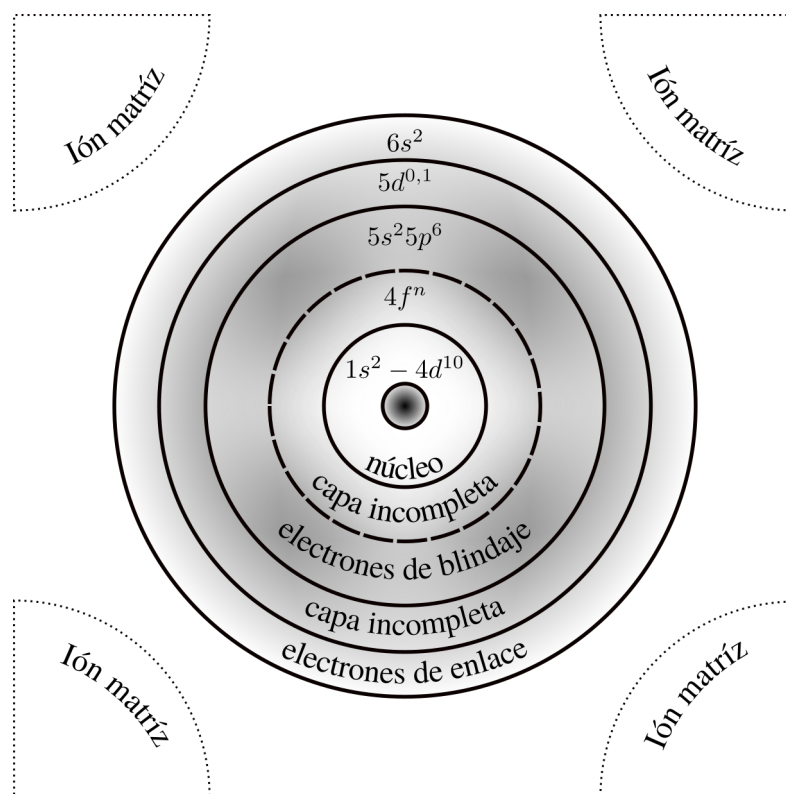


Figura B.1: Representación gráfica de la estructura atómica de un ión de tierra rara.

Con  $L$  el número cuántico de momento angular orbital total,  $S$  el espín total,  $2S + 1$  la multiplicidad del término  $LS$  y  $J$  el momento angular total del acoplamiento espín-órbita que toma  $2S + 1$  valores entre  $|L - S|$  y  $|L + S|$ . De estos estados, el más estable de menor energía queda determinado por el número de electrones que se encuentren en el último orbital de la configuración electrónica  $nl$ . Si se tiene menos de la mitad de electrones que los que completan el orbital, entonces el estado estacionario es aquel con menor  $J$ . Caso contrario, el estado estacionario será el de mayor  $J$ .

Los distintos valores de  $L$  se etiquetan según la tabla

L=	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M

Tabla B.1: Nomenclatura asignada a cada valor de  $L$ .

Los números cuánticos para cada electrón perteneciente a la configuración electró-

nica  $4f^n$  son  $n = 4, l = 3, m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$  y  $s = \pm 1/2$ . Esta configuración electrónica se escribe como

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$$

Los estados estacionarios de algunos iones de interés para este trabajo se obtienen a continuación.

### Dy<sup>3+</sup>

El ión disprosio trivalente tiene un número atómico de 66 y un total de 63 electrones con  $n = 9$  en la capa  $4f$  que se distribuyen en los números cuánticos  $m_l$  de la forma:

$$m_l = \begin{array}{ccccccc} -3 & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \end{array}$$

Por lo tanto, tiene un número cuántico total  $L = 5$ , espín total  $S = 5/2$  y multiplicidad  $2S + 1 = 6$ . Por lo tanto, el término  $LS$  es un multiplete con 6 valores posibles de  $J$  entre  $|L - S| = 5/2$  y  $|L + S| = 15/2$ .

$${}^{2S+1}L_J = {}^6H_{\frac{15}{2}, \frac{13}{2}, \frac{11}{2}, \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}}$$

Dado que el orbital  $4f$  puede albergar 14 electrones, el Dy<sup>3+</sup> tiene más de la mitad de los electrones necesarios para llenar la capa, de manera que el estado estacionario es  ${}^6H_{\frac{15}{2}}$ .

### Sm<sup>3+</sup>

El ión samario trivalente corresponde al número atómico 62 y tiene un total de 59 electrones con  $n = 5$  en la capa  $4f$  que se distribuyen en los números cuánticos  $m_l$  de la forma:

$$m_l = \begin{array}{cccccc} -3 & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ & & & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & & & & & & \uparrow \end{array}$$

Esta configuración electrónica corresponde a un momento angular orbital total  $L = 5$ , un espín total  $S = 5/2$  y  $J$  con  $2S + 1 = 6$  valores entre  $|J - S| = 5/2$  y  $|J + S| = 15/2$ .

$${}^{2S+1}L_J = {}^6H_{\frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{15}{2}}$$

Al tener 5 electrones en la capa  $4f$ , se determina que el estado estacionario es  ${}^6H_{\frac{5}{2}}$ .

### **Eu<sup>3+</sup>**

El ión europeo trivalente tiene un número atómico 63 y tiene un total de 60 electrones con  $n = 6$  en la capa  $4f$  que se distribuyen en los números cuánticos  $m_l$  de la forma:

$$m_l = \begin{array}{cccccc} -3 & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ & & & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & & & & & & \uparrow \end{array}$$

Por lo tanto, se le asigna un momento angular orbital total  $L = 3$ , un espín total  $S = 3$  y  $J$  con  $2S + 1 = 7$  valores entre  $|J - S| = 0$  y  $|J + S| = 7$ .

$${}^{2S+1}L_J = {}^7F_{0,1,2,3,4,5,6,7}$$

Con 6 electrones en la capa  $4f$ , el nivel basal de este ión es el  ${}^7F_0$ .

Los diferentes estados excitados de los iones  $TR^{3+}$  se obtienen al calcular los números  $L, S$  y  $J$  para distintas configuraciones electrónicas. Los niveles de energía de todos los iones de tierras raras se observan en el diagrama de la figura B.2. Este diagrama fue reportado por Dieke en 1961 [52].

B. Niveles de energía de iones de tierras raras

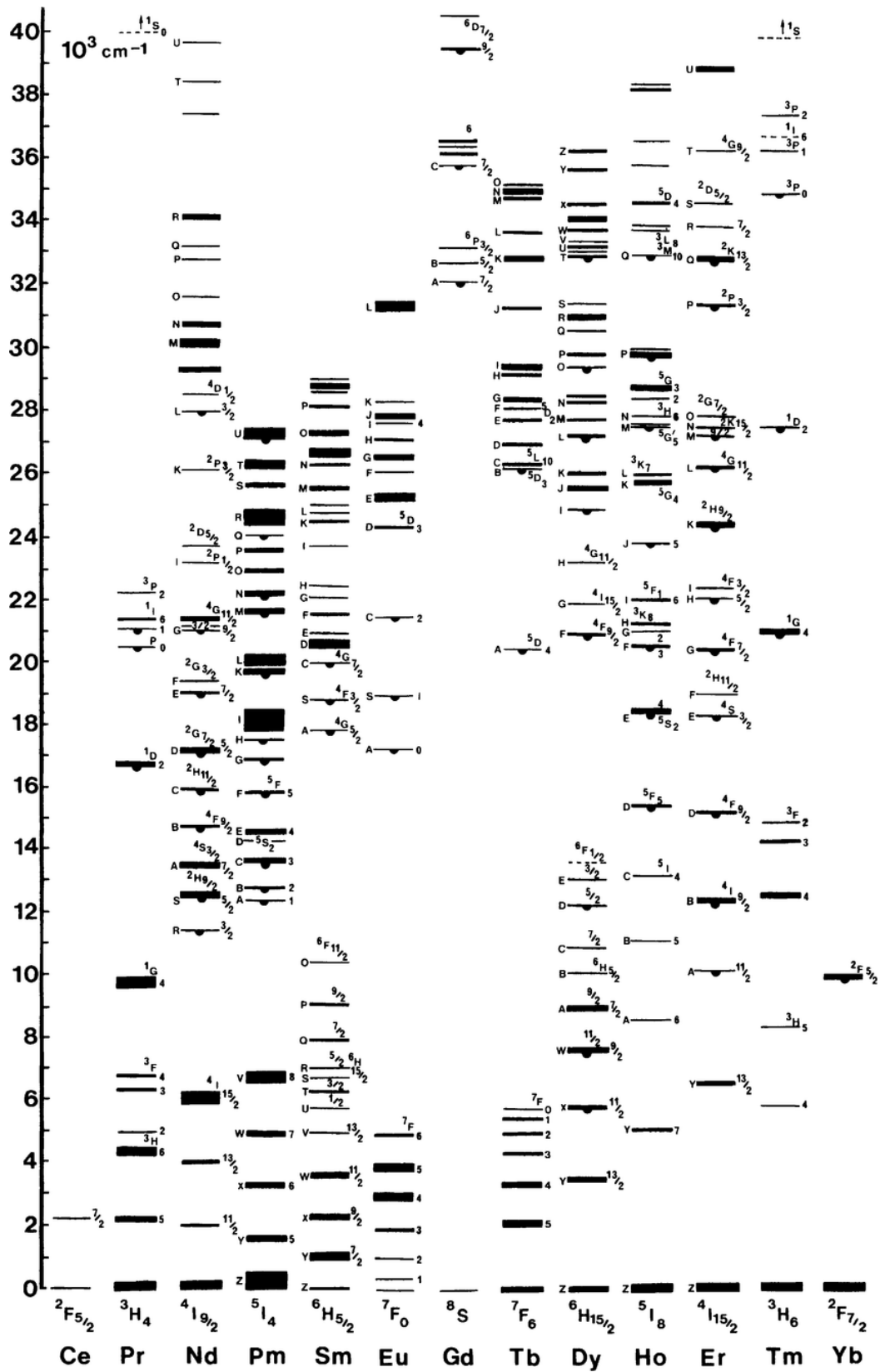


Figura B.2: Diagramas de Dieke de los niveles de energía de los iones de tierra rara.

---

## Bibliografía

- [1] Michael R. Krames, Oleg B. Shchekin, Regina Mueller-Mach, Gerd O. Mueller, Ling Zhou, Gerard Harbers, and M. George Craford. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting. *J. Display Technol.*, 3(2): 160–175, Jun 2007. URL <http://opg.optica.org/jdt/abstract.cfm?URI=jdt-3-2-160>.
- [2] Govind B. Nair and S.J. Dhoble. Fundamentals of LEDs. In *The Fundamentals and Applications of Light-Emitting Diodes*, pages 35–57. Elsevier, 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-819605-2.00002-1. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128196052000021>.
- [3] Yukio Narukawa, Masahiko Sano, Masatsugu Ichikawa, Shunsuke Minato, Takahiko Sakamoto, Takao Yamada, and Takashi Mukai. Improvement of luminous efficiency in white light emitting diodes by reducing a forward-bias voltage. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(No. 40):L963–L965, oct 2007. doi: 10.1143/jjap.46.l963. URL <https://doi.org/10.1143/jjap.46.l963>.
- [4] Andy Edgar. Luminescent Materials. In *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, pages 983–996. Springer US, Boston, MA, 2006. ISBN 9783540580195. doi: 10.1007/978-0-387-29185-7\_40. URL [http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-29185-7\\_40](http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-29185-7_40).

- [5] Zhanchao Wu and Zhiguo Xia. *Phosphors for white LEDs*. Number 1. Elsevier Ltd, 2018. ISBN 9780081019436. doi: 10.1016/B978-0-08-101942-9.00005-8. URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-101942-9.00005-8>.
- [6] S. Damodaraiah and Y.C. Ratnakaram. Energy transfer studies and neutral to warm white light generation in dy<sup>3+</sup>-sm<sup>3+</sup> co-doped bismuth phosphate glasses for lighting applications. *Journal of Luminescence*, 207:553–560, mar 2019. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.12.002.
- [7] Jingxi An, Shuang Zhang, Ruiwang Liu, Guangxu Hu, Zhiwei Zhang, Yiyu Qiu, Yanyan Zhou, Fanming Zeng, and Zhongmin Su. Luminescent properties of Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> doped fluorescent glass for white LED based on oxyfluoride matrix. *Journal of Rare Earths*, 39(1):26–32, jan 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.013>.
- [8] A. Lira, A. Speghini, E. Camarillo, M. Bettinelli, and U. Caldiño. Spectroscopic evaluation of Zn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Dy<sup>3+</sup> glass as an active medium for solid state yellow laser. *Optical Materials*, 38:188–192, dec 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.024>.
- [9] A.N. Meza-Rocha, A. Speghini, M. Bettinelli, and U. Caldiño. Orange and reddish-orange light emitting phosphors: Sm<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> doped zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 167:305–309, nov 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.050>.
- [10] U. Caldiño, A. Lira, A.N. Meza-Rocha, I. Camarillo, and R. Lozada-Morales. Development of sodium-zinc phosphate glasses doped with Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications. *Journal of Luminescence*, 194:231–239, feb 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.028>.
- [11] Kaushal Jha and M. Jayasimhadri. Effective sensitization of Eu<sup>3+</sup> and energy transfer in Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> co-doped ZPBT glasses for CuPc based solar cell and

- w-LED applications. *Journal of Luminescence*, 194:102–107, feb 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.049>.
- [12] Solomon Musikant. Glass. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pages 781–806. Elsevier, 2003. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00292-1. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0122274105002921>.
- [13] A. N. Meza-Rocha, A. Speghini, J. Franchini, R. Lozada-Morales, and U. Caldiño. Multicolor emission in lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(14):10564–10572, jul 2017. ISSN 0957-4522. doi: 10.1007/s10854-017-6830-9. URL <http://link.springer.com/10.1007/s10854-017-6830-9>.
- [14] E.F. Huerta, O. Soriano-Romero, A.N. Meza-Rocha, S. Bordignon, A. Speghini, and U. Caldiño. Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Sm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> for reddish-orange and white light generation. *Journal of Alloys and Compounds*, 846:156332, dec 2020. ISSN 09258388. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156332. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838820326967>.
- [15] Hardev Singh Virk. History of Luminescence from Ancient to Modern Times. *Defect and Diffusion Forum*, 361(October):1–13, 2015. ISSN 1662-9507. doi: 10.4028/www.scientific.net/ddf.361.1.
- [16] I. Bernard Cohen and E. Newton Harvey. A History of Luminescence from the Earliest Times Until 1900. *The American Historical Review*, 63(4):937, 1958. ISSN 00028762. doi: 10.2307/1848952.
- [17] Humboldt Leverenz. *Luminescence of solids*, volume 27. 1950. ISBN 9781461374466. doi: 10.1021/ed027p586.3.

- [18] B. Henderson and G. F. Imbusch. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. *Journal of Modern Optics*, 37(10):1688–1688, oct 1990. ISSN 0950-0340. doi: 10.1080/09500349014551901.
- [19] K. V.R. Murthy and H. S. Virk. Luminescence phenomena: An introduction. *Defect and Diffusion Forum*, 347(June 2015):1–34, 2014. ISSN 16629507. doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.347.1.
- [20] Robert T Sataloff, Michael M Johns, and Karen M Kost. *Luminescence. From Theory to Applications*. 2007. ISBN 9781626239777. doi: 10.1002/9783527621064.
- [21] George Blasse. Luminescence of inorganic solids: From isolated centres to concentrated systems. *Progress in Solid State Chemistry*, 18(2):79–171, 1988. ISSN 00796786. doi: 10.1016/0079-6786(88)90004-0.
- [22] Th. Förster. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik*, 437(1-2):55–75, jan 1948. ISSN 0003-3804. doi: 10.1002/andp.19484370105. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19484370105>.
- [23] D. L. Dexter. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5):836–850, may 1953. ISSN 0021-9606. doi: 10.1063/1.1699044. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1699044>.
- [24] Toru Miyakawa and D. L. Dexter. Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids. *Physical Review B*, 1(7):2961–2969, apr 1970. ISSN 0556-2805. doi: 10.1103/PhysRevB.1.2961. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.1.2961>.
- [25] Mitio Inokuti and Fumio Hirayama. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The Journal of Chemical Physics*, 43(6):1978–1989, 1965. ISSN 00219606. doi: 10.1063/1.1697063.



- [26] A. H. Kitai. *Solid State Luminescence*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1 edition, 1993. ISBN 978-94-010-4664-0. doi: 10.1007/978-94-011-1522-3. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-1522-3>.
- [27] J. H. VAN VLECK. The puzzle of Rare-Earths spectra in solidis. *Journal of Physical Chemistry*, 41(1):67–80, 1937.
- [28] Giulio Racah. Theory of complex spectra. IV. *Physical Review*, 76(9):1352–1365, 1949. ISSN 0031899X. doi: 10.1103/PhysRev.76.1352.
- [29] B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 127(3):750–761, 1962. ISSN 0031899X. doi: 10.1103/PhysRev.127.750.
- [30] G. S. Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, 37(3):511–520, 1962. ISSN 00219606. doi: 10.1063/1.1701366.
- [31] Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic, 1978. ISBN 9780323142946.
- [32] William M. Yen and Peter M. Selzer, editors. *Laser Spectroscopy of Solids*, volume 49 of *Topics in Applied Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1981. ISBN 978-3-662-12215-0. doi: 10.1007/978-3-662-12213-6. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-12213-6>.
- [33] Mark F. Vitha. *Spectroscopy: Principles and Instrumentation*. John Wiley and Sons, Ltd, 2018. ISBN 9781119436607.
- [34] J. García Solé, L.E. Bausá, and D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, UK, feb 2005. ISBN 9780470016046. doi: 10.1002/0470016043. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/0470016043>.
- [35] Mark Shaw and Mark Fairchild. Evaluating the 1931 CIE color-matching functions. *Color Research and Application*, 27(5):316–329, 2002. ISSN 03612317. doi: 10.1002/col.10077.

- [36] Arthur D. Broadbent. A critical review of the development of the CIE1931 RGB color-matching functions. *Color Research and Application*, 29(4):267–272, 2004. ISSN 03612317. doi: 10.1002/col.20020.
- [37] Hugh S. Fairman, Michael H. Brill, and Henry Hemmendinger. How the CIE 1931 color-matching functions were derived from Wright-Guild data. *Color Research and Application*, 22(1):11–23, 1997. ISSN 03612317. doi: 10.1002/(SICI)1520-6378(199702)22:1<11::AID-COL4>3.0.CO;2-7.
- [38] Javier Hernández-Andrés, Raymond L. Lee, and Javier Romero. Calculating correlated color temperatures across the entire gamut of daylight and skylight chromaticities. *Applied Optics*, 38(27):5703, 1999. ISSN 0003-6935. doi: 10.1364/ao.38.005703.
- [39] Changjun Li, Guihua Cui, Manuel Melgosa, Xiukai Ruan, Yaoju Zhang, Long Ma, Kaida Xiao, and M. Ronnier Luo. Accurate method for computing correlated color temperature. *Optics Express*, 24(13):14066, 2016. ISSN 1094-4087. doi: 10.1364/oe.24.014066.
- [40] C. S. McCamy. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 17(2):142–144, 1992. ISSN 15206378. doi: 10.1002/col.5080170211.
- [41] George Blasse and B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994. ISBN 978-3-540-58019-5. doi: 10.1007/978-3-642-79017-1. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-79017-1>.
- [42] J M P J Versteegen, D Radielovic, and L E Vrenken. A New Generation of “Deluxe” Fluorescent Lamps, Combining an Efficacy of 80 Lumens/W or More with a Color Rendering Index of Approximately 85. *Journal of The Electrochemical Society*, 121(12):1627, 1974. doi: 10.1149/1.2401757. URL <https://doi.org/10.1149/1.2401757>.

- [43] Ritesh L. Kohale, Vijay B. Pawade, S.J. Dhoble, and Abdul Hakeem Deshmukh. Synthesis, characterization techniques and applications. In *Optical Properties of Phosphate and Pyrophosphate Compounds*, pages 55–85. Elsevier, 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-823044-2.00002-4. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128230442000024>.
- [44] Armaroli Nicola and Bolink Henk J. *Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices*. Topics in Current Chemistry Collections. Springer International Publishing, Cham, 2017. ISBN 978-3-319-59302-9. doi: 10.1007/978-3-319-59304-3. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-59304-3>.
- [45] Alok M. Srivastava. Phosphors. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pages 855–872. Elsevier, 2003. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00561-5. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0122274105005615>.
- [46] Nicholas Geacintov, Gerald Oster, and Thomas Cassen. Polymeric Matrices for Organic Phosphors. *Journal of the Optical Society of America*, 58(9): 1217, sep 1968. ISSN 0030-3941. doi: 10.1364/JOSA.58.001217. URL <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josa-58-9-1217>.
- [47] Govind B. Nair and S.J. Dhoble. Phosphor-converted LEDs. In *The Fundamentals and Applications of Light-Emitting Diodes*, pages 87–126. Elsevier, 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-819605-2.00004-5. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128196052000045>.
- [48] J. Fick. Crystalline Nanoparticles in Glasses for Optical Applications. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, 3:311–350, 2001. doi: 10.1016/b978-012513910-6/50041-4.
- [49] K. J. Rao, editor. *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier Science Ltd, 2002. ISBN 9780080439587. doi: 10.1016/B978-0-08-043958-7.

X5017-1. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080439587X50171>.

- [50] Jörn W. P. Schmelzer, Ivan S. Gutzow, Oleg V. Mazurin, Alexander I. Priven, Snejana V. Todorova, and Boris P. Petroff. *Glasses and the Glass Transition*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, apr 2011. ISBN 9783527636532. doi: 10.1002/9783527636532. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527636532>.
- [51] Brian M Walsh. Judd-ofelt theory: principles and practices brian m. walsh. *Spectroscopy*, pages 403–433, 2006.
- [52] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, and B. Dunn. Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths\*. *Journal of the Optical Society of America*, 51(8):820, 1961. ISSN 0030-3941. doi: 10.1364/josa.51.000820.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00117

Matrícula: 2192802558

Fósforos de fosfato de zinc-aluminio-litio activado con Dy<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> para emisión de luz blanca

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 13 del mes de septiembre del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. ELSA YAZMIN LEON MARROQUIN  
DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS  
DR. ULISES SINHUE ALEJANDRO CALDIÑO GARCIA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)



DE: JOSE LUIS NARCISO GALVEZ SANDOVAL

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

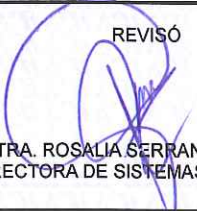
Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

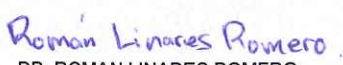
JOSE LUIS NARCISO GALVEZ SANDOVAL  
ALUMNO

REVISÓ




MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI




DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTA



DRA. ELSA YAZMIN LEON MARROQUIN

VOCAL



DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS

SECRETARIO



DR. ULISES SINHUE ALEJANDRO CALDIÑO GARCIA