

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por la SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Doctorado en Ciencias  
en Óptica con orientación en Optoelectrónica**

---

**Síntesis y caracterización del material luminiscente  
 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  y su aplicación en dispositivos de iluminación  
de estado sólido de luz blanca**

Tesis  
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias

Presenta:

**Alexei Miridonov Pavlov**

Ensenada, Baja California, México  
2025

Tesis defendida por  
**Alexei Miridonov Pavlov**

y aprobada por el siguiente Comité

**Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores**  
Codirector de tesis

**Dr. Heriberto Márquez Becerra**  
Codirector de tesis

**Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez**

**Dr. Miguel Ángel Alonso Arévalo**

**Dr. David Cervantes Vásquez**



**Dr. Daniel Jáuregui Vázquez**  
Coordinador del Posgrado en Óptica

**Dra. Ana Denise Re Araujo**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Alexei Miridonov Pavlov** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Óptica con orientación en Optoelectrónica.

### **Síntesis y caracterización del material luminiscente $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ y su aplicación en dispositivos de iluminación de estado sólido de luz blanca**

Resumen aprobado por:

**Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores**  
Codirector de tesis

**Dr. Heriberto Márquez Becerra**  
Codirector de tesis

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis, caracterización y aplicación del material luminiscente rojo  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ , con el objetivo de integrarlo en un prototipo de dispositivo de luz blanca. Para ello, el material obtenido fue mezclado con el material luminiscente comercial YAG:Ce y aplicado sobre un LED azul como fuente de excitación. La síntesis del  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  se realizó mediante el método de combustión de solución, seguido de un tratamiento térmico en atmósfera reductora de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  a temperaturas entre 1300°C y 1400°C. La fase cristalina obtenida fue identificada como  $\alpha$ -cordierita, confirmada mediante análisis de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Adicionalmente, las muestras fueron caracterizadas mediante diversas técnicas para estudiar su morfología y composición elemental. Las propiedades fotoluminiscentes del material revelaron dos bandas de emisión de alta intensidad: una emisión ancha en la región azul (465–488 nm) bajo excitación UV (365 nm), y una banda de emisión en rojo centrada en torno a los 617 nm, observada bajo excitación azul (465 nm), coincidente con la emisión típica de los LEDs azules. Esta última propiedad resulta especialmente relevante para su aplicación en dispositivos de iluminación de estado sólido. Con el fin de evaluar su desempeño, se fabricó un prototipo de lámpara de luz blanca basado en un LED azul recubierto con una mezcla de YAG:Ce y  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ . El análisis espectral del dispositivo demostró una mejora sustancial en el índice de reproducción cromática (CRI), el cual se incrementó de 48.8 y 73.0, valores correspondientes al sistema con solo YAG:Ce, hasta 82.2 al incorporar la  $\alpha$ -cordierita dopada con  $\text{Eu}^{2+}$ . Los resultados obtenidos en este estudio confirman que la  $\alpha$ -cordierita dopada con  $\text{Eu}^{2+}$ , sintetizada mediante el método propuesto, posee propiedades espectrales destacadas que la posicionan como un material con alto potencial para su integración con YAG:Ce en sistemas de iluminación de estado sólido. La combinación de ambos materiales permite obtener luz blanca de mayor calidad utilizando LEDs azules convencionales, lo que representa una alternativa viable para el desarrollo de dispositivos de luz blanca con aplicaciones potenciales en tecnología de iluminación avanzada.

**Palabras clave: europio, cordierita, combustión, LED, iluminación**

Abstract of the thesis presented by **Alexei Miridonov Pavlov** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Optics with orientation in Optoelectronics.

**Synthesis and Characterization of the Luminescent Material  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  and Its Application in Solid-State White Light-Emitting Devices**

Abstract approved by:

**Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores**  
Thesis codirector

**Dr. Heriberto Márquez Becerra**  
Thesis codirector

In this work, the synthesis, characterization, and application of the red-emitting phosphor  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  were carried out, with the aim of integrating it into a prototype of a white light-emitting device. For this purpose, the synthesized material was blended with the commercial phosphor YAG:Ce and applied onto a blue LED serving as the excitation source. The  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  was synthesized via solution combustion synthesis followed by a heat treatment under a reducing  $\text{N}_2/\text{H}_2$  atmosphere at temperatures ranging from 1300 °C to 1400 °C. The resulting crystalline phase was identified as  $\alpha$ -cordierite, confirmed by X-ray diffraction (XRD) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Additionally, the samples were characterized using various techniques to analyze their morphology and elemental composition. The photoluminescence properties of the material revealed two high-intensity emission bands: a broad emission in the blue region (465–488 nm) under UV excitation (365 nm), and a red emission band centered around 617 nm under blue light excitation (465 nm), matching the emission wavelength of standard blue LEDs. This latter feature is particularly relevant for its application in solid-state lighting devices. To evaluate its performance, a prototype of a white light-emitting lamp was fabricated using a blue LED coated with a mixture of YAG:Ce and  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ . Spectral analysis of the device demonstrated a substantial improvement in the color rendering index (CRI), which increased from 48.8 and 73.0—values corresponding to the system using only YAG:Ce—to 82.2 upon incorporating  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\alpha$ -cordierite. The results obtained in this study confirm that  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\alpha$ -cordierite synthesized via the proposed method exhibits outstanding spectral properties, positioning it as a highly promising material for integration with YAG:Ce in solid-state lighting systems. The combination of both materials enables the production of higher-quality white light using conventional blue LEDs, representing a viable alternative for the development of white-light-emitting devices with potential applications in advanced lighting technology.

**Keywords:** europium, cordierite, combustion synthesis, LED, lighting

## Dedicatoria

*A mi hijo Nikolai,*

*quien ha sido, desde el día en que nació, la mayor fuerza y motivación en mi vida. Su existencia ha dado sentido a cada uno de mis esfuerzos y ha sido mi impulso constante incluso en los momentos más difíciles.*

*A mis padres, Anna y Serguei,*

*por su amor incondicional y por estar siempre presentes, brindándome apoyo, sabiduría y confianza sin pausa ni medida a lo largo de este camino.*

*A Gabriela, madre de mi hijo,*

*quien, a pesar de las circunstancias, me ha apoyado durante esta etapa, contribuyendo con generosidad y compromiso a que este logro fuera posible.*

*A mis verdaderos amigos,*

*por estar ahí, por sus palabras, su alegría, su fe en mí —incluso cuando yo mismo dudaba—. Gracias por recordarme quién soy y por no dejarme rendir.*

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE), y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM, por darme la oportunidad de cursar el Doctorado en Óptica y por permitirme utilizar sus instalaciones para la realización del presente trabajo de investigación.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo económico recibido a lo largo de los cuatro años de doctorado y al proyecto DGAPA-UNAM No. IN-113823, por el financiamiento otorgado para llevar a cabo esta investigación.

A mis codirectores de tesis, Dr. Gustavo Hirata y Dr. Heriberto Márquez, por haberme formado como investigador en el campo de óptica y los materiales luminiscentes. Agradezco profundamente su tiempo, paciencia, consejos, empatía y constante disposición para guiarme en cada etapa de este trabajo.

A los integrantes de mi comité de tesis, Dr. Eugenio Méndez, Dr. Miguel Ángel Alonso y Dr. David Cervantes, por sus valiosas observaciones, preguntas y sugerencias durante cada evaluación, las cuales me ayudaron a reflexionar y mejorar sustancialmente este proyecto.

Al Dr. Wencel de la Cruz (CNyN), por su apoyo en la obtención de las mediciones XPS.

A la Dra. Gabriela Guzmán y al Dr. Alejandro Fajardo (CICESE), así como al Sr. Jaime Mendoza y al Ing. Israel Gradilla Martínez (CNyN), por el apoyo técnico en la obtención de micrografías mediante microscopía electrónica de transmisión y de barrido.

A la M.C. Eloísa Aparicio (CNyN) y a la Dra. Eunice Vargas (UABC), por su valiosa colaboración en la obtención de los patrones de difracción de rayos X.

# Tabla de contenido

	Página
Resumen en español .....	ii
Resumen en inglés .....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos .....	v
Lista de figuras .....	viii
Lista de tablas .....	xii
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1. Iluminación de estado sólido .....	1
1.2. Parámetros de fuentes de luz blanca .....	4
1.2.1. Índice de rendimiento cromático (CRI) .....	4
1.2.2. Temperatura correlacionada de color (CCT) .....	5
1.2.3. Coordenadas de cromaticidad CIE .....	5
1.2.4. Eficacia luminosa .....	6
1.3. Antecedentes .....	7
1.3.1. Métodos de generación de luz blanca en dispositivos LED .....	7
1.3.2. Materiales luminiscentes a base de Eu como ion dopante .....	10
1.3.3. Cordierita $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ como red anfitriona para iones de Eu .....	13
1.3.4. Síntesis de $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ mediante combustión de solución y tratamiento térmico .....	14
1.4. Hipótesis .....	17
1.5. Objetivos .....	17
1.5.1. Objetivo general .....	17
1.5.2. Objetivos específicos .....	17
1.6. Estructura de la tesis .....	18
	19

<b>Capítulo 2. Metodología</b> .....	
2.1. Síntesis de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ .....	19
2.2. Fabricación de dispositivo de luz blanca a base de LED azul y mezcla de ML .....	21
2.3. Técnicas de caracterización .....	24
2.3.1. Difracción de Rayos X (XRD) .....	24
2.3.2. Refinamiento Rietveld .....	25
2.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	26
2.3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	29
2.3.5. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS/EDX) .....	31
2.3.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	33
2.3.7. Fotoluminiscencia (PL) .....	34
2.3.8. Eficiencia Cuántica .....	37
2.3.9. Espectroscopía de emisión con esfera integradora .....	39
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión</b> .....	42
3.1. Análisis estructural y morfológico de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ .....	42
3.1.1. Estructura cristalina .....	42
3.1.2. Morfología .....	46
3.2. Análisis elemental de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ .....	52
3.3. Propiedades fotoluminiscentes de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ .....	56
3.4. Eficiencia cuántica de muestra de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ .....	64
3.5. Selección y caracterización de LED azul para excitación de mezcla de MLs .....	65
3.6. Caracterización espectral del dispositivo de luz blanca .....	68
<b>Capítulo 4. Conclusiones</b> .....	73
<b>Literatura citada</b> .....	75

## Lista de figuras

	Página
1. (a) Producción de iluminación (TIm·h) anual (Fouquet y Pearson, 2006) y (b) Precio de la iluminación y consumo (Im·h) anual per cápita, ambas para Reino Unido (Weisbuch, 2018).....	1
2. Costo de LEDs de luz blanca cálida (3000K, CRI=80) y fría (5700K, CRI=70) de alta y media potencia (DOE, 2020) .....	2
3. (a) Espectros de emisión de un LED azul y un LD azul. (Ma y Luo 2020) y (b) Espectro de un LED blanco típico compuesto por LED azul y ML amarillo y espectro de un foco fluorescente y foco incandescente (Tosini et al., 2016) .....	3
4. (a) Paleta de colores utilizada para determinar el CRI (el encuadre rojo indica los colores que se utilizan para el cálculo básico de CRI conforme el estándar de CIE) (VanGaa Lighting); (b) comparativa entre objetos iluminados con una luz blanca con CRI bajo y una luz blanca con CRI alto (Galicia, 2019).....	5
5. Representación gráfica de luz blanca de diferente CCT (DiodeLed).....	6
6. Representación del color de la luz de un LED blanco utilizando coordenadas x,y en el espacio de CIE.....	6
7. Espectro de excitación y emisión del $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (Setlur, 2009).....	8
8. (a) Eficacias luminosas de PC-LEDs y CM-LEDs a través del tiempo. (b) Eficiencia de conversión de LEDs de colores. Los datos experimentales fueron medidos a 25°C y una densidad de corriente de 35 A/cm <sup>2</sup> . Las curvas son regresiones logísticas utilizando varias suposiciones para el desempeño futuro e información experimental histórica (Pattison et al., 2018; DOE, 2020).....	9
9. Espectro simulado de potencia óptica de un CM-LED blanco (abajo), un PC-LED (en medio) (espectro de cuerpo negro a 3000K sobrepuesto en ambas gráficas) y respuesta espectral fotópica del ojo (arriba). Ambos espectros correspondientes a los LEDs fueron simulados para obtener máxima eficacia de radiación (LER) para CCT de 3000K y CRI Ra=80 (Pattison et al., 2018) .....	9
10. Diagrama de niveles 4f de tierras raras (Darapaneni, 2020) .....	10
11. Diagrama de niveles de energía de 5d y emisión en tierras raras como $Eu^{2+}$ afectados por enlaces (efecto nefelauxético) y partición de dichos niveles de energía por efecto de campo cristalino dependiendo del entorno.....	11
12. (a) Diagrama del sistema ternario de fases MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (Hu et al., 2021); estructura cristalina de: (b) $\alpha$ -cordierita y (c) $\beta$ -cordierita (Mindat.org, 2025) .....	13
13. Proceso general de síntesis de muestras de polvos y pastillas luminiscentes de $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$ .....	19
14. Rutas de síntesis para las muestras A-H de polvos y pastillas luminiscentes.....	20

15. (a) LEDs azules montados en tarjetas de circuito impreso (PCB), (b) base de aluminio con un PCB con LED azul y (c) base de aluminio acoplada en la parte inferior de la esfera integradora.....	21
16. (a) Diseño de placa de plástico para aplicación de mezcla de ML, (b) sección longitudinal del dispositivo de luz blanca, (c) placa de plástico fabricada por impresión en 3D y colocada sobre el PCB con LED azul y (d) las cuatro placas de plástico de diferentes espesores con valores nominales del espesor de ML ( $t_{ML}$ ).....	22
17. Esquema de la difracción de rayos X en una red cristalina conforme la Ley de Bragg. Modificada de (Encyclopedia Britannica, 2024).....	23
18. Componentes principales de un microscopio SEM. Modificado de (Inkson, 2016) .....	26
19. Esquema de interacción del haz de electrones con una muestra: (a) delgada y (b) gruesa. Modificado de (Inkson, 2016).....	27
20. Componentes principales de un microscopio TEM. Modificado de (Inkson, 2016) .....	29
21. Análisis EDX para mapear elementos químicos – (a) Energías de enlace electrónico del nitrógeno y energías de rayos X $K\alpha$ . (b) El haz de electrones incidente ioniza los átomos al expulsar electrones de valencia. Cuando la ionización ocurre en las capas electrónicas internas, un electrón de un orbital de mayor energía llena la vacante creada. La radiación electromagnética emitida es aproximadamente igual al excedente de las energías de enlace electrónico y se clasifica como un rayo X. (c) Un detector recoge los rayos X en la cámara de vacío. (d) El espectro de rayos X proporciona una huella elemental semicuantitativa. (e) Los conteos de cada elemento se mapean espacialmente para revelar la composición elemental. Modificado de (Pirozzi, 2022).....	31
22. Mecanismo de fotoemisión utilizado por la técnica XPS.....	32
23. (a) Espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi F-7000 y (b) portamuestras utilizado para sujeción de muestras de polvos y pastillas luminiscentes.....	34
24. Componentes del espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi F-7000 (Rojas, 2024) .....	35
25. (a) Configuraciones para la medición de espectros para la eficiencia cuántica y (b) ejemplo de los dos espectros necesarios para la obtención de la eficiencia cuántica: espectro que comprende únicamente la luz de excitación (línea azul punteada) y el espectro de la luz de excitación combinada con la luminiscencia de la muestra (línea roja) (Hitachi High-Tech, 2023). 37	
26. Diagrama del arreglo experimental para caracterización de LEDs azules y dispositivo de luz blanca.....	39
27. (a) Espectro calculado de un cuerpo negro a 2960K y (b) responsividad del arreglo experimental con esfera integradora para la caracterización de LEDs azules para diferentes valores de Z del atenuador de espacio libre.....	40
28. Difractogramas de las muestras de polvos y pastillas luminiscentes.....	42
29. Resultados del refinamiento Rietveld para muestra A considerando la presencia de las posibles fases cristalinas: (a) $\alpha$ -cordierita y (b) $\alpha$ -cordierita, $\beta$ -cordierita, cristobalita y espinela.....	43

30. Micrografías STEM de la muestra A: (a) vista general de los planos atómicos detectados en una de las partículas de la muestra, (b) vista detallada mostrando las distancias entre planos atómicos detectados, (c) análisis FFT de la Figura 29a, y (d) captura de pantalla del software Jmol que muestra la estructura cristalina de la $\alpha$ -cordierita con anotaciones, ambas indicando las distancias interplanares entre los canales de oxígeno observados a lo largo de la dirección $\langle 201 \rangle$ .....	44
31. Micrografías TEM de polvos de muestra A calcinada a 1300°C por 1 hora (a,b,c) y muestra D calcinada a 1400°C por 2 horas (d,e,f).....	45
32. Micrografías SEM (a,b,c) y TEM (d,e) de las partículas de polvo de la muestra D calcinada.....	46
33. Micrografías SEM de muestras sintetizadas por SCS sin calcinar: (a,b) polvo sin moler y (c,d) polvo molido.....	47
34. Micrografías SEM generales de muestras calcinadas a 1350°C por 2 horas en forma de: (a) polvo sin moler – muestra E y (b) polvo molido – muestra G.....	48
35. Micrografías SEM de las zonas policristalinas de las muestras calcinadas a 1350°C por 2 horas en forma de: (a,b) polvo sin moler – muestra E y (c,d) de polvo molido – muestra G.....	49
36. Micrografías SEM generales de la superficie de las muestras calcinadas a 1350°C por 2 horas en forma de pastilla: (a,b) de polvo sin moler – muestra F y (c,d) de polvo molido – muestra H..	50
37. Micrografías SEM de las zonas policristalinas de las muestras calcinadas a 1350°C por 2 horas en forma de pastilla: (a,b) de polvo sin moler – muestra F y (c,d) de polvo molido – muestra H..	51
38. Análisis XPS de la muestra A: (a) espectro XPS general con un recuadro que muestra la banda refinada de Mg, (b) espectro XPS refinado de la región de energía de enlace correspondiente a los elementos Mg, Al y Si, y (c) bandas de energía de enlace de Eu detectadas (trazo negro) y su correspondiente ajuste gaussiano (trazo rojo).....	52
39. Análisis EDX de tres regiones de la muestra A, mostrando micrografías STEM (a,c,e) y los gráficos correspondientes de la cuantificación elemental por EDX (b,d,f) a lo largo de las líneas amarillas.....	53
40. (a) Imagen SEM de la región analizada por EDX de la muestra F, (b) imagen de superposición de todos los elementos detectados; y mapeo para cada elemento: Mg (c), Al (d), Si (e), O (f) y Eu (g).....	54
41. Espectro EDX del área analizada de la muestra F.....	54
42. Espectros de excitación ( $\lambda_{em} = 465 \text{ nm}$ ) y de emisión para $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ de las muestras A, B y C.....	56
43. Espectros de excitación ( $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$ ) y de emisión para $\lambda_{ex} = 465 \text{ nm}$ de las muestras A, B y C.....	57
44. Espectros de emisión para $\lambda_{ex} = 365, 465 \text{ nm}$ de las muestras A, B y C.....	57
45. Espectro de emisión de la muestra A para diferentes longitudes de onda de excitación.....	58

46. Espectros de excitación ( $\lambda_{em} = 465$ nm) y de emisión para $\lambda_{ex} = 365$ nm de las muestras D, E, F, G y H.....	59
47. Espectros de excitación ( $\lambda_{em} = 617$ nm) y de emisión para $\lambda_{ex} = 465$ nm de las muestras D, E, F, G y H.....	60
48. Espectros de emisión para $\lambda_{ex} = 365, 465$ nm de las muestras D, E, F, G y H.....	61
49. Esquema del mecanismo de transferencia de energía en muestras en forma de polvo y pastilla. En el caso del polvo, las partículas presentan una mayor cantidad de espacios de aire entre ellas, lo que provoca un mayor esparcimiento de la luz de excitación incidente en la superficie de la muestra, reflejándola de regreso. Este fenómeno reduce la eficiencia de absorción de la energía de excitación y, en consecuencia, afecta negativamente el mecanismo de transferencia de energía. En contraste, en las muestras en forma de pastilla, la compactación y un mejor sinterizado reducen significativamente los espacios de aire entre partículas, lo que disminuye el esparcimiento de la luz permitiendo que se propague una mayor distancia al interior de la muestra. Esto incrementa la absorción de la energía de excitación dando lugar a una transferencia de energía más eficiente .....	62
50. Mediciones espectrales necesarias para el cálculo de la eficiencia cuántica: (a) para la muestra D y (b) para el YAG:Ce comercial.....	63
51. Espectros de emisión correspondientes a distintas corrientes de operación para cada LED: (a) LED 1 - Q65113A1049, (b) LED 2 - L1CU-RYL1000000000, (c) LED 3 - L128-RYL1003500000 y (d) LED 4 - L135-U450003500000.....	65
52. Variación de la longitud de onda pico en función de la corriente de operación para cada LED.....	66
53. Espectros normalizados de excitación y emisión de materiales luminiscentes YAG:Ce y $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$ (muestra D), junto con el espectro de emisión del LED 1 .....	66
54. Espectros normalizados de: (a) LED azul y dispositivo con únicamente YAG:Ce (1,2); dispositivo de luz blanca con mezcla de $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$ y YAG:Ce con relación de: (b) 98:2 para espesores de 0.4 (3), 0.8 (4) y 1.2 (5) mm, (c) 99:1 para espesores de 0.4 (6), 0.8 (7) y 1.2 (8) mm, (d) 99.25:0.75 para espesores de 0.4 (9), 0.8 (10), 1.2 (11) y 1.6 (12) mm y (e) 99.5:0.5 para espesores de 0.4 (13), 0.8 (14), 1.2 (15) y 1.6 (16) mm.....	69
55. Coordenadas de cromaticidad en el espacio CIE 1931 para el LED azul y cada muestra de dispositivo.....	70
56. Fotografías de una paleta de colores iluminada por el prototipo de dispositivo de luz blanca utilizando: (a) YAG:Ce únicamente (muestra 1 con CRI = 73.0) y (b) la combinación de $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$ y YAG:Ce (muestra 16 con CRI = 81.7).....	70

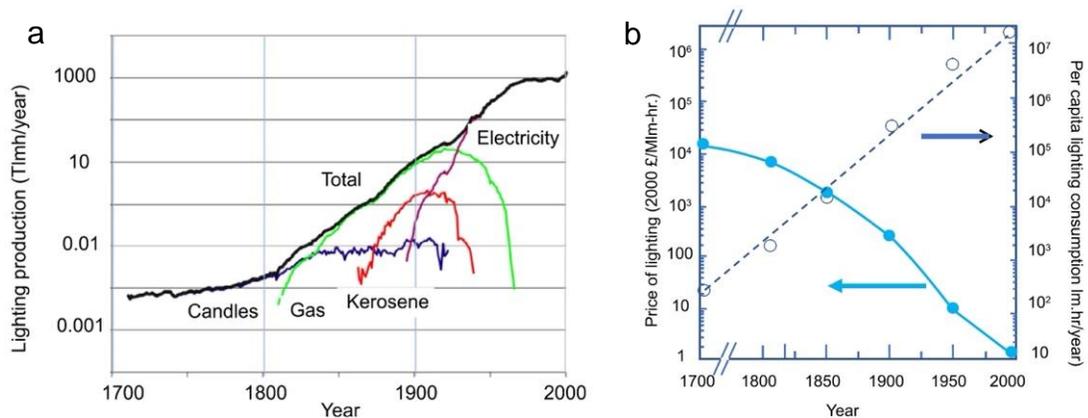
## Lista de tablas

	Página
1. Comparativa de métodos de síntesis de las investigaciones previas de cordierita dopada con Eu como material luminiscente.....	15
2. Porcentajes en peso de los precursores utilizados para la síntesis de las muestras reportadas.....	19
3. Valores de los espesores de las placas de plástico y espesores resultantes entre la superficie superior del LED y la placa (espesor de mezcla de ML).....	22
4. Valores obtenidos por el software del espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi F-7000 para el cálculo de la eficiencia cuántica de la muestra D y YAG:Ce comercial.....	64
5. Criterios considerados para la selección de LEDs azules como fuentes de excitación de ML.....	64
6. Características de los LEDs seleccionados conforme a las especificaciones técnicas de los fabricantes.....	65
7. Características de cada muestra utilizada y del dispositivo de luz blanca resultante. En la relación de los materiales luminiscentes (MLs), utilizados para las mezclas, el primer valor corresponde a la fracción de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ y el segundo al YAG:Ce. Por ejemplo, “99:1” significa 99% de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ y 1% de YAG:Ce.....	68

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Iluminación de estado sólido

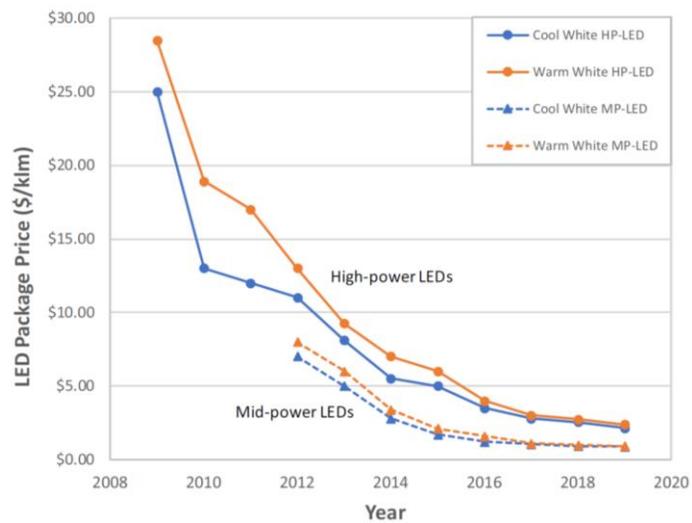
Desde sus inicios el uso de la luz artificial eléctrica ha incrementado de manera exponencial (Figura 1) (Weisbuch, 2018). Esto ha traído consigo un aumento en la producción y consumo de energía eléctrica para este fin sumándose al impactante incremento de consumo energético en otros rubros. En muchos países la generación de energía eléctrica aún se basa en la quema de combustibles fósiles produciendo enormes cantidades de CO<sub>2</sub>. Aproximadamente, cerca del 80% de la energía eléctrica global se genera mediante plantas termoeléctricas (usando combustibles fósiles y energía nuclear) (*International Energy Agency, 2017*). La búsqueda de fuentes de luz eléctrica que ahorren energía y sean ecológicas, ofreciendo una luz de alta calidad, es el objetivo persistente de la comunidad científica y tecnológica. Por esta razón, es crucial desarrollar sistemas de iluminación altamente eficientes y reducir la huella de carbono asociada a la producción de luz artificial.



**Figura 1.** (a) Producción de iluminación (Tlm·h) anual (Fouquet y Pearson, 2006) y (b) Precio de la iluminación y consumo (lm·h) anual per cápita, ambas para Reino Unido (Weisbuch, 2018).

Para mitigar el alto consumo energético asociado a la iluminación, se han desarrollado diferentes tecnologías, entre ellas, la que ha prevalecido en los últimos años, ha sido la iluminación de estado sólido, comprendiendo principalmente la tecnología LED (*Light Emitting Diode*) y sistemas basados en diodos láser o LDs (*Laser Diode*). Las múltiples ventajas de los LEDs como la eficiencia, durabilidad, flexibilidad de diseño y facilidad de control, los han hecho sumamente atractivos en la mayoría de las aplicaciones. Además, los rápidos avances tecnológicos y la disminución de precios de los LEDs (Pattison et al., 2019) (Figura 2) han

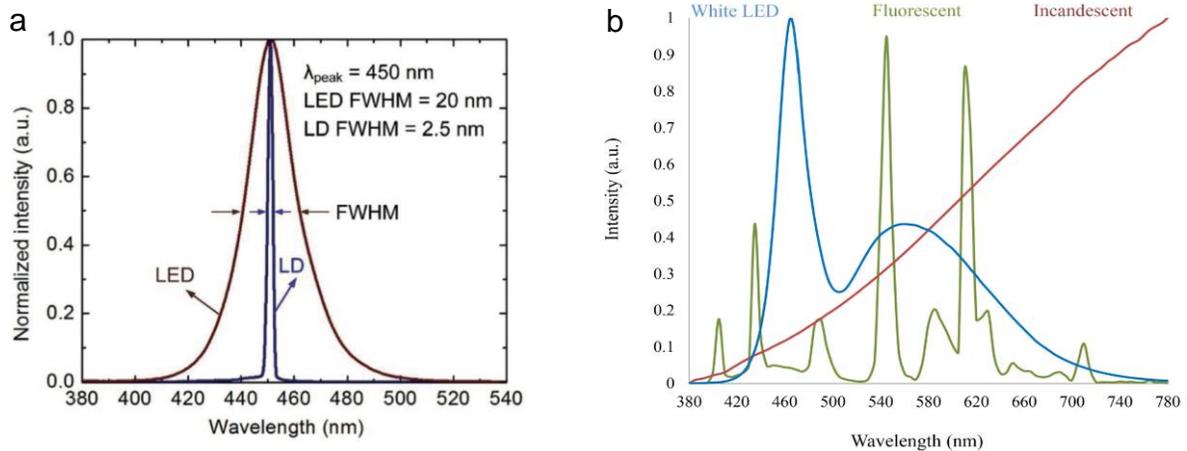
facilitado su avance en el mercado. Por ejemplo, del año 2016 al 2018 la penetración del mercado por productos LED ha incrementado casi el doble (DOE, 2020). Cabe mencionar que, al ser una tecnología energéticamente eficiente, los LEDs facilitan la explotación de las energías renovables haciendo más factible el uso de sistemas fotovoltaicos o eólicos para una mayor reducción de huella de carbono. Por otro lado, recientemente se han llevado a cabo importantes avances tecnológicos en la generación de luz blanca mediante LDs (Ma y Luo, 2020). La ventaja principal de estos sistemas es la capacidad de obtener niveles de luminancia considerablemente mayores que los de los LEDs, permitiendo colimar y direccionar la luz de manera más eficiente (Lee et al., 2023, 2024). Sin embargo, debido a su alto costo de fabricación, el uso de LDs para lámparas aún está limitado a aplicaciones muy específicas como faros automotrices (Chang et al., 2019; Fang et al., 2020; Yang y Zhou, 2023), proyectores (Chen et al., 2024) y lámparas de mano (Chen et al., 2023). A pesar de este inconveniente, los LDs cuentan con un gran potencial para su uso en sistemas de iluminación general para interiores y exteriores.



**Figura 2.** Costo de LEDs de luz blanca cálida (3000K, CRI=80) y fría (5700K, CRI=70) de alta y media potencia (DOE, 2020).

El desarrollo de nuevas tecnologías para la generación de luz artificial y el rápido crecimiento en el uso de esta ha obligado investigar sus efectos en el ser humano y el medio ambiente para implementar mejores prácticas para su uso, enfocándose principalmente en el ritmo circadiano, un proceso biológico crítico de los organismos que responde a la luz y a la oscuridad (*National Institute of General Medical Sciences, 2020; Vitaterna et al., 2001*). Muchos de los estudios han sido motivados por la introducción de LEDs de luz blanca de los cuales la mayoría emite una componente azul muy fuerte, pero carece en intensidad de componente roja debido a su principio de funcionamiento. Estos emplean un LED azul de nitruro de galio-indio en conjunto con una capa delgada de material luminiscente (ML) que absorbe parte de la energía de

la luz azul y la convierte en luz amarilla con un espectro relativamente amplio. El ML no absorbe el total de la energía de la luz azul y una porción considerable de esta energía se emite al exterior del dispositivo y junto con la luz amarilla se genera luz blanca (Bachmann et al., 2009). El principio de funcionamiento de los sistemas de luz blanca basados en LDs es similar al de los LEDs, ya que se utiliza un diodo láser azul cuyo haz se hace incidir sobre una mezcla de MLs para producir luz blanca. Los espectros de emisión tanto del LED azul como de un LD azul generalmente tienen el máximo en 450-465 nm, sin embargo, el LD tiene un espectro mucho más angosto. La Figura 3<sup>a</sup> muestra los espectros de emisión de un LED y un LD azul y la Figura 3<sup>b</sup> muestra el espectro de un LED blanco típico comparado con fuentes de luz tradicionales.



**Figura 3.** (a) Espectros de emisión de un LED azul y un LD azul. (Ma y Luo 2020) y (b) Espectro de un LED blanco típico compuesto por LED azul y ML amarillo y espectro de un foco fluorescente y foco incandescente (Tosini et al., 2016).

Aquí cabe mencionar que múltiples investigaciones (Cajochen et al., 2005, 2006; Sletten et al., 2009; Gooley et al., 2010; Brainard et al., 2015; Souman et al., 2018) han reportado que la luz azul tiende a reducir más la somnolencia e incrementar el estado de alerta en comparación con luz de mayor longitud de onda, lo cual puede ser útil durante el día, pero no en la noche. Asimismo, ciertos estudios (Higuchi et al., 2016; Lee et al., 2018; Nagare et al. 2019) indican que la luz con altas temperaturas de color (CCT, por sus siglas en inglés, *correlated color temperature*) o luz fría tiene un mayor efecto en el ritmo circadiano que la luz de CCT baja o cálida. Esto principalmente debido a la melanopsina, un fotopigmento del ojo cuya sensibilidad máxima se encuentra en el rango del azul y que juega un papel importante en el ritmo circadiano (Provencio et al., 2000). Por último, algunos estudios sugieren que la luz azul inclusive provoca mayor daño ocular en comparación con luz de longitudes de onda largas (Kuse et al., 2014; Chu et al., 2006), como también la muerte de células retinales puede aumentar a mayor CCT (Jin et al., 2021). Por esta razón, surge la necesidad de desarrollar dispositivos de iluminación de menor impacto biológico y con un espectro específicamente diseñado en base a su aplicación sin sacrificar la eficiencia energética (Brown

et al., 2020). Uno de los ejemplos es la iluminación residencial y arquitectónica, donde el espectro requiere de mayor intensidad en la región del color rojo. Aquí es donde los ML juegan un papel muy importante ya que deben ser capaces de convertir de manera eficiente la luz azul en una luz de mayor longitud de onda y al mismo tiempo contar con la robustez suficiente para no comprometer la durabilidad de los sistemas de iluminación.

## 1.2 Parámetros de fuentes de luz blanca

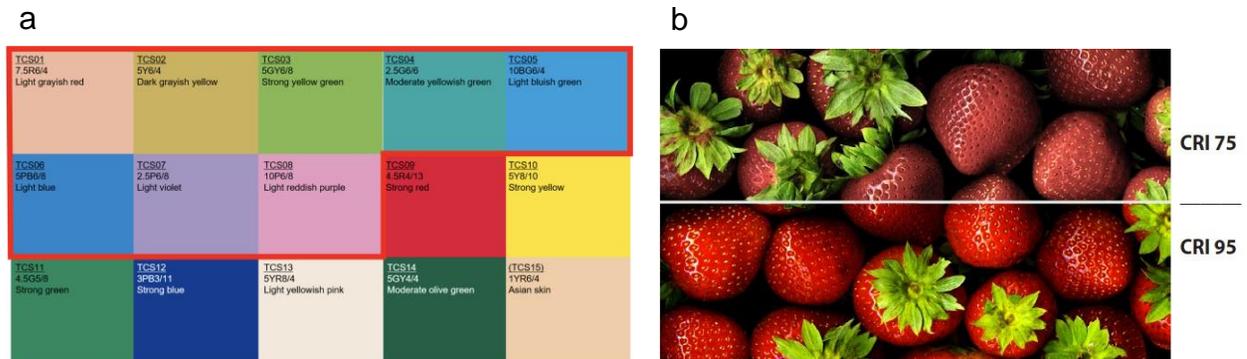
La “calidad” de la luz blanca producida por una fuente luminosa se define por parámetros específicos que son medibles y cuantificables. Dentro de estos parámetros, los más importantes son:

- Índice de rendimiento cromático (CRI, por sus siglas en inglés, *color rendering index*)
- Temperatura correlacionada de color (CCT, por sus siglas en inglés, *correlated color temperature*)
- Coordenadas de cromaticidad CIE
- Eficacia luminosa.

### 1.2.1 Índice de rendimiento cromático (CRI)

El CRI determina la fiabilidad de reproducción de colores por una fuente de luz. Para que una fuente de luz tenga un CRI alto debe generar un espectro con todas las longitudes de onda del rango visible. El CRI ideal tiene un valor de  $R_a = 100$  y tradicionalmente se determina conforme el método de CIE (*International Commission on Illumination*, 1995) utilizando una paleta especial de 15 colores iluminada por la fuente de luz en cuestión (Figura 6a). A pesar de que la mayoría de los LEDs tienen un CRI “aceptable” (70 – 80), resultan muy deficientes en la reproducción del color rojo saturado, el noveno color ( $R_9$ ) de la paleta y que no se incluye en el cálculo básico del CRI general ( $R_a$ ) conforme el estándar de CIE. Esta deficiencia se debe a que los LEDs blancos típicos, que utilizan un ML amarillo, carecen de suficiente intensidad en el rango espectral correspondiente al rojo (620 – 750 nm) (Luo et al., 2017; Wang et al., 2024). Asimismo, dentro de los siete índices, del  $R_9$  al  $R_{15}$ , no incluidos en el cálculo del  $R_a$ , están los que se asemejan a los colores de la piel ( $R_{13}$  y  $R_{15}$ ). Sin embargo, la buena reproducción de estos colores es crítica en aplicaciones como cine y video, medicina, iluminación de obras de arte, en imprentas e industria textil. Actualmente, el CRI de la mayoría de los LEDs con CCT >4000 K es de 80, mientras que el CRI de los LEDs con CCT de 2700 K a

3000 K es de 90. Es importante reiterar que para la especificación del CRI general no siempre se toma en cuenta la reproducción de los 15 colores de la paleta, ya que el estándar de CIE exige solamente el análisis de los primeros ocho colores. Lo mismo aplica para las fuentes de luz a base de LDs azules. La figura 4b muestra una comparativa entre objetos iluminados con una luz blanca con CRI bajo (75) y una luz blanca con CRI alto (95).



**Figura 4.** (a) Paleta de colores utilizada para determinar el CRI (el encuadre rojo indica los colores que se utilizan para el cálculo básico de CRI conforme el estándar de CIE) (VanGaa Lighting); (b) comparativa entre objetos iluminados con una luz blanca con CRI bajo y una luz blanca con CRI alto (Galicia, 2019).

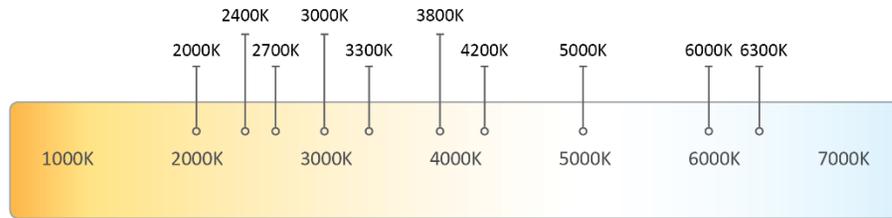
### 1.2.2 Temperatura correlacionada de color (CCT)

La temperatura correlacionada de color (CCT) de una fuente de luz, es la temperatura absoluta a la que debe calentarse un cuerpo negro para obtener el color más semejante al de la fuente de luz en cuestión y se expresa en grados Kelvin. A mayor CCT, se tiene una luz más fría o azulosa, mientras que, a menor CCT, la luz es más cálida, pues tiende a tener un tono más amarillo o rojizo (IESNA, 2000). La Figura 5 muestra diferentes tonalidades de luz blanca que van desde 1000K hasta 7000K.

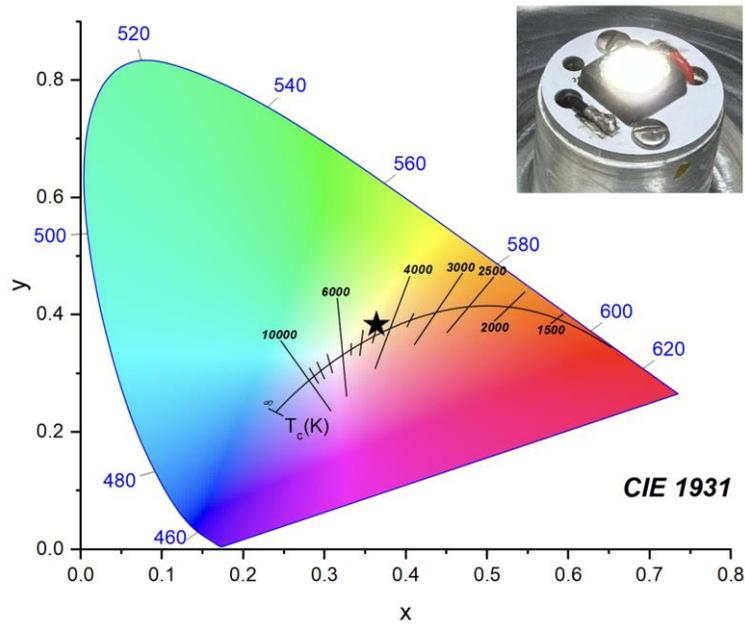
### 1.2.3 Coordenadas de cromaticidad CIE

Las coordenadas de cromaticidad CIE es una forma estandarizada de representar el color de la luz producida por una fuente luminosa mediante coordenadas  $xy$  en el espacio de color establecido por CIE (*Comission Internationale de l'Éclairage*) en 1931 (*International Commission on Illumination*, 2004). Esta representación es muy útil cuando es necesario comparar diferentes fuentes de luz en cuanto a su color, como también, determinar las diferencias de color que hay en una misma fuente de luz cuando esta se somete a diferentes condiciones de operación, como, por ejemplo, la temperatura o corriente eléctrica.

La Figura 6 muestra un LED blanco y sus respectivas coordenadas de cromaticidad junto con la CCT correspondiente.



**Figura 5.** Representación gráfica de luz blanca de diferente CCT (DiodeLed).



**Figura 6.** Representación del color de la luz de un LED blanco utilizando coordenadas  $x, y$  en el espacio de CIE.

#### 1.2.4 Eficacia luminosa

La eficacia luminosa es el parámetro que mide la relación entre la potencia eléctrica que consume una fuente de luz y la cantidad de luz visible que produce. Se expresa como el flujo luminoso en lúmenes (lm) producido por unidad de potencia consumida en Watts (W) y, por lo tanto, las unidades son lm/W. A pesar de que en los últimos años se han visto considerables mejoras de esta característica en los LEDs y lámparas de LDs, aún existe margen para incrementar la eficacia. Según el análisis de DOE (Pattison et al., 2019), para el año 2019 los LEDs de luz blanca fría y cálida, que implementan ML, ofrecían hasta 184 lm/W y 168

lm/W respectivamente, mientras que la eficacia máxima alcanzable en la práctica de este tipo de LED se estima en 250 lm/W. Hoy en día, algunas empresas líderes están ofreciendo LEDs con eficacias mayores a 200 lm/W (Nichia, 2021; Samsung, 2021). Alcanzar eficacias luminosas altas ha sido más difícil para los LEDs de luz blanca cálida a comparación con LEDs de luz blanca fría (Pattison et al., 2019). Esto se debe a ineficiencias que se originan al agregar ML rojos, verdes o amarillos al LED azul, pues esto genera mayores pérdidas de energía asociadas al desplazamiento de Stokes. Adicionalmente, una emisión ancha de MLs rojos puede causar un desbordamiento del espectro hacia el rojo lejano, rango en el cual el ojo humano es menos sensible. Asimismo, existe una relación inversa entre la eficacia luminosa y el CRI. Incrementar el CRI de 80 a 90 típicamente decrementa la eficacia luminosa máxima alcanzable en un 10% (Hung y Tsao, 2013). Los resultados en la práctica sugieren que esta disminución es inclusive mayor, entre 15 y 20%, debido a las ineficiencias de los ML rojos comúnmente utilizados.

Finalmente, el costo de ML en LEDs de luz blanca sigue representando un porcentaje considerable dentro del costo total de fabricación, entre 11% y 24% (Pattison et al., 2019).

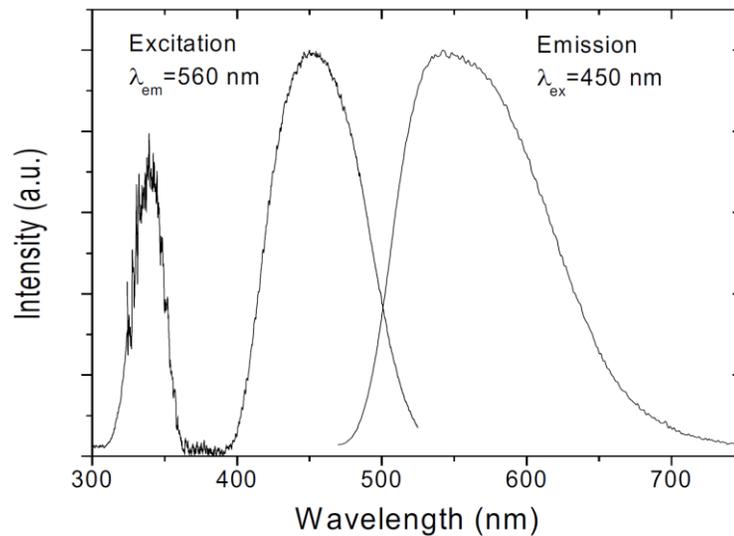
Como vimos, la CCT, el CRI, la eficacia luminosa y el costo de los LEDs blancos y dispositivos a base de LDs dependen fuertemente del ML. Asimismo, hay aplicaciones que requieren un CRI muy alto por lo que resulta necesario aumentar la intensidad de la emisión en rojo. Además, es importante desarrollar dispositivos de iluminación de menor impacto biológico. Por estas razones, consideramos de suma importancia el desarrollo de un ML robusto y capaz de producir luz roja de manera eficiente con capacidad de ser implementado tanto en dispositivos LED como en aquellos que utilizan un LD para lograr un CCT más bajo, reducir la componente azul y aumentar el CRI sin sacrificar drásticamente la eficacia luminosa. Por último, es importante sintetizar dicho ML mediante un proceso práctico para reducir el costo de fabricación de los dispositivos de iluminación.

## **1.3 Antecedentes**

### **1.3.1 Métodos de generación de luz blanca en dispositivos LED**

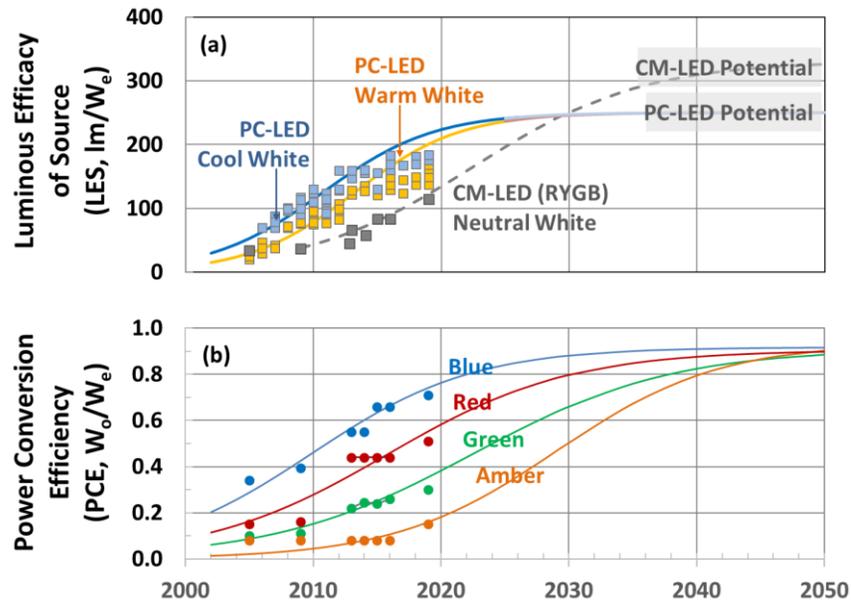
El invento del LED azul en 1994 dio origen al desarrollo de dispositivos LED de luz blanca. Los LEDs azules pueden ser utilizados en conjunto con diferentes MLs, permitiendo convertir la luz azul en longitudes de onda más largas y obtener de esta manera un espectro completo. El LED azul fue fabricado del material

semiconductor nitruro de galio e indio y aluminio (InGaN/AlGaIn), obteniendo una banda de emisión centrada en 450 nm con un ancho FWHM (*Full Size Half Maximum*) de 70 nm (Nakamura et al., 1994). El método más común para producir luz blanca utilizando un LED azul es cubriéndolo con el ML  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce). Parte de la luz azul producida por electroluminiscencia en el LED es absorbida por el YAG:Ce y convertida, mediante el efecto de fotoluminiscencia, en luz verde-amarilla con el máximo en 560 nm y una banda muy ancha (FWHM >100 nm). El espectro de excitación y emisión del YAG:Ce se muestra en la Figura 7 (Setlur, 2009). La combinación de la luz producida por el YAG:Ce y la luz azul del LED resulta en una luz blanca con CCT >4000 K y un CRI relativamente bajo (70 – 80).

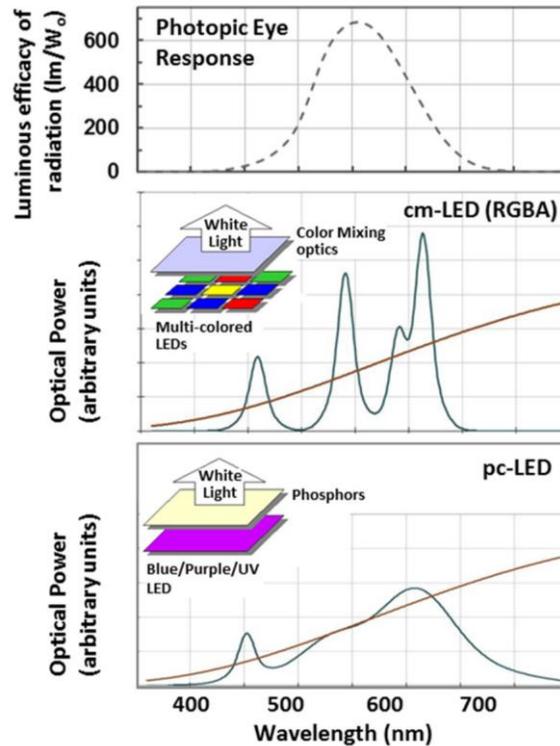


**Figura 7.** Espectro de excitación y emisión del  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (Setlur, 2009).

La conversión de emisión azul en luz de mayores longitudes de onda, por medio de ML, no es la única opción para generar la luz blanca. Otro método importante para fabricar dispositivos de luz blanca potencialmente eficientes es combinando LEDs de diferentes colores (ej. rojo, verde y azul). Aunque este método no será tema de esta tesis, vale la pena mencionar algunos de sus aspectos importantes. Conforme DOE (Pattison et al., 2019), la arquitectura basada en la mezcla de colores (CM, por sus siglas en inglés, *color mixing*) teóricamente podría ofrecer eficacias de hasta 330 lm/W. Sin embargo, actualmente la eficacia aproximada de los CM-LEDs es relativamente baja, 110 lm/W, debido principalmente a las ineficiencias de LEDs verdes y amarillos. Por otra parte, empleando el método de conversión con MLs o PC-LEDs (por sus siglas en inglés, *phosphor conversion LEDs*), la eficacia máxima alcanzable se estima en 250 lm/W (Figura 8).



**Figura 8.** (a) Eficacias luminosas de PC-LEDs y CM-LEDs a través del tiempo. (b) Eficiencia de conversión de LEDs de colores. Los datos experimentales fueron medidos a 25°C y una densidad de corriente de 35 A/cm<sup>2</sup>. Las curvas son regresiones logísticas utilizando varias suposiciones para el desempeño futuro e información experimental histórica (Pattison et al., 2018; DOE, 2020).



**Figura 9.** Espectro simulado de potencia óptica de un CM-LED blanco (abajo), un PC-LED (en medio) (espectro de cuerpo negro a 3000K sobrepuesto en ambas gráficas) y respuesta espectral fotópica del ojo (arriba). Ambos espectros correspondientes a los LEDs fueron simulados para obtener máxima eficacia de radiación (LER) para CCT de 3000K y CRI Ra=80 (Pattison et al., 2018).

Sin embargo, la arquitectura CM-LED tiene ciertas desventajas siendo, la más importante, la complejidad del sistema, ya que forzosamente requiere utilizar múltiples LEDs. Otra de las desventajas es la dificultad para obtener un espectro continuo ya que los LEDs de cada color tienen un ancho espectral bastante angosto. En la Figura 9 se puede observar que el espectro del CM-LED presenta dos valles pronunciados lo cual afectaría su CRI, mientras que un PC-LED ofrece un espectro más continuo. Asimismo, el control de luz en estos sistemas, por medio de elementos ópticos como lentes y reflectores, presenta ciertos retos, pues al tener múltiples fuentes de iluminación con diferentes características espectrales cada una, aunque estén confinadas en un área pequeña, el espectro final puede sufrir variaciones en función del ángulo de emisión causando que la iluminación de un área no sea homogénea en términos de color. Aunque es posible solucionar parcialmente estos inconvenientes implementando ópticas especiales (Cvetkovic et al., 2012; Lee et al., 2016; Muschaweck y Rehn 2019), esto agrega complejidad y costo. A pesar de las desventajas, la arquitectura CM puede resultar atractiva en ciertas aplicaciones, ya que ofrece la posibilidad de ajustar el espectro *in situ* mediante el control de la corriente de los LEDs de cada color.

### 1.3.2 Materiales luminiscentes a base de Eu como ion dopante

Un elemento clave en la elaboración de MLs son las tierras raras. El uso en la práctica de estos elementos inicia en 1891 con la patente de Auer von Welsbach de una camisa incandescente para producir luz artificial, hecha a base de óxido de torio y óxido de cerio. Este invento fue industrializado y fabricado en masa, estimando un total de 5 billones de camisas incandescentes producidas en el mundo hasta el año 1935 (Greinacher, 1981).

Dentro de los elementos de tierras raras existe un elemento de particular interés, el europio (Eu), que al emplearlo como dopante en una red cristalina se puede sintetizar un ML con capacidad de convertir longitudes de onda cortas, azul o NUV (del inglés, *near ultraviolet*), a longitudes de onda mayores, correspondientes al verde ( $\approx 525$  nm) o rojo ( $\approx 620$  nm). La Figura 10 muestra la división de los niveles de energía  $4f$  para diferentes tierras raras en su estado trivalente, incluyendo el europio, donde se pueden observar las transiciones mostradas con flechas de color. Cabe mencionar que, por ejemplo, la emisión  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  del  $\text{Eu}^{3+}$  ocurre en 611 nm en la red anfitriona  $\text{Na}_3\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_3\text{O}_9$  (Zhou et al., 2018) mientras que en  $\text{NaYF}_4$  ocurre en 617 nm (Vaithyanathan et al., 2018) lo cual se debe a pequeñas diferencias en el campo del cristal de las redes anfitrionas. Por lo tanto, el campo cristalino que experimenta el ion de Eu dentro de una red anfitriona influye directamente en su longitud de onda de emisión. Como ejemplo, la Figura 11 muestra como el campo cristalino afecta los niveles de energía del ion de  $\text{Eu}^{2+}$  en una red cúbica.

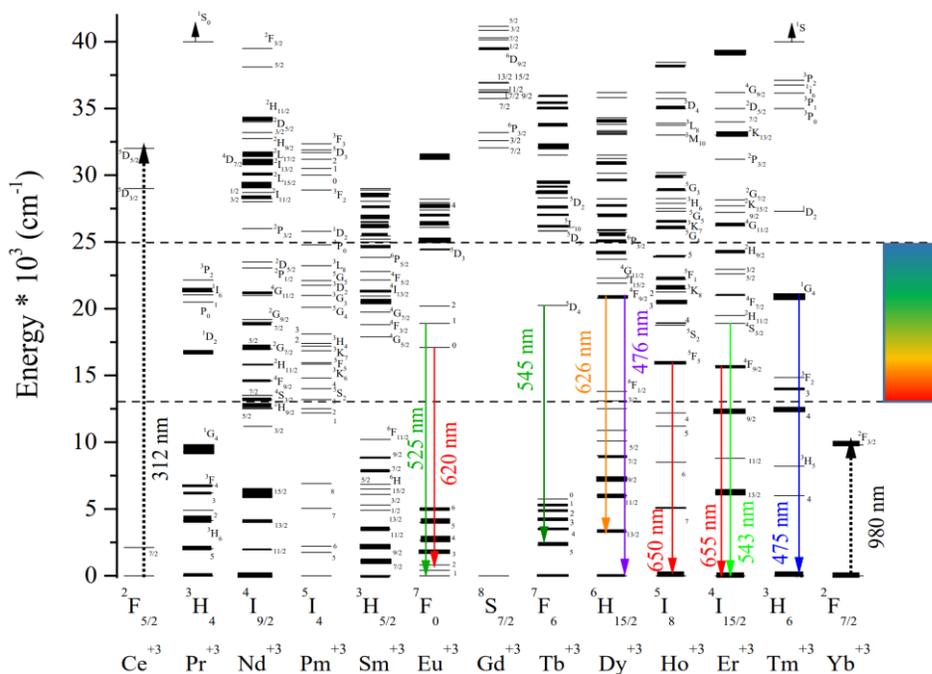


Figura 10. Diagrama de niveles 4f de tierras raras (Darapaneni, 2020).

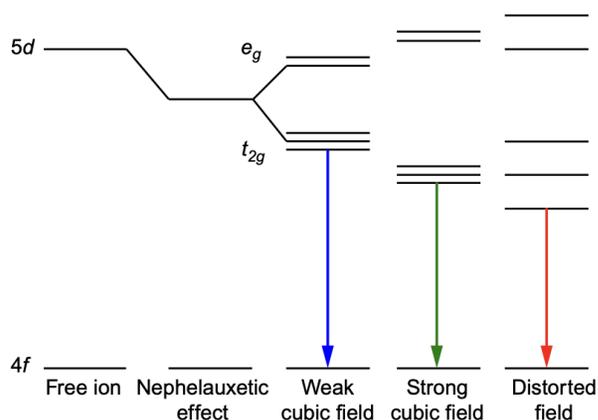


Figura 11. Diagrama de niveles de energía de 5d y emisión en tierras raras como  $\text{Eu}^{2+}$  afectados por enlaces (efecto nefelauxético) y partición de dichos niveles de energía por efecto de campo cristalino dependiendo del entorno (Sato et al., 2016).

El europio fue aislado e identificado como tierra rara en 1901 por el químico francés Eugène-Anatole Demarçay y recibió su nombre por el continente europeo (Poelman y Smet, 2011). En los años 1960s el europio se utilizó como dopante para desarrollar un ML rojo a base de ortovanadato de itrio ( $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ) (Levine y Palilla, 1964) el cual fue empleado con éxito en la industria de las televisiones CRT. A mediados de los 1970s fueron desarrollados y comercializados los tubos fluorescentes de luz blanca a base de tres ML, dos de ellos dopados con europio:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (rojo) y  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (azul) (Stevens, 1976). El

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  presenta un pico dominante en 611 nm que corresponde a la transición eléctrica dipolar  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  que ocurre al absorber la emisión de 254 nm producida por la descarga en el vapor de mercurio dentro del tubo, aunque el máximo de emisión en 611 nm se alcanza con excitación alrededor de 230 nm (Srivastava y Sommerer, 1998). Los tubos a base de estos ML fueron mundialmente utilizados para iluminación general durante muchos años. Asimismo, los ML fabricados con europio como dopante también se utilizaron en lámparas fluorescentes compactas (CFL, por sus siglas en inglés, *compact fluorescent light*) (Cavallaro et al., 2010) que tuvieron un gran éxito en la iluminación interior.

Posteriormente, con el desarrollo del LED azul, se empezó a implementar el YAG:Ce para obtener luz blanca. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, el uso del YAG:Ce como único ML causa que el CRI resultante sea bajo, principalmente por la deficiencia espectral en el rango del rojo. En aquel entonces, la mayoría de los ML existentes a base de  $\text{Eu}^{3+}$  que producían luz roja, como el óxido  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , no podían ser utilizados en conjunto con LEDs azules puesto que no se excitaban de manera eficiente con luz azul. Unos cuantos materiales desarrollados, los sulfuros  $\text{CaS}:\text{Eu}$  y  $\text{SrS}:\text{Eu}$  (Yamashita et al., 1995), cuentan con un espectro de excitación que coincide bastante bien con el espectro de los LEDs azules, sin embargo, estos presentan dos desventajas que los hacen poco prácticos para su uso en LEDs blancos. Primeramente, son susceptibles a la temperatura de operación (Xia et al., 2010) por lo que no resulta muy viable aplicar estos materiales directamente al chip del LED azul ya que este puede llegar hasta los  $150^\circ\text{C}$ . En el caso de LDs es aún menos viable, puesto que la potencia óptica por unidad de área en estos sistemas llega ser mucho mayor que en los LEDs causando un fuerte calentamiento local del ML. La segunda desventaja de los sulfuros es su alta sensibilidad a la humedad (Avci et al., 2011). Aunque este inconveniente se puede mitigar (Avci et al., 2009, 2011), esto aumenta el costo y la complejidad. Una revisión y análisis de la luminiscencia en los sulfuros de Smet et al. (2010) recopila los principales materiales de este tipo y sus características.

El uso de los nitruros, por otra parte, puede ayudar a solucionar los problemas anteriormente mencionados. Una revisión de Xie et al. (2010) muestra las características de algunos ML de este tipo que utilizan el europio para producir luz roja. La desventaja principal de estos materiales es la preparación que, para obtener ML suficientemente brillantes, generalmente requiere de temperaturas muy altas ( $1500 - 1800^\circ\text{C}$ ) o tiempos prolongados (Poelman y Smet, 2011; Yang et al., 2020; Lan et al., 2021; Wang et al., 2023). En cuanto a los óxidos, también empleados como ML, estos generalmente pueden tener una mejor estabilidad térmica y son insensibles a la humedad a comparación con los sulfuros por lo que pueden ser manipulados y almacenados fácilmente (Jayaraj, 2020). Asimismo, comparando con otras especies de materiales que involucran gases reactivos tóxicos para su preparación, la fabricación de óxidos es

relativamente más sencilla y de menor riesgo. A lo largo de los últimos años se han desarrollado múltiples MLs rojos consistentes en óxidos dopados con Eu para la mejora del CRI en LEDs blancos (Zhao et al., 2022; Hu et al., 2023a, 2023b), sin embargo, conseguir un material resistente a altas temperaturas, que ocurren en los sistemas de iluminación a base de LEDs y especialmente de LDs, sigue siendo un reto científico y tecnológico.

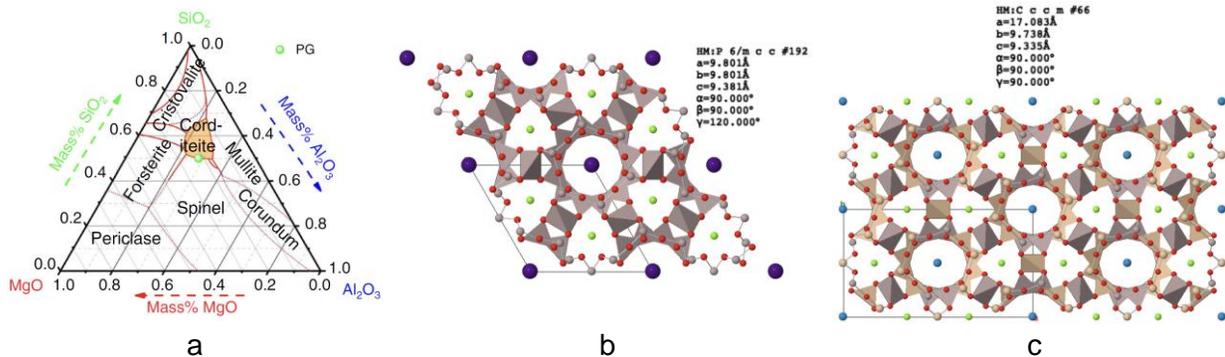
### 1.3.3 Cordierita $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ como red anfitriona para iones de Eu

Los MLs empleados en la iluminación de estado sólido deben mantener una alta eficiencia cuántica y excelente estabilidad térmica por tiempos prolongados soportando temperaturas de 150 – 200°C generadas en el LED o en el punto de incidencia del haz de un LD. La estabilidad del ML se traduce a mejoras en la eficacia luminosa y buena consistencia en el CCT y CRI durante la operación del sistema. Uno de los métodos más viables para fabricar tal material es mediante el dopado de la cerámica de cordierita con iones de Eu (Piriou et al., 1997, 1998). Debido a sus propiedades como baja expansión térmica y alta resistencia a corrosión química y al choque térmico (Chowdhury et al., 2007), la cordierita es una red anfitriona muy conveniente para la elaboración de MLs azules (Song et al., 2020; Stefańska y Derén, 2020; Mao et al., 2020) y rojos (Hu et al., 2021; Chen et al., 2023).

La cordierita ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) es una fase cristalina del sistema ternario de fases  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (Figura 12a) que tiene propiedades polimórficas (Miyashiro et al., 1955; Miyashiro, 1957) con dos posibles formas:  $\alpha$ -cordierita con estructura hexagonal (Meagher y Gibbs, 1977) y  $\beta$ -cordierita con estructura ortorrómbica (Gibbs, 1966). Las Figuras 14b y 14c muestran las dos posibles estructuras que puede tener la cordierita. De acuerdo con Putnis et al. (1980) la  $\alpha$ -cordierita es estable arriba de 1450°C mientras que la  $\beta$ -cordierita puede ser estable abajo de 1450°C, aunque se han reportado temperaturas menores a las cuales se ha obtenido  $\alpha$ -cordierita sintética (Putnis y Bish, 1983; Eing et al., 2016). Cabe mencionar que la transición de  $\alpha$ -cordierita a  $\beta$ -cordierita depende tanto de la temperatura como del tiempo de tratamiento térmico lo cual ha sido estudiado y reportado anteriormente (Putnis et al., 1980; Putnis y Bish, 1983).

Algunos estudios (Stefańska y Derén, 2020; Piriou et al., 1997, 1998) sugieren que la red cristalina de  $\alpha$ -cordierita puede acomodar los iones de Eu en dos sitios diferentes, ya sea sustituyendo el magnesio (Mg) o en los canales intersticiales de oxígeno. Stefańska y Derén (2020) reportaron un ML de cordierita con dos emisiones, azul y rojo, que ocurrían simultáneamente, siendo la emisión roja ( $\lambda_{max} \approx 615$  nm) mucho menos intensa. De su análisis, basado principalmente en la estimación de radios iónicos, los iones de  $Eu^{2+}$

que sustituyen el Mg probablemente causan la emisión roja mientras aquellos localizados en los canales de oxígeno, producen la emisión azul, siendo esta su ubicación preferida, por lo que la emisión en azul es mucho más fuerte. Por otro lado, Hu et al. (2021) reportó un ML basado en la  $\alpha$ -cordierita con una fuerte emisión en color rojo ( $\lambda_{\max} \approx 620$  nm). Sin embargo, controversialmente, de su análisis y cálculos se concluye que los iones  $\text{Eu}^{2+}$  están ubicados principalmente en los canales intersticiales y están rodeados de átomos de oxígeno. Mao et al. (2020) reportó una  $\beta$ -cordierita dopada con  $\text{Eu}^{2+}$  que produce una emisión en azul con banda espectral bastante ancha que se extiende al verde y al rojo. Los tres autores reportaron el uso de atmósfera reductora de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  en los tratamientos térmicos de sus materiales. Las investigaciones más recientes de Chen et al. (2023, 2024) se centran en la fabricación de discos o pastillas de  $\alpha$ -cordierita dopada con  $\text{Eu}^{2+}$  con emisión en rojo ( $\lambda_{\max} \approx 620$  nm) para su uso con LDs azules reportando resultados prometedores en términos de eficiencia cuántica y características espectrales del ML.



**Figura 12.** (a) Diagrama del sistema ternario de fases  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Hu et al., 2021); estructura cristalina de: (b)  $\alpha$ -cordierita y (c)  $\beta$ -cordierita (Mindat.org, 2025).

Como se puede ver, los posibles sitios de  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la red cristalina de  $\alpha$ -cordierita siguen siendo inciertos y las propiedades fotoluminiscentes pueden variar sustancialmente dependiendo del método de síntesis. En todos los casos, la pureza de la fase cristalina es un factor crucial que dicta la eficiencia y el desempeño del ML. Una temperatura apropiada es uno de los parámetros más importantes para lograr una cordierita de alta pureza (Eing et al., 2016; Wang et al., 2023) junto con el método de síntesis y la preparación de las muestras antes del tratamiento térmico (Balalizadeh et al., 2023).

### 1.3.4 Síntesis de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ mediante combustión de solución y tratamiento térmico

Cabe mencionar, que se han reportado diversos métodos de síntesis de MLs basados en cordierita, entre ellos, sol-gel (Thim et al., 2003; Stefańska y Derén, 2020), reacción en estado sólido (Lü et al., 2014; Mao et al., 2020; Song et al., 2020), cristalización de vidrio precursor (Hu et al., 2021; Chen et al., 2024) y

sinterizado mediante prensado en caliente de polvo de vidrio (Chen et al., 2023). Sin embargo, estos métodos pueden ser relativamente complejos y requieren de altas temperaturas ( $>1300^{\circ}\text{C}$ ) por tiempos prolongados ( $>4$  hrs.) (Tabla 1). Anteriormente, se ha demostrado que es posible preparar cerámicas de cordierita utilizando síntesis por combustión de solución (SCS) seguido por un tratamiento térmico (Ianoş et al., 2009; He et al., 2011; Nikzad et al., 2015; Sedghi et al., 2015; Balalizadeh et al., 2023), sin embargo, no hemos encontrado reportes de la preparación de MLs utilizando este método el cual se analiza en este proyecto.

El método SCS se basa en una reacción exotérmica autosostenida entre precursores y un agente combustible. Los precursores, generalmente en forma de nitratos, se disuelven junto con el combustible —comúnmente urea, carbohidrazida o hidrazina— en agua, formando una solución acuosa. Esta solución se introduce posteriormente en un horno precalentado a la temperatura de ignición del combustible. Durante el proceso, el agua se evapora y, una vez alcanzada la temperatura de ignición, el combustible se enciende, propagando una flama a lo largo de toda la mezcla y provocando la reacción entre los precursores. La duración de la reacción depende de la cantidad de precursores y combustible utilizados, aunque típicamente varía entre 5 y 10 minutos.

La SCS es un método de síntesis de particular interés para la fabricación de nanomateriales debido a su simplicidad, bajas temperaturas y cortos tiempos de reacción comparado con reacción en estado sólido, lo cual permite reducir considerablemente la energía asociada al calentamiento de las muestras. Mediante la técnica SCS es posible producir nanopolvos con buena cristalinidad, homogeneidad química y alta pureza de fase (Varma et al., 2016).

Una de las desventajas de SCS para fabricar cordierita es que esta técnica requiere que los precursores sean nitratos, además de requerir un combustible que generalmente es urea o carbohidrazida. La cordierita contiene silicio (Si), el cual no está disponible como nitrato, pero es posible utilizar nanosílice amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) para proveer la cantidad necesaria de Si. Sin embargo, el Si no se incorpora dentro de la molécula de la cordierita durante la combustión puesto que la temperatura de la flama no es suficiente para hacer reaccionar el Si con el resto de los precursores y el producto de la SCS resulta ser una mezcla de espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) y sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Por lo tanto, es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico posterior a la SCS con la finalidad de que ocurra una reacción en estado sólido entre  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{SiO}_2$  (Ianoş et al., 2009). A pesar de esto, es posible que el tiempo de tratamiento térmico pueda ser reducido cuando se utiliza SCS para preparar la mezcla precursora de espinela y sílice, pero es crucial que esta mezcla sea lo más homogénea posible para que se logre una buena interacción entre las partículas de  $\text{SiO}_2$  y el resto

del material durante el tratamiento térmico para una fase de mayor pureza. Métodos como mezclado con molino de bolas y prensado del polvo en pastillas antes del tratamiento térmico pueden ayudar a mejorar la formación de la fase y aumentar la pureza de esta (Balalizadeh et al., 2023).

**Tabla 1.** Comparativa de métodos de síntesis de las investigaciones previas de cordierita dopada con Eu como material luminiscente.

Referencia	Método de síntesis	Tiempo requerido (horas)	Temperatura máxima (°C)	Ventajas	Desventajas
Stefańska et al., 2020	Sol-gel	60	1350	<ul style="list-style-type: none"> <li>Polvo como producto final.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tiempo total requerido.</li> </ul>
Mao et al., 2022	Reacción en estado sólido	9	1300	<ul style="list-style-type: none"> <li>Proceso relativamente sencillo</li> <li>Temperatura moderada</li> <li>Polvo como producto final.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tiempo total requerido</li> <li>Solo se reporta emisión en azul.</li> </ul>
Hu et al., 2021	Cristalización de vidrio precursor	9	1550	<ul style="list-style-type: none"> <li>Buena emisión en rojo</li> <li>Eficiencia cuántica alta.</li> <li>Polvo como producto final.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tiempo total requerido</li> <li>Temperatura requerida</li> <li>Proceso complejo.</li> </ul>
Chen et al., 2023	Prensado en caliente	19	1550	<ul style="list-style-type: none"> <li>Buena emisión en rojo</li> <li>Eficiencia cuántica alta.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tiempo total requerido</li> <li>Temperatura requerida</li> <li>Proceso complejo.</li> <li>Disco de cerámica como producto final.</li> </ul>
Chen et al., 2024	Cristalización de vidrio precursor	>9	1550	<ul style="list-style-type: none"> <li>Buena emisión en rojo</li> <li>Eficiencia cuántica alta.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tiempo total requerido</li> <li>Temperatura requerida</li> <li>Proceso complejo.</li> <li>Disco de cerámica como producto final.</li> </ul>

De la revisión bibliográfica realizada, es posible concluir que el ML  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$  es un compuesto con propiedades fotoluminiscentes prometedoras para su implementación en sistemas de iluminación de estado sólido de luz blanca en combinación con el YAG:Ce para un incremento del CRI. Además, es factible su fabricación mediante la combustión de solución seguida de un tratamiento térmico relativamente corto, que es un método eficiente y sencillo, lo cual hace que sea viable su uso en la industria de la iluminación.

## 1.4 Hipótesis

De acuerdo con lo anterior, se propone la siguiente hipótesis de investigación:

El material  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  presenta emisión en rojo y sus propiedades luminiscentes mejoran el Índice de Rendimiento del Color (CRI) al ser excitadas con un LED azul.

## 1.5 Objetivos

### 1.5.1 Objetivo general

Sintetizar el material  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  con emisión en rojo y caracterizar sus propiedades luminiscentes y fisicoquímicas y mejorar con éste el CRI de lámparas de luz blanca basadas en un LED azul.

### 1.5.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar el material luminiscente  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  por el método de SCS.
- b) Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos, por diferentes técnicas de análisis (XRD, SEM, TEM, XPS, Fotoluminiscencia y Eficiencia Cuántica).
- c) Combinar el material  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  con YAG:Ce en diferentes concentraciones para generar luz blanca, caracterizando las diferentes mezclas y obteniendo respuesta espectral de las mismas para identificar la combinación óptima.
- d) Implementar y caracterizar un prototipo de dispositivo de luz blanca a base de un LED azul comercial para excitar el ML  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  combinado con YAG:Ce considerando aspectos importantes para optimizar el funcionamiento del dispositivo en cuestión.

## 1.6 Estructura de la tesis

El capítulo 1 establece la motivación que sustenta el estudio, subrayando la importancia de los materiales luminiscentes en la iluminación de estado sólido y su contribución a la mejora de la calidad de la luz generada por dispositivos de luz blanca. En particular, se hace énfasis en cómo afectan los materiales luminiscentes en el índice de rendimiento cromático y en la temperatura de color correlacionada en los LEDs blancos. Asimismo, aborda los conceptos básicos relacionados con los parámetros más relevantes de las fuentes de luz blanca, con el fin de precisar cuáles de ellos, medibles y cuantificables, determinan la “calidad” de la luz emitida por una fuente luminosa. Finalmente, este capítulo presenta una revisión detallada del estado del arte en el tema y define los objetivos específicos del proyecto.

En el capítulo 2 se describe en detalle la metodología utilizada para la síntesis de las muestras del material luminiscente  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ , tanto en forma de polvo como de pastilla, incluyendo la síntesis por combustión en solución y el tratamiento térmico posterior. También se explica el proceso de fabricación del prototipo de dispositivo de luz blanca a partir de un LED azul y la mezcla de los materiales luminiscentes  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  y YAG:Ce. Finalmente, se detallan las técnicas empleadas para la caracterización de las propiedades luminiscentes y fisicoquímicas de las muestras sintetizadas, así como la caracterización del prototipo, incluyendo la descripción de los equipos y condiciones utilizados.

El capítulo 3 presenta los resultados obtenidos en las caracterizaciones de la estructura cristalina, la morfología y el análisis elemental de las muestras. Posteriormente, se describen los resultados de la caracterización luminiscente de los polvos y pastillas, así como el análisis de la eficiencia cuántica de una de las muestras. Este capítulo incluye un análisis comparativo de las diferencias observadas entre las muestras en polvo y en pastilla. Además, se presentan los resultados de la caracterización de los LEDs azules seleccionados como fuente de excitación para los materiales luminiscentes. Finalmente, se muestran los resultados de la caracterización del prototipo de dispositivo de luz blanca elaborado con un LED azul y la mezcla de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  y YAG:Ce.

En el capítulo 4 se exponen las conclusiones, resaltando los principales resultados de la investigación y evaluando tanto las propiedades de las muestras sintetizadas de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  como el desempeño del prototipo de dispositivo de luz blanca, en particular en lo referente al índice de rendimiento cromático. Se analiza cómo se han alcanzado los objetivos planteados y se ha validado la hipótesis propuesta al inicio del trabajo. Finalmente, se sugieren líneas de investigación futuras basadas en las oportunidades identificadas a lo largo del estudio.

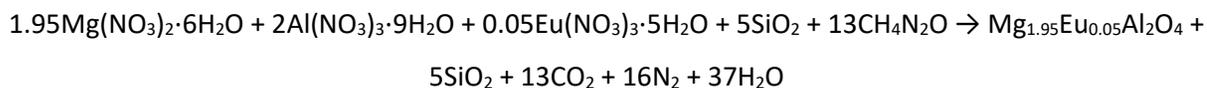
## Capítulo 2. Metodología

---

### 2.1 Síntesis de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$

Para el presente trabajo, se sintetizaron múltiples muestras de  $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{xEu}^{2+}$  mediante síntesis de combustión de solución (SCS) y un tratamiento térmico o recocido posterior. Aquí se reportan ocho muestras más representativas. Para todas las muestras reportadas se utilizó un dopaje de Eu de  $x = 0.05$ . Los reactivos utilizados fueron los siguientes:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99.0\%$ , Fluka),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Sigma Aldrich),  $\text{SiO}_2$  (99.8%, Sigma Aldrich) y  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (98+%, Alfa Aesar) como combustible. Como medio para disolver y mezclar los precursores se utilizó agua desionizada, aproximadamente 35 ml por 1 g de producto final. En seguida se presenta la estequiometría de la reacción efectuada. Se reitera que la SCS produce una mezcla sólida de  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  la cual, durante el tratamiento térmico posterior, se transforma en cordierita  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  por medio de reacción en estado sólido:

#### Combustión de solución:



#### Reacción en estado sólido:

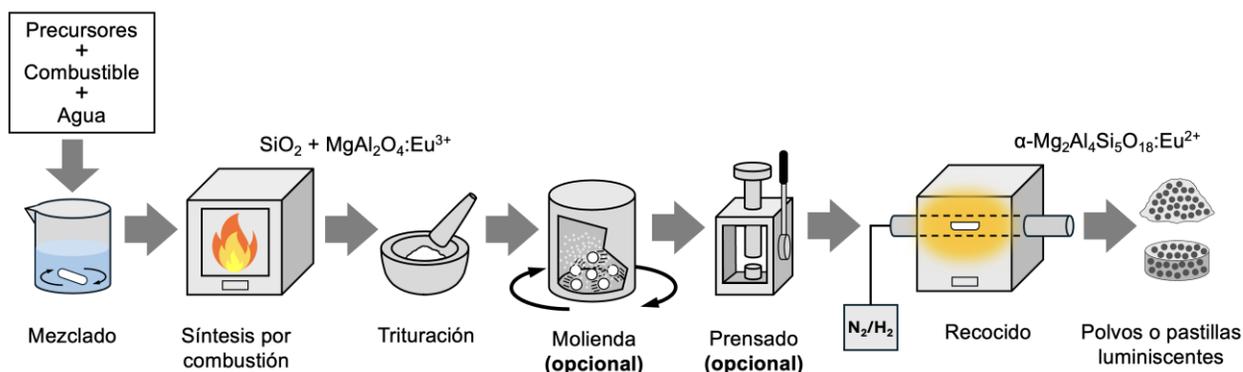


El diagrama del procedimiento de síntesis utilizado para todas las muestras se puede observar en la Figura 13. Los precursores junto con el combustible fueron pesados y disueltos en agua desionizada. El porcentaje en peso de todos los precursores para las ocho muestras se muestra en la Tabla 2. Cabe mencionar que para la muestra A se utilizó un exceso de 30% de  $\text{SiO}_2$  y combustible esperando favorecer la incorporación del silicio en la estructura de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . Para las demás muestras se utilizaron cantidades estequiométricas de todos los precursores. Con la finalidad de obtener una mezcla homogénea, la solución acuosa se colocó en un agitador magnético a 450 RPM durante 30 minutos aproximadamente. Inmediatamente después de terminar la agitación, la solución se colocó en un horno precalentado a  $520^\circ\text{C}$ . La combustión ocurrió después de 7-10 minutos, liberando productos gaseosos. Una vez formado el

producto sólido de color blanco, este fue retirado del horno y enfriado naturalmente hasta temperatura ambiente. Posteriormente, el compuesto fue molido de forma manual en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Para algunas muestras se implementó la molienda en molino de bolas y/o prensado en pastilla, como procesos adicionales antes del recocido. Para la molienda se utilizó un molino planetario Fritsch Pulverisette con un tarro y 10 balines, ambos de zirconia. La relación de balines a muestra fue de 1:1 (en peso). Se agregó etanol antes de iniciar el proceso de molienda con la finalidad de reducir la fricción y el desgaste del tarro y balines y prevenir la contaminación de la muestra por partículas de zirconia. Este proceso se realizó en ciclos de 15 min. de molienda a 100 RPM seguido de 10 min. de pausa con un total de 32 ciclos alternando el sentido de giro. El prensado en pastilla se efectuó de manera uniaxial utilizando una prensa hidráulica con una presión de carga de aproximadamente 1.5 toneladas durante 10 minutos a temperatura ambiente. El tratamiento térmico se realizó a 1300 – 1400 °C por 1 – 2 horas dependiendo de la muestra. Todas las muestras se calcinaron en una atmósfera reductora de  $N_2/H_2$  (proporción por volumen de 90/10). Tratándose de polvos, el producto calcinado fue nuevamente triturado de forma manual en el mortero de ágata hasta obtener un polvo fino de color blanco-amarillento. La Figura 14 muestra las rutas de síntesis utilizadas para cada una de las muestras reportadas, las condiciones de los tratamientos térmicos y la forma final de las muestras.

**Tabla 2.** Porcentajes en peso de los precursores utilizados para la síntesis de las muestras reportadas.

Muestra	Precursor (% wt)				
	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$SiO_2$	$CH_4N_2O$
A	14.46	43.42	0.62	11.29	30.22
B,C	16.01	47.98	0.68	9.61	25.71
D	16.00	48.01	0.68	9.61	25.70
E,F,G,H	16.00	48.01	0.68	9.61	25.69



**Figura 13.** Proceso general de síntesis de muestras de polvos y pastillas luminiscentes de  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$ .

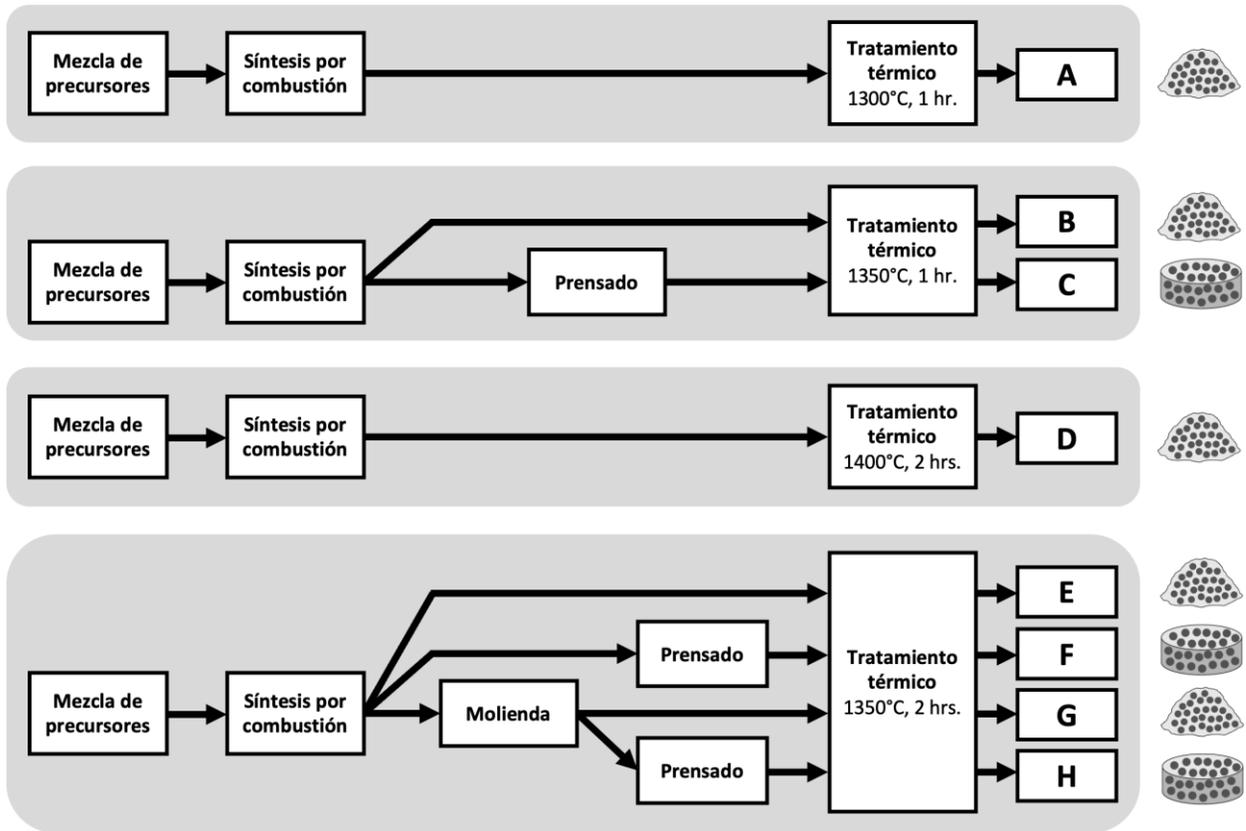


Figura 14. Rutas de síntesis para las muestras A-H de polvos y pastillas luminiscentes.

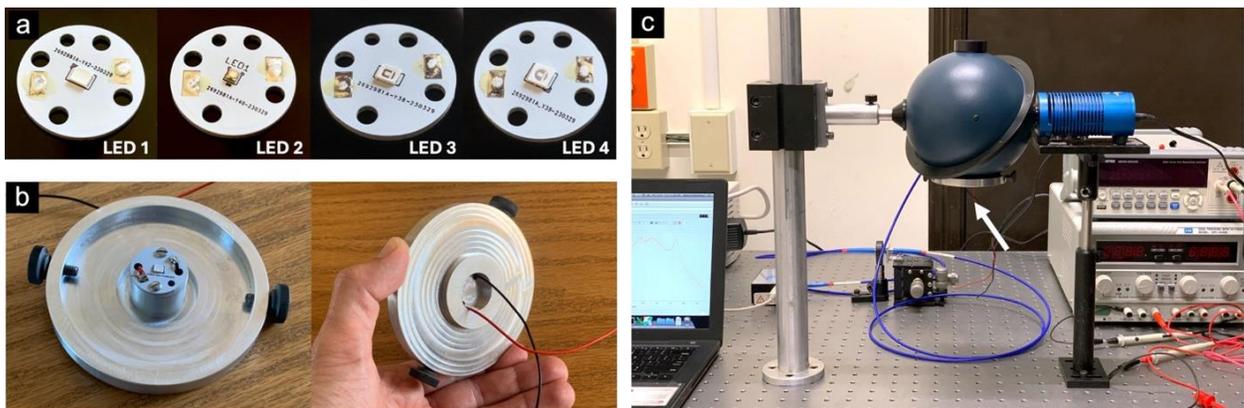
## 2.2 Fabricación de dispositivo de luz blanca a base de LED azul y mezcla de ML

Para el presente trabajo se desarrolló un prototipo de dispositivo de emisión de luz blanca a partir de un LED azul y una mezcla de polvos de materiales luminiscentes (ML) compuesta por  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce) y  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$ . Se evaluaron cuatro LEDs azules como posibles fuentes de excitación para los ML. Cada uno fue caracterizado en términos de su espectro de emisión y variación de su longitud de onda pico en función de la corriente de operación (Capítulo 3 – Resultados y discusión). Posteriormente, se seleccionó el LED cuyas características resultaron más adecuadas para el dispositivo. La mezcla de ML se elaboró utilizando un YAG:Ce de origen comercial y la muestra D de  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$ .

Con la finalidad de caracterizar, tanto los LEDs azules, como el dispositivo de luz blanca, fue necesario diseñar y fabricar accesorios especiales para acoplarlos a la esfera integradora utilizada en el arreglo experimental correspondiente, descrito en la sección 2.3.9 (Espectroscopía de emisión con esfera integradora).

Primeramente, dado que los LEDs seleccionados son dispositivos de montaje superficial, fue necesario diseñar tarjetas de circuito impreso (PCB) específicas para su integración, considerando las dimensiones de la esfera integradora utilizada en las mediciones espectrales. Una vez completado el diseño, las tarjetas fueron fabricadas mediante un servicio externo. El montaje de los LEDs sobre las tarjetas se realizó utilizando técnicas de soldadura para componentes de montaje superficial, en particular mediante el uso de soldadura en pasta, plantillas de aplicación y una plancha térmica para la fijación de los componentes electrónicos.

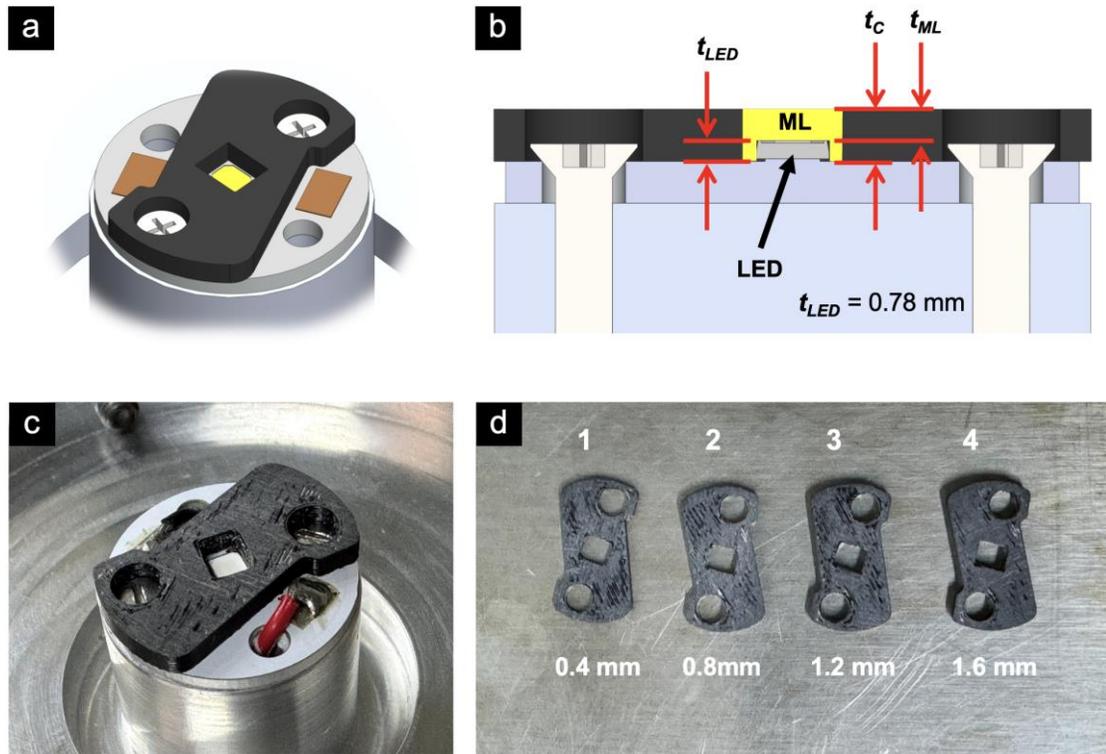
Adicionalmente, se diseñó y fabricó una base de aluminio para el montaje de las tarjetas con LEDs, la cual permitió introducir y mantener fijo el LED o el dispositivo de luz blanca en el interior de la esfera integradora durante la realización de las mediciones espectrales. En la Figura 15 se muestran las tarjetas con los LEDs montados, la base de aluminio diseñada y la configuración del sistema con la base sujeta dentro de la esfera integradora.



**Figura 15.** (a) LEDs azules montados en tarjetas de circuito impreso (PCB), (b) base de aluminio con un PCB con LED azul y (c) base de aluminio acoplada en la parte inferior de la esfera integradora.

Con el objetivo de aplicar de manera controlada la mezcla de ML sobre el LED azul, se fabricaron cuatro pequeñas placas de plástico con diferentes grosores y una abertura central, utilizando una impresora 3D. Estas placas se colocaron sobre el PCB de modo que el LED quedara centrado dentro de la abertura, formando así una cavidad alrededor del mismo. La mezcla de ML se depositó dentro de esta cavidad, cubriendo el LED hasta alcanzar el nivel de la superficie superior de la placa de plástico. De esta manera, fue posible controlar el espesor de la capa de la mezcla de ML. La Figura 16 muestra el diseño de una de las placas, un corte longitudinal del conjunto formado por la placa, el LED, el PCB y la base de aluminio, así como una fotografía de una placa montada en el PCB y otra de las cuatro placas fabricadas. La Tabla 3

presenta los valores de los espesores de las placas de plástico, así como los espesores resultantes entre la superficie superior del LED y la placa (espesor de mezcla de ML).



**Figura 16.** (a) Diseño de placa de plástico para aplicación de mezcla de ML, (b) sección longitudinal del dispositivo de luz blanca, (c) placa de plástico fabricada por impresión en 3D y colocada sobre el PCB con LED azul y (d) las cuatro placas de plástico de diferentes espesores con valores nominales del espesor de ML ( $t_{ML}$ ).

**Tabla 3.** Valores de los espesores de las placas de plástico y espesores resultantes entre la superficie superior del LED y la placa (espesor de mezcla de ML).

Cavidad	Espesor total $t_C$ (mm)	Espesor de ML $t_{ML}$ (mm)
1	1.19	0.41
2	1.59	0.81
3	1.96	1.18
4	2.36	1.58

## 2.3 Técnicas de caracterización

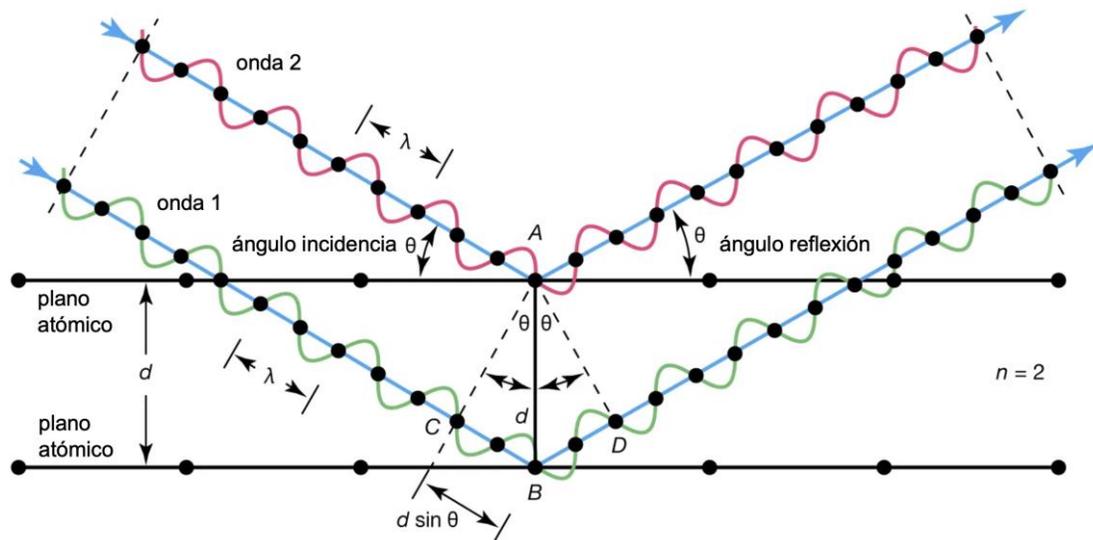
### 2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (*X-ray Diffraction*, XRD, por sus siglas en inglés) es fundamental para la caracterización de materiales cristalinos, permitiendo la determinación de parámetros cristalográficos esenciales como la estructura de fases, la distancia entre planos atómicos y el tamaño de los cristales.

Esta técnica se basa en la interacción de un haz monocromático de rayos X con los planos atómicos de un cristal. Cuando el haz incide sobre el material, se produce una interferencia constructiva de las ondas reflejadas si y solo si se cumple la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos con índices de Miller ( $h k l$ ),  $\theta$  es el ángulo de incidencia,  $n$  es el orden de difracción (número entero) y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes. Bajo esta condición, las ondas reflejadas desde diferentes planos atómicos llegan en fase al detector, produciendo un patrón de difracción característico del material analizado. La Figura 17 muestra un esquema de la difracción de rayos X en una red cristalina conforme la Ley de Bragg.



**Figura 17.** Esquema de la difracción de rayos X en una red cristalina conforme la Ley de Bragg. Modificada de (Encyclopedia Britannica, 2024).

Los difractómetros modernos, son herramientas avanzadas en la obtención de datos cristalográficos. Estos equipos pueden operar bajo diferentes geometrías de medición, siendo las más comunes:

- **Geometría  $2\theta/\theta$** : El tubo de rayos X y el detector se mueven en forma acoplada, manteniendo una relación de ángulos que optimiza la recolección de datos. A este método también se le conoce como método Bragg-Brentano.
- **Geometría  $2\theta$  con  $\theta$  fijo**: El tubo de rayos X permanece fijo en un ángulo  $\theta$ , mientras que el detector se mueve en  $2\theta$ . Esta configuración es útil para muestras con geometrías específicas, como películas delgadas, y permite una mayor intensidad en los picos de difracción.

La radiación comúnmente utilizada en un difractómetro de este tipo es la radiación de cobre Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) o de hierro Fe-K $\alpha$  ( $\lambda=1.93 \text{ \AA}$ ). La resolución angular y el rendimiento de los equipos depende fuertemente de la precisión en la alineación del instrumento.

La interpretación de los patrones de difracción obtenidos permite la identificación de fases cristalinas presentes en la muestra. Mediante la comparación de las posiciones angulares  $2\theta$  de los picos y sus intensidades con las bases de datos existentes, como, por ejemplo, la "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS), es posible determinar la composición cristalina del material. Es importante considerar que las variaciones en las posiciones de los picos pueden deberse a defectos estructurales, tensiones internas en la muestra o desalineaciones instrumentales.

Para el presente trabajo, los difractogramas se obtuvieron utilizando el equipo, ubicado en la Unidad de Nanocaracterización (UNaC) del CNYN-UNAM, Philips X'pert MPD con configuración Bragg-Brentano empleando la radiación de cobre Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se realizaron para un rango de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $100^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  en modo continuo. Para los difractogramas generales se utilizó un tiempo de integración de 2 segundos, mientras que para los difractogramas utilizados para el refinamiento Rietveld, se utilizó un tiempo de integración de 12 segundos.

### 2.3.2 Refinamiento Rietveld

Además del análisis cualitativo de los resultados de XRD, es posible aplicar el método de refinamiento Rietveld para el ajuste cuantitativo de los difractogramas experimentales. Esta técnica, basada en el

método de mínimos cuadrados, permite simular el patrón de difracción completo a partir de una estructura cristalográfica inicial propuesta y los datos de la configuración del difractómetro, optimizando parámetros como:

- Las posiciones atómicas.
- Las constantes de red.
- La fracción de fases presentes.
- El tamaño de cristales y la microdeformación.
- Los parámetros de perfil de los picos (instrumentales y microestructurales).

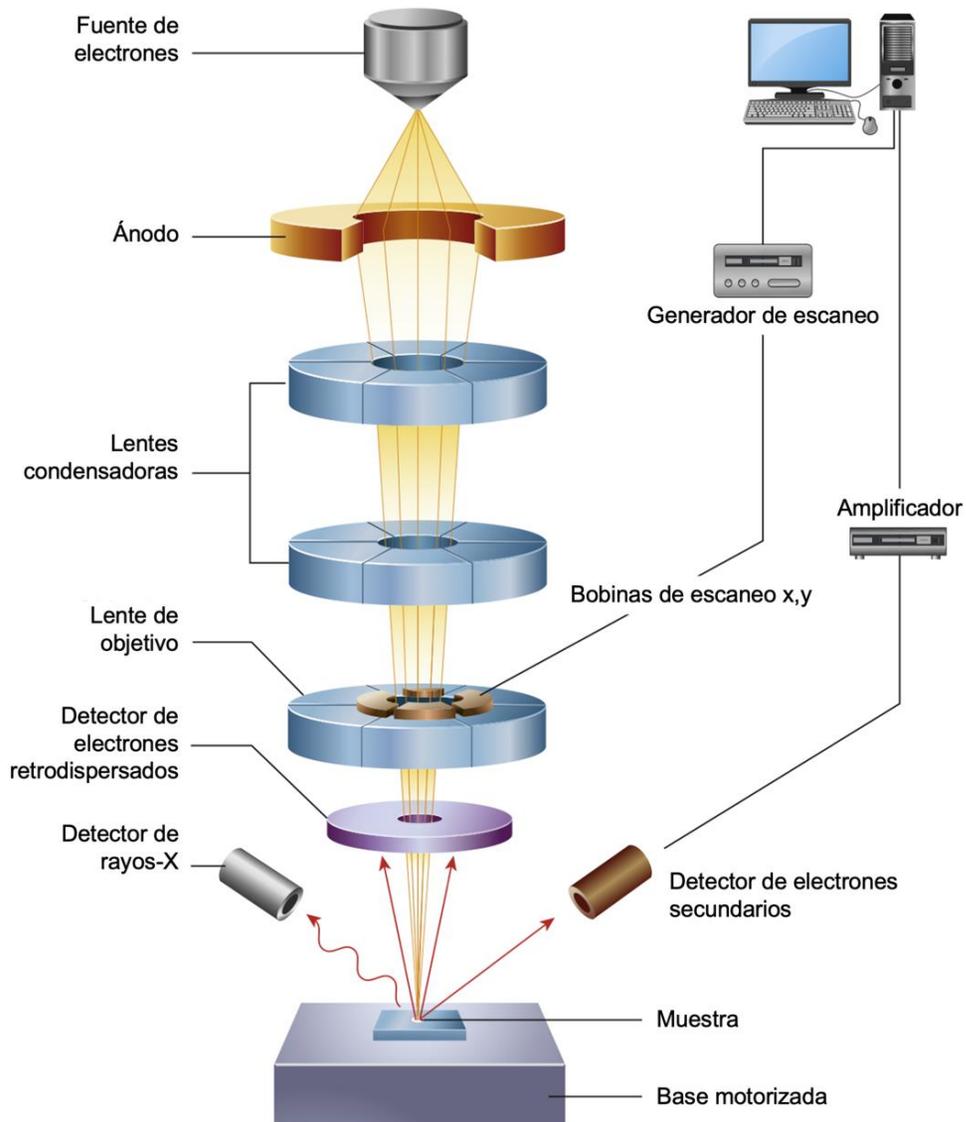
Para este trabajo, el refinamiento se llevó a cabo utilizando el software Profex, una interfaz gráfica que opera sobre el motor de cálculo BGMN. Profex permite cargar el archivo del patrón de difracción experimental y ajustar la simulación del patrón teórico mediante la introducción de información detallada del arreglo del difractómetro, como:

- La configuración geométrica.
- Dimensiones de rendijas (divergencia, anti dispersión, detector).
- Ancho de haz.
- Tipo de radiación utilizada.
- Perfil de instrumentación.

Mediante esta metodología, es posible obtener un modelo refinado de alta precisión, basado en el ajuste simultáneo de múltiples parámetros estructurales y experimentales. La calidad del ajuste se puede evaluar mediante factores estadísticos como el Rwp (ponderado), Rp (perfil) y el valor de  $\chi^2$ , siendo estos indicadores esenciales para validar la fiabilidad del modelo estructural propuesto (Young, 1993).

### 2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica de superficie que permite obtener imágenes de alta resolución de la topografía y composición de materiales. A diferencia de la microscopía óptica convencional, el SEM utiliza un haz de electrones en lugar de luz visible, lo que posibilita una resolución espacial significativamente mayor, en el orden de nanómetros. Los componentes principales de un microscopio SEM se muestran en la Figura 18.

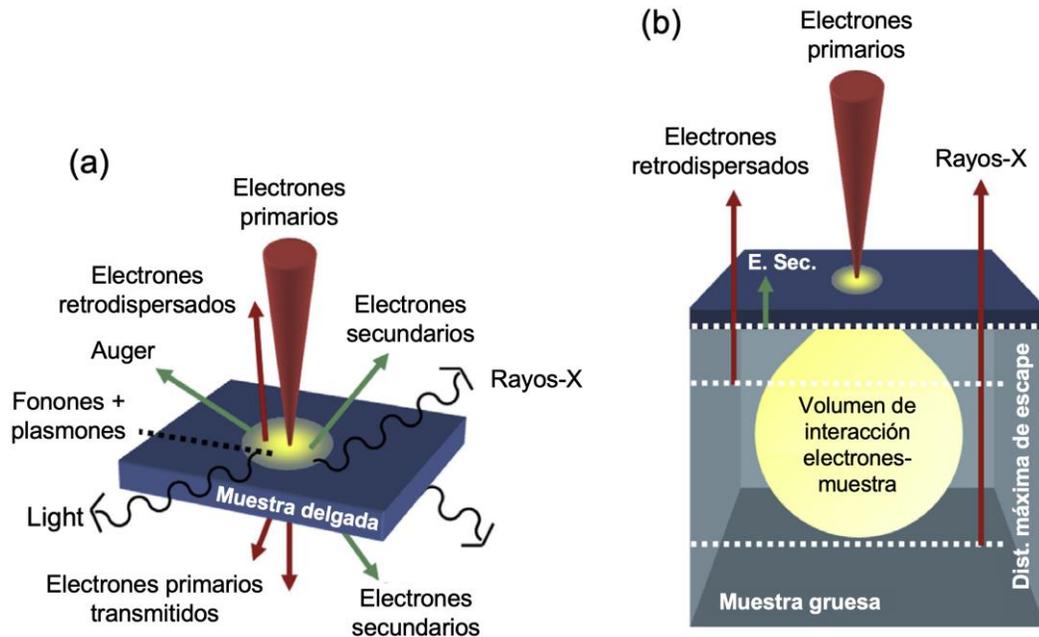


**Figura 18.** Componentes principales de un microscopio SEM. Modificado de (Inkson, 2016).

El SEM opera mediante la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra. Al incidir el haz, se generan diversos tipos de señales (Figura 19), entre las que destacan:

- **Electrones secundarios (SE):** Emitidos desde las capas superficiales de la muestra los cuales proporcionan información detallada sobre la topografía y morfología de la superficie.
- **Electrones retrodispersados (BSE):** Provenientes de interacciones elásticas entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra, ofreciendo datos sobre la composición elemental y contraste de fases.

- **Rayos X característicos:** Generados cuando los electrones incidentes excitan electrones internos de la muestra, permitiendo el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición elemental mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX). Esta técnica está descrita con mayor detalle en el apartado 2.3.5.



**Figura 19.** Esquema de interacción del haz de electrones con una muestra: (a) delgada y (b) gruesa. Modificado de (Inkson, 2016).

Para el presente trabajo, el análisis por SEM se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido, ubicado en el departamento de Óptica de CICESE, Hitachi SU3500, equipado con una fuente de emisión de electrones de filamento de tungsteno. Las muestras, tanto en forma de polvo como en pastillas, se prepararon sujetándolas al disco porta-muestras mediante cinta adhesiva de carbono doble cara, sin aplicar ningún recubrimiento conductor puesto que la resistividad estimada del material en cuestión es de aproximadamente  $\rho > 10^{12} \Omega \text{ cm}$  (Araújo et al., 2021). El sistema operó bajo condiciones de alto vacío, para minimizar la dispersión de electrones debido a interacciones con moléculas de aire.

Las imágenes se evaluaron visualmente de manera cualitativa. Además, se apoyó en la espectroscopía EDS/EDX para un análisis elemental cualitativo y cuantitativo, proporcionando información sobre la distribución y concentración de elementos en la superficie de las muestras. La técnica EDS/EDX está descrita con mayor detalle en el apartado 2.3.5.

### 2.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*; TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica de alta resolución que, a diferencia del SEM, permite observar directamente la estructura interna de materiales a escala nanométrica e incluso atómica. Mediante la interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra extremadamente delgada es posible obtener información detallada sobre su morfología, estructura cristalina y composición química (Williams y Carter, 2009). En el TEM, para el haz incidente, se utiliza un voltaje más alto a comparación con el SEM, con la finalidad de que el haz penetre el material. El haz de electrones acelerados (típicamente entre 100 y 300 kV) atraviesa la muestra, generando una serie de señales, principalmente electrones transmitidos y difractados, que se utilizan para formar una imagen de alta resolución o un patrón de difracción. La intensidad y trayectoria de los electrones transmitidos están fuertemente influenciadas por la estructura interna del material, lo que permite observar dominios cristalinos, defectos estructurales, dislocaciones, límites de grano y otras características morfológicas internas (Kohl y Reimer, 2008). Los componentes principales de un microscopio TEM se muestran en la Figura 20.

Dentro de los modos de operación del TEM, destaca la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (*High-Resolution TEM*; HRTEM, por sus siglas en inglés), la cual permite visualizar directamente la disposición atómica en materiales cristalinos. A través de este modo, se pueden obtener imágenes de contraste de fase que reflejan la periodicidad de los planos atómicos, revelando detalles estructurales con resolución sub-angstrom (menor a 0.1 nm) (Williams y Carter, 2009).

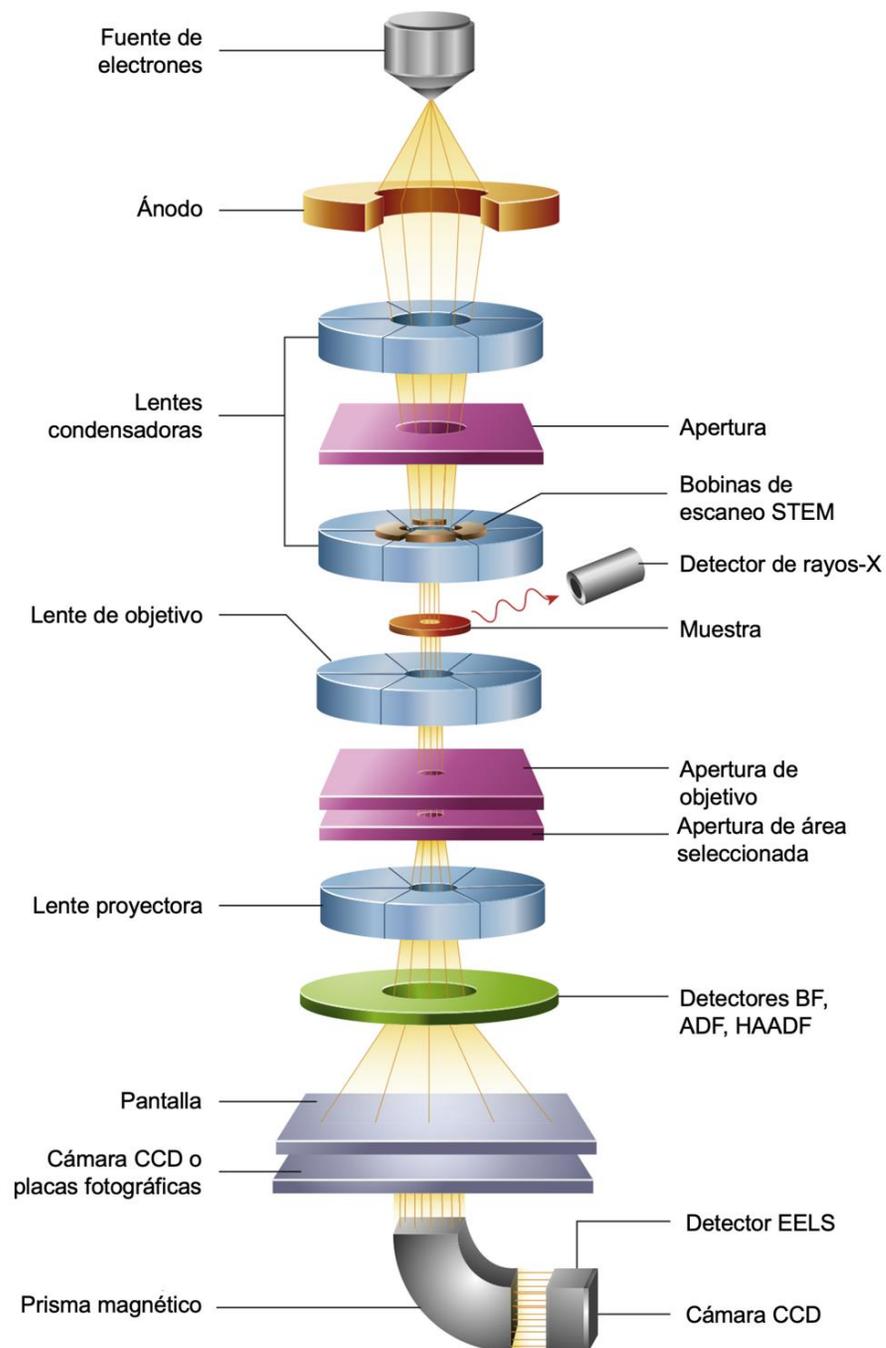
Cabe destacar que el HRTEM es especialmente útil para:

- Medir distancias interplanares entre átomos.
- Analizar defectos estructurales como dislocaciones, apilamientos o límites de grano.
- Observar la interfaz entre distintas fases o materiales compuestos.

En cuanto a la interpretación de las imágenes HRTEM con planos atómicos visibles, es común realizar el análisis por Transformada Rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform*; FFT, por sus siglas en inglés). Esta herramienta permite transformar una imagen en el espacio real al espacio recíproco, generando un patrón equivalente al de difracción electrónica. A partir de un patrón FFT es posible:

- Identificar la orientación cristalina local.

- Medir con precisión las distancias entre planos cristalinos (d-spacing).
- Determinar zonas de simetría o dominios de ordenamiento (Zuo y Spence, 2017).



**Figura 20.** Componentes principales de un microscopio TEM. Modificado de (Inkson, 2016).

Para el presente trabajo, las observaciones fueron realizadas mediante un TEM convencional Hitachi H-7500, ubicado el departamento de Microbiología de CICESE, como también, un TEM de alta resolución

JEOL JEM-2100F de la Unidad de Nanocaracterización (UNaC) del CNYN-UNAM. Para el TEM convencional y el HRTEM se utilizaron voltajes de aceleración de 80 y 200 kV, respectivamente. El HRTEM estuvo equipado con un cañón de electrones tipo emisión de campo-Schottky, modo barrido (*Scanning TEM*; STEM, por sus siglas en inglés), adquisición digital de imágenes y análisis químico por medio de espectroscopia de dispersión de energía (EDS/EDX). Las muestras de los polvos luminiscentes fueron preparadas mediante dispersión en isopropanol y colocando un par de gotas en rejillas de cobre.

Las imágenes TEM convencionales fueron utilizadas para analizar la morfología general de las muestras, mientras que las imágenes HRTEM y sus respectivas transformadas FFT permitieron caracterizar la periodicidad atómica y distancias interplanares para confirmar la fase cristalina obtenida. Asimismo, se complementó el análisis con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) en modo STEM, permitiendo una caracterización elemental localizada (Kohl y Reimer, 2008).

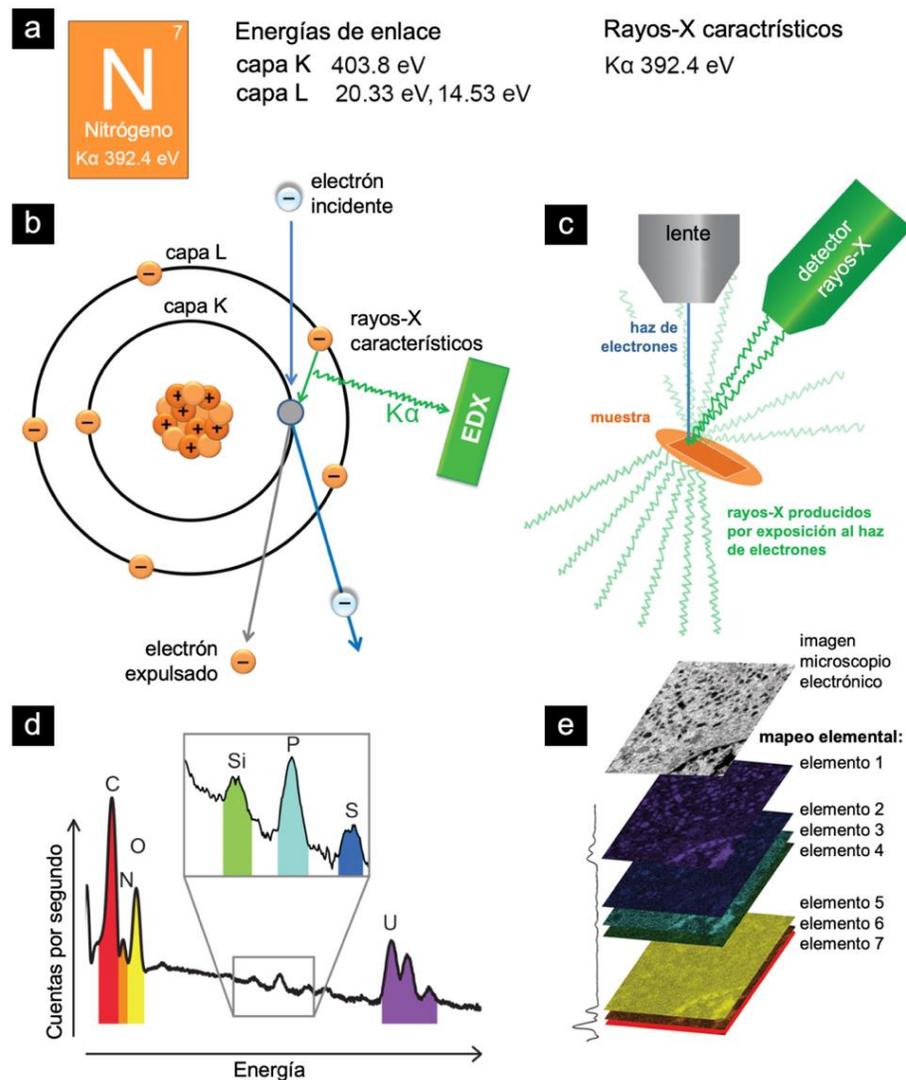
### 2.3.5 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS/EDX)

La Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*; EDS o EDX, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica ampliamente utilizada para la determinación elemental de muestras sólidas, especialmente en combinación con microscopía electrónica de transmisión (TEM) o de barrido (SEM). Esta técnica se basa en la detección de los rayos X característicos emitidos por los átomos de la muestra tras la excitación por el haz de electrones de alta energía, permitiendo un análisis cualitativo y cuantitativo de la composición elemental en volúmenes pequeños del material (Goldstein et al., 2018).

Cuando un electrón incidente expulsa un electrón interno de un átomo (típicamente de las capas K, L o M), el reacomodo de los electrones en los niveles superiores genera la emisión de rayos X característicos cuya energía depende del número atómico del elemento. Estos rayos X son detectados y analizados por un sistema espectrométrico, produciendo un espectro en el que la posición de los picos indica la identidad de los elementos presentes, mientras que la intensidad se relaciona con su concentración relativa (Egerton, 2011). Mediante un microscopio STEM, gracias a su capacidad de barrido, es posible realizar un mapeo que permite visualizar la distribución de los elementos en un área determinada de la muestra. La Figura 21 muestra el principio de funcionamiento de la técnica EDX en un STEM.

En este estudio, el análisis elemental mediante la técnica EDX se llevó a cabo tanto en el HRTEM JEOL JEM-2100F como en el SEM Hitachi SU3500. En el caso del HRTEM, se utilizó un sistema EDS Oxford Instruments

modelo X-Max acoplado al microscopio. Las condiciones operativas como voltajes de aceleración y corriente fueron ajustadas según el tipo de muestra y profundidad de análisis requerida. Se realizaron análisis de líneas y mapeos bidimensionales para obtener información tanto localizada como distribuida de los elementos presentes. Para el microscopio SEM, se empleó el detector Oxford Instrument X-Max acoplado en conjunto con el software AZtec. Las condiciones operativas fueron de 10 kV y 135600 nA para voltaje de aceleración y corriente de haz, respectivamente. Los resultados permitieron confirmar la presencia de los elementos y evaluar la homogeneidad química de las áreas analizadas.



**Figura 21.** Análisis EDX para mapear elementos químicos – (a) Energías de enlace electrónico del nitrógeno y energías de rayos X K $\alpha$ . (b) El haz de electrones incidente ioniza los átomos al expulsar electrones de valencia. Cuando la ionización ocurre en las capas electrónicas internas, un electrón de un orbital de mayor energía llena la vacante creada. La radiación electromagnética emitida es aproximadamente igual al excedente de las energías de enlace electrónico y se clasifica como un rayo X. (c) Un detector recoge los rayos X en la cámara de vacío. (d) El espectro de rayos X proporciona una huella elemental semicuantitativa. (e) Los conteos de cada elemento se mapean espacialmente para revelar la composición elemental. Modificado de (Pirozzi, 2022).

### 2.3.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

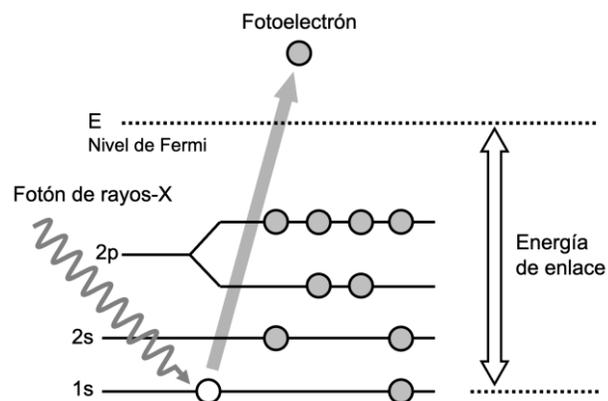
La técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*; XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica basada en el efecto fotoeléctrico utilizada para identificar los elementos que componen a una muestra, así como el estado químico y la estructura electrónica del material. Esta técnica proporciona información sobre la composición relativa de la muestra en su superficie y permite conocer la estructura de las bandas de valencia (Moulder et al., 1992).

En esta técnica el proceso de fotoemisión ocurre al hacer incidir fotones de rayos X, normalmente con una energía de 200–2000 eV, sobre una muestra, los cuales provocan la liberación de electrones desde orbitales o niveles más internos. La energía cinética de los electrones liberados se analiza de manera experimental de la siguiente forma:

$$E_B = h\nu - E_k - W \quad (2)$$

donde  $E_B$  es la energía enlace,  $h\nu$  es la energía del fotón de rayos X,  $E_k$  es la energía cinética del electrón liberado y  $W$  es la función trabajo del espectrómetro que es la energía necesaria para mover el electrón desde la muestra al vacío y posteriormente al detector (Watts y Wolstenholme, 2003).

La Figura 22, muestra el proceso de fotoemisión utilizado por la técnica de XPS. Cabe mencionar que, el instrumento que se utiliza para realizar la técnica de XPS mide las energías cinéticas de los electrones que se desprenden de la muestra, pero depende de la energía del fotón de rayos X utilizada y no es una propiedad intrínseca del material. La energía de enlace del electrón es un parámetro específico, en términos del elemento al que pertenece y del nivel de energía atómico (Watts y Wolstenholme, 2003).



**Figura 22.** Mecanismo de fotoemisión utilizado por la técnica XPS.

Los datos presentados en este trabajo se adquirieron en el sistema SPECS equipado con un analizador PHOIBOS WAL que emplea ánodo Al. El equipo se encuentra en el laboratorio de ablación láser del CNYN-UNAM. Las mediciones se realizaron utilizando un paso de energía de 5 kV. Los espectros de alta resolución se obtuvieron utilizando 30 escaneos durante la medición con ventanas de sensibilidad de 0.25 eV. Para estimar la intensidad de las componentes  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$  el espectro final fue deconvolucionado en picos Gaussianos utilizando MATLAB.

### 2.3.7 Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia es un fenómeno óptico en el cual un material, tras absorber fotones, emite luz de menor energía. Este proceso se da cuando los fotones de una fuente de excitación elevan electrones de su estado fundamental a estados electrónicos excitados. En materiales activados con iones de tierras raras como  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Tm}^{3+}$ , estas excitaciones ocurren entre niveles  $4f$  y  $5d$  o dentro de  $4f$ , generando emisiones bien definidas. En el caso de  $\text{Ce}^{3+}$ , las transiciones  $4f \leftrightarrow 5d$  producen bandas de emisión anchas, mientras que  $\text{Eu}^{3+}$  genera líneas angostas como la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (Zhang et al., 2023; Adachi, 2022). Tanto el desplazamiento de Stokes como el ancho espectral observado depende de la interacción entre electrones, fonones y la red cristalina (modelo Franck–Condon y factor Huang–Rhys) (Dwivedi et al., 2023).

Un caso especial lo constituye el ion  $\text{Eu}^{2+}$ , cuya configuración electrónica  $4f^7 5d^0$  permite una transición característica desde el nivel excitado  $5d^1$  al estado fundamental  $4f^7$ . A diferencia de  $\text{Eu}^{3+}$ , en  $\text{Eu}^{2+}$  la transición  $5d \rightarrow 4f$  está permitida por selección de espín y paridad, lo que produce emisiones intensas y de banda ancha. La posición del máximo de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  es extremadamente sensible al campo cristalino de la red anfitriona, ya que el nivel  $5d$  se encuentra fuertemente influenciado por su entorno químico. Mediante la selección de la red cristalina anfitriona, esto permite obtener emisiones que varían desde el ultravioleta cercano hasta el rojo. Por ejemplo, en compuestos como  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  se ubica en el azul ( $\approx 450$  nm), mientras que en  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ , la emisión se encuentra en la región verde ( $\approx 520$  nm) y en el  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  en rojo ( $\approx 617$  nm). Estas transiciones, ampliamente sintonizables y de rápida desactivación radiativa, hacen que  $\text{Eu}^{2+}$  sea uno de los activadores más útiles en MLs para iluminación de estado sólido (Zhang et al., 2023; Dwivedi et al., 2023).

El rol de los activadores, que son pequeñas cantidades de iones de tierras raras incorporados en una red cristalina anfitriona, es proporcionar centros emisores con niveles electrónicos dentro de la banda prohibida del material, permitiendo la captura de portadores y emisión de fotones visibles. La teoría de

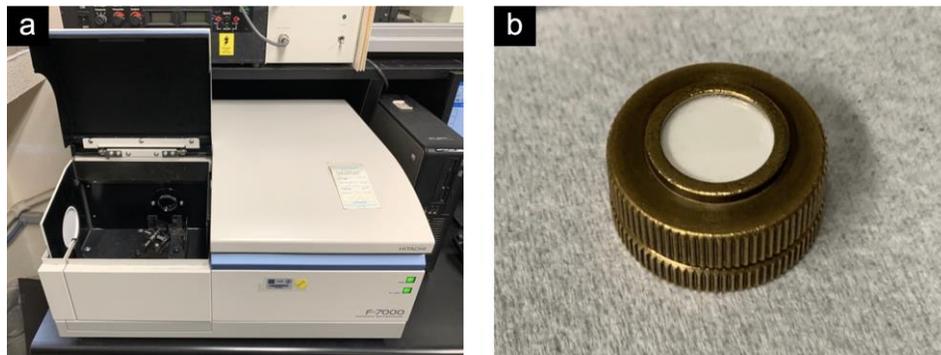
Judd–Ofelt se emplea para cuantificar la intensidad de estas transiciones, así como la eficiencia cuántica y las probabilidades radiativas en sistemas trivalentes de tierras raras (Adachi, 2022).

En cuanto a los espectros de fotoluminiscencia, es frecuente describirlos mediante dos tipos:

- **Espectro de excitación:** se obtiene variando la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ) y midiendo la intensidad de emisión en una sola longitud de onda fija ( $\lambda_{em}$ ). Este espectro revela las longitudes de onda en las que ocurre la absorción efectiva o aquellas que producen mayor luminiscencia del material. Esta información permite identificar bandas como la transición  $4f \rightarrow 5d$  en activadores como  $Ce^{3+}$  o  $Eu^{2+}$ , o las bandas de transferencia de carga en el caso de  $Eu^{3+}$  (Dwivedi et al., 2023; Zhang et al., 2023).
- **Espectro de emisión:** se obtiene manteniendo constante la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ), mientras se escanea la  $\lambda_{em}$ . En otras palabras, este es el espectro de la luminiscencia del material. Aquí se observan ya sea picos estrechos (propios de transiciones intra- $4f$  de  $Eu^{3+}$  o  $Sm^{3+}$ ) o bandas anchas (como las transiciones  $5d \rightarrow 4f$  de  $Eu^{2+}$  o  $Ce^{3+}$ ), que caracterizan el color y el ancho espectral de la emisión (Zhang et al., 2023).

A través de estos espectros se pueden calcular parámetros críticos como el desplazamiento de Stokes, el ancho de banda, la eficiencia cuántica y la vida media del estado excitado. Estos parámetros son críticos para evaluar el funcionamiento de materiales luminiscentes activados con tierras raras (Adachi, 2022).

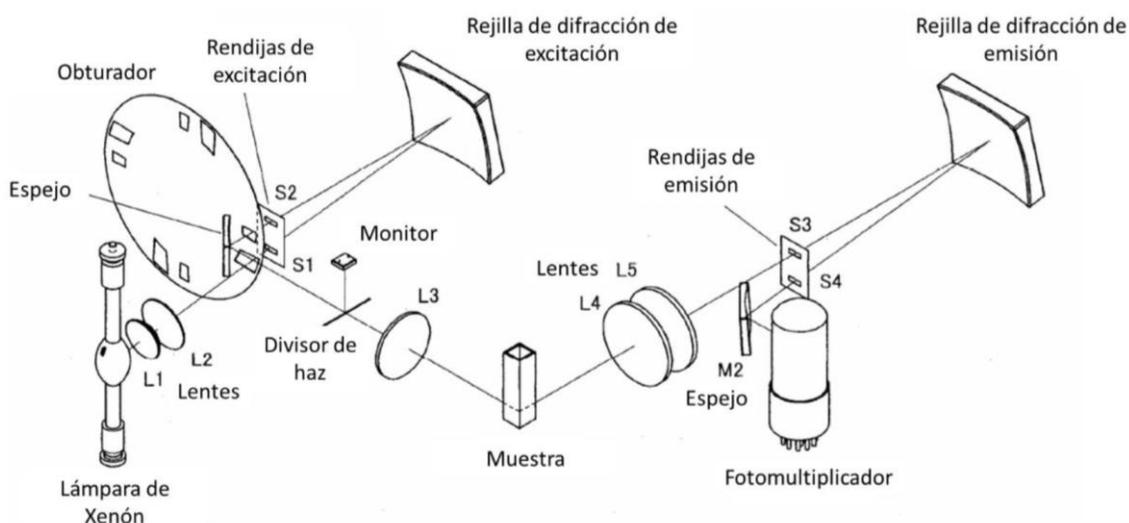
Para este trabajo, la medición de fotoluminiscencia fue realizada mediante el espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi F-7000 (Figura 23a), ubicado en el laboratorio de materiales luminiscentes del CNYN-UNAM. La Figura 24 muestra los componentes del espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi F-7000.



**Figura 23.** (a) Espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi F-7000 y (b) portamuestras utilizado para sujeción de muestras de polvos y pastillas luminiscentes.

Primero, como fuente de excitación, cuenta con una lámpara de xenón de 150 W que proporciona un amplio espectro desde UV hasta luz visible. La luz emitida atraviesa una rejilla de difracción (monocromador de excitación) que selecciona la  $\lambda_{ex}$ ; luego, esta luz incide sobre la muestra contenida en una celda apropiada (líquido, sólido o microplaca) (Hitachi High-Tech, 2023). En este trabajo, para sujetar los polvos y las pastillas luminiscentes, se utilizó el portamuestras mostrado en la Figura 23b.

Después de la interacción fotoeléctrica con el material, la luz emitida por fotoluminiscencia pasa por otro monocromador (monocromador de emisión), que discrimina la  $\lambda_{em}$  antes de llegar a un detector, típicamente un fotomultiplicador PMT R928F, que convierte la señal en una corriente eléctrica medida. El F-7000 permite ajustar la apertura (*slit width*) en ambos monocromadores, de 1 nm para espectros finos a 20 nm para señales de mayor intensidad, y operar en alta velocidad de escaneo (hasta 60,000 nm/min) con excelente relación señal-ruido ( $S/N \geq 800$  RMS) (Hitachi High-Tech, 2023; Triad Scientific, 2024). Para todas las mediciones reportadas en este trabajo se utilizó la apertura de 5 nm para ambos monocromadores y una velocidad de escaneo de 1200 nm/min. Asimismo, se utilizó un voltaje de fotomultiplicador (*PMT voltage*) de 350 V.



**Figura 24.** Componentes del espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi F-7000 (Rojas, 2024).

El proceso típico de medición comienza seleccionando una  $\lambda_{ex}$  que corresponde a una banda de absorción detectada en el espectro de excitación. Posteriormente, se mide el espectro de emisión asociado a esta  $\lambda_{ex}$ , registrando picos o bandas correspondientes a las transiciones características del ion activador. El espectro de excitación (tomado desde  $\lambda_{em}$  fijo) permite visualizar bandas de absorción efectivas. El

desplazamiento entre  $\lambda_{ex}$  y  $\lambda_{em}$  (desplazamiento de Stokes) resulta de la relajación vibracional entre niveles electrónicos y es un indicador del acoplamiento electrón-red (Adachi, 2022; Zhang et al., 2023).

### 2.3.8 Eficiencia Cuántica

La eficiencia cuántica es un parámetro fundamental para evaluar el desempeño de un material luminiscente, ya que describe la capacidad del material para convertir fotones absorbidos en fotones emitidos. Se define como el cociente entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por el material:

$$\Phi = N_{emitidos} / N_{absorbidos} \quad (3)$$

Este parámetro permite cuantificar cuán eficiente es un proceso de emisión luminosa desde el punto de vista fotónico, sin considerar la energía de los fotones involucrados.

Existen dos tipos principales de eficiencia cuántica en materiales luminiscentes: la eficiencia cuántica interna y la eficiencia cuántica externa. La interna se refiere únicamente a los procesos que ocurren dentro del material, es decir, considera el número de fotones emitidos internamente respecto a los fotones absorbidos, sin tener en cuenta pérdidas por reflexión, dispersión o reabsorción. Por otro lado, la externa considera cuántos de esos fotones emitidos internamente logran escapar del material y ser detectados externamente. Esta última es especialmente relevante en aplicaciones prácticas, como en MLs para iluminación o pantallas, donde el diseño del sistema puede afectar significativamente la cantidad de luz útil emitida al exterior.

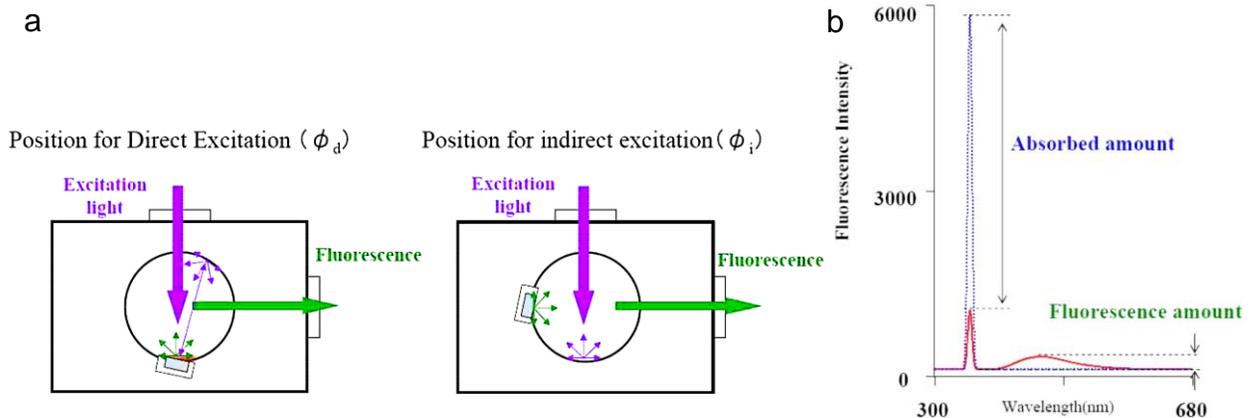
El entendimiento y la optimización de la eficiencia cuántica, tanto interna como externa, son cruciales para el desarrollo de materiales luminiscentes de alto rendimiento, especialmente en tecnologías de iluminación sólida, pantallas y detectores ópticos.

Para el presente trabajo la eficiencia cuántica externa se determinó utilizando el equipo Hitachi F-7000 equipado con una esfera integradora. En conjunto con el software FL Solutions en modo *Quantum Yield Calculation*, este equipo, por medio de un algoritmo de cálculo, permite determinar la eficiencia cuántica externa a partir de los espectros medidos bajo dos configuraciones: excitación directa y excitación indirecta (Figura 25a). En la configuración directa, el haz incidente excita directamente la muestra

luminiscente, lo que da lugar a procesos de dispersión, transmisión y absorción de una parte de la luz. En contraste, en la configuración indirecta, la excitación de la muestra se produce mediante la luz reflejada por las paredes internas de la esfera integradora. Esta configuración resulta especialmente útil para corregir el valor de la eficiencia cuántica considerando los efectos de re-excitación, ya que la luz dispersada y reflejada dentro de la esfera puede volver a incidir sobre la muestra, incrementando así el valor medido de la eficiencia cuántica. En cada configuración se obtienen dos espectros. El primer espectro corresponde solamente a la luz de excitación reflejada por la esfera y el blanco (pastilla del mismo material de la esfera que se coloca en el lugar de la muestra). El segundo espectro corresponde a la luz de excitación combinada con la luz emitida por luminiscencia de la muestra. Un ejemplo de los dos espectros se muestra en la Figura 25b, donde la línea azul punteada representa el espectro que comprende únicamente la luz de excitación mientras que la línea roja representa el espectro de la luz de excitación combinada con la luminiscencia de la muestra. La diferencia entre los dos espectros en la región de excitación representa la absorción de la luz de excitación por la muestra luminiscente. La ecuación utilizada para calcular la eficiencia cuántica externa a partir de los datos obtenidos por el equipo es la siguiente:

$$\Phi_E = \Phi_d - 1(1 - A_d)\Phi_i \quad (4)$$

donde  $\Phi_d$  representa la eficiencia cuántica interna directa,  $\Phi_i$  es la eficiencia cuántica interna indirecta y  $A_d$  es la absorbancia de la muestra en configuración de excitación directa.



**Figura 25.** (a) Configuraciones para la medición de espectros para la eficiencia cuántica y (b) ejemplo de los dos espectros necesarios para la obtención de la eficiencia cuántica: espectro que comprende únicamente la luz de excitación (línea azul punteada) y el espectro de la luz de excitación combinada con la luminiscencia de la muestra (línea roja) (Hitachi High-Tech, 2023).

Los parámetros utilizados en el equipo para medir la eficiencia cuántica externa fueron los siguientes: un voltaje de 350 V, aperturas de excitación y emisión de 5 nm, longitud de onda de excitación de 465 nm, y una velocidad de medición de 1200 nm/min.

### 2.3.9 Espectroscopía de emisión con esfera integradora

La espectroscopía de emisión con esfera integradora es una técnica utilizada para la caracterización óptica de fuentes de luz, particularmente en aplicaciones que requieren una medición precisa e integral del espectro de emisión. Esta técnica combina un espectrómetro con una esfera integradora. La esfera integradora es un dispositivo óptico recubierto internamente con un material difusor altamente reflectante y que permite recolectar la luz emitida por una fuente desde todas las direcciones. Por medio de esta configuración, se obtiene una medición espectral representativa del total de la radiación emitida y es independiente del ángulo de emisión de la fuente.

El objetivo principal de esta técnica es determinar con alta fidelidad el contenido espectral de la radiación luminosa, lo que resulta fundamental en el estudio y desarrollo de fuentes de luz como los LEDs, en especial, tratándose de dispositivos diseñados para aplicaciones de iluminación. En el presente trabajo, esta metodología ha sido aplicada a la caracterización de LEDs azules, como también, del prototipo del dispositivo de luz blanca basado en LED azul recubierto con la mezcla de materiales luminiscentes.

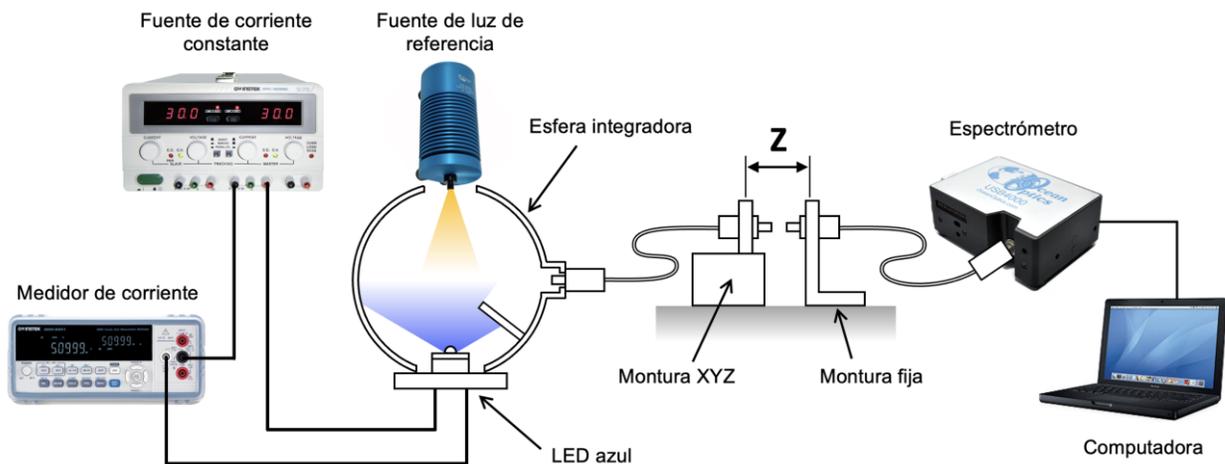
Mediante la espectroscopía de emisión con esfera integradora es posible obtener varios parámetros espectrales y colorimétricos relevantes, tales como:

- **Espectro de emisión:** proporciona información detallada sobre la distribución espectral de potencia de la fuente de luz, incluyendo las contribuciones de la emisión directa del LED y la emisión secundaria de los materiales luminiscentes.
- **Temperatura de color correlacionada (CCT):** describe la apariencia cromática de la luz emitida en términos de la temperatura de un cuerpo negro ideal que emite una luz de color similar. Es un parámetro clave en aplicaciones de iluminación, ya que está relacionado con la percepción visual del color o tonalidad de la luz blanca generada.

- **Índice de reproducción cromática (CRI):** cuantifica la capacidad de una fuente de luz para reproducir fielmente los colores de los objetos en comparación con una fuente de referencia. Es especialmente importante en la evaluación de fuentes de luz blanca, ya que una conversión espectral inadecuada puede dar lugar a deficiencias en la reproducción cromática.

Cabe señalar que, si bien la esfera integradora permite recolectar toda la luz emitida por la fuente, el arreglo experimental utilizado en este trabajo no cuenta con la calibración fotométrica necesaria para la medición del flujo luminoso absoluto. Por lo tanto, los resultados obtenidos se centran en el análisis espectral y colorimétrico, sin incluir la evaluación cuantitativa del rendimiento luminoso total de los dispositivos.

En el arreglo experimental para este trabajo se utilizó un espectrómetro Ocean Optics USB4000 acoplado mediante fibras ópticas Ocean Optics P400-2-UV-VIS a una esfera integradora de aproximadamente 15 cm de diámetro. Para la calibración del arreglo experimental se empleó una lámpara de referencia Ocean Optics HL-2000 de 2960K térmicamente estabilizada. Debido a la alta intensidad de los LEDs azules y para evitar la saturación del espectrómetro se utilizó un atenuador de espacio libre comprendido por una montura XYZ y dos fibras encontradas. En esta configuración, a mayor distancia entre fibras (Z) se logra mayor atenuación de la señal óptica. Este arreglo experimental fue montado en uno de los laboratorios del departamento de Óptica de CICESE y su diagrama se muestra en la Figura 26.



**Figura 26.** Diagrama del arreglo experimental para caracterización de LEDs azules y dispositivo de luz blanca.

Para cerciorarse que la respuesta espectral del sistema no depende de la distancia Z del atenuador de espacio libre, se midieron y se compararon los espectros de la lámpara de referencia para diferentes valores de Z, desde el mínimo hasta el máximo, sin determinar diferencias considerables para el rango

visible. Puesto que el espectrómetro en cuestión arroja el espectro sin corrección por la responsividad del fotodetector, fue necesario determinar la responsividad de todo el sistema manualmente. La responsividad normalizada del sistema se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$R_{\text{norm}} = R / R_{\text{max}} \quad (5)$$

donde  $R_{\text{max}}$  es el valor máximo de la responsividad absoluta  $R$ , calculada utilizando la ecuación:

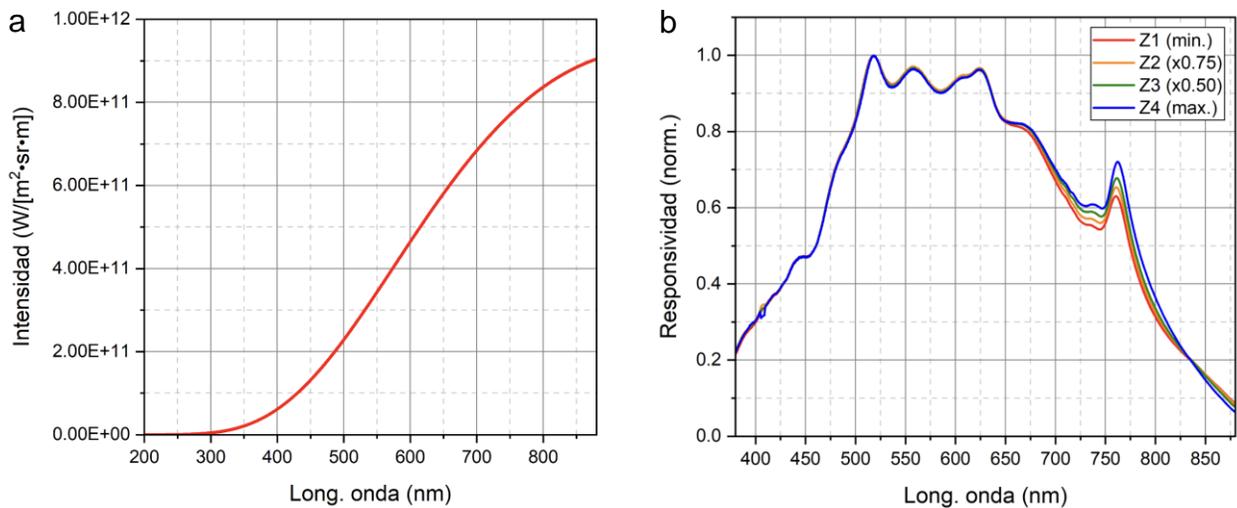
$$R = L / L_{\text{BB}} \quad (6)$$

donde  $L$  es el espectro medido experimentalmente de la lámpara de referencia restándole la corriente de oscuridad y  $L_{\text{BB}}$  es el espectro teórico de un cuerpo negro determinado por la siguiente ecuación:

$$L_{\text{BB}}(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (7)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura del cuerpo negro en grados Kelvin, que en este caso es 2960K.

La Figura 27a muestra el espectro calculado de un cuerpo negro calentado a 2960K y la Figura 27b muestra las responsividades del arreglo experimental con esfera integradora para diferentes valores de  $Z$  del atenuador de espacio libre.



**Figura 27.** (a) Espectro calculado de un cuerpo negro a 2960K y (b) responsividad del arreglo experimental con esfera integradora para la caracterización de LEDs azules para diferentes valores de  $Z$  del atenuador de espacio libre.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

---

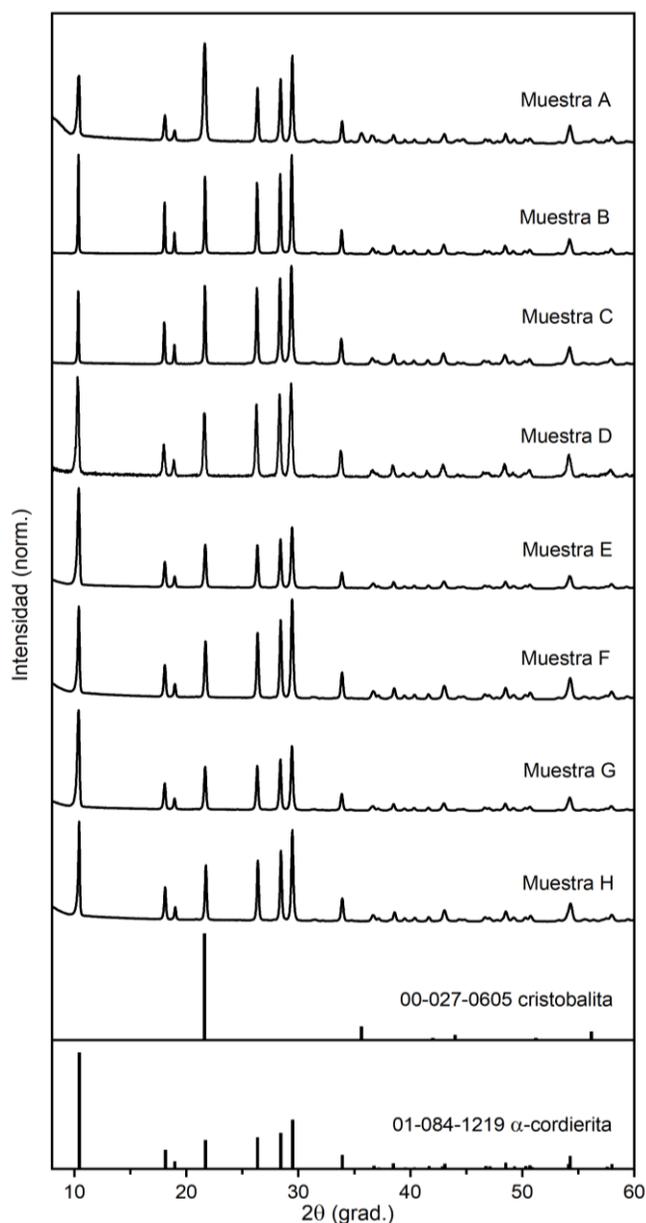
En este trabajo se obtuvieron muestras luminiscentes en forma de polvo y pastilla de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  mediante el método de combustión de solución, seguido de un tratamiento térmico en atmósfera reductora. Las muestras fueron caracterizadas mediante diversas técnicas con el fin de evaluar sus propiedades luminiscentes y fisicoquímicas. Posteriormente, se seleccionó la muestra en forma de polvo que presentó las mejores características luminiscentes para su implementación en un prototipo de dispositivo de luz blanca. Esta fue combinada con YAG:Ce y depositada sobre un LED azul. Para este fin, se prepararon múltiples mezclas de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  y YAG:Ce, variando la proporción entre ambos materiales, y se realizó la caracterización espectral del dispositivo de luz blanca. A partir de los espectros obtenidos, se determinaron parámetros clave como las coordenadas  $x,y$  en el espacio de color CIE 1931, la temperatura de color correlacionada (CCT) y el índice de reproducción cromática (CRI).

### 3.1 Análisis estructural y morfológico de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$

#### 3.1.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina de las muestras de polvos y pastillas luminiscentes se determinó mediante el análisis de los espectros XRD y su comparación con las tarjetas de la base de datos JCPDS. La Figura 28 muestra los difractogramas de las ocho muestras junto con los patrones estándar de JCPDS 01-084-1219 y 00-027-0605, correspondientes a las fases cristalinas de  $\alpha$ -cordierita y cristobalita, respectivamente.

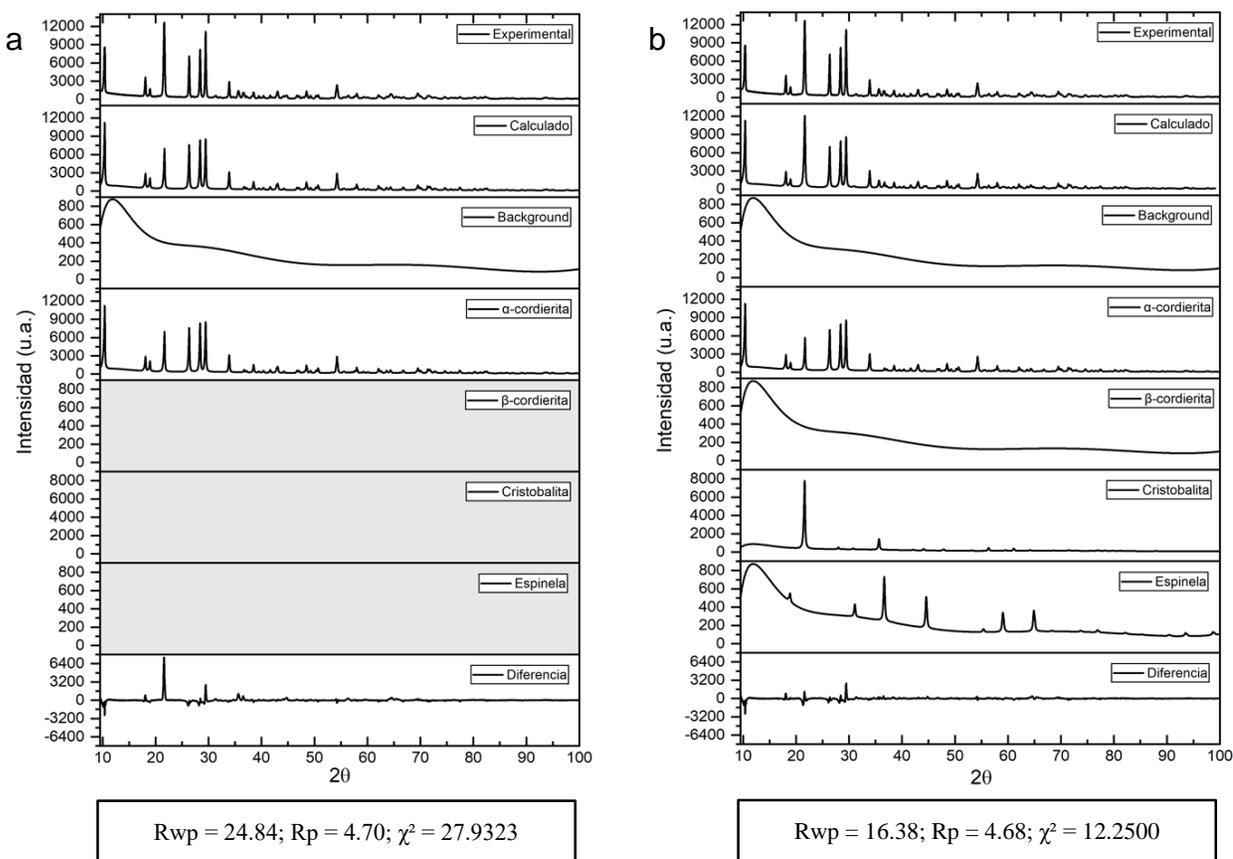
Se observa que para todas las muestras, la posición de los picos de difracción coincide principalmente con el patrón estándar de la fase cristalina de  $\alpha$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . Sin embargo, el espectro XRD de la muestra A presenta un pico de mayor intensidad en  $2\theta \approx 22^\circ$  y dos pequeños picos adicionales en  $2\theta \approx 36^\circ$  y  $56^\circ$ . Lo anterior se puede atribuir a una impureza, específicamente a la cristobalita, debido al exceso de sílice añadido durante la síntesis de esta muestra. La cristobalita es una fase cristalina del  $\text{SiO}_2$  con estructura tetragonal, conocida por ser estable únicamente a temperaturas superiores a  $1470^\circ\text{C}$  (Şan et al., 2009). Sin embargo, se ha reportado que puede cristalizar a temperaturas más bajas y existir en forma metastable, conocida como baja-cristobalita (Shinohara y Kohyama, 1990; Zhang et al., 2018).



**Figura 28.** Difractogramas de las muestras de polvos y pastillas luminiscentes.

Con la finalidad de cuantificar las posibles impurezas, se empleó la técnica de refinamiento Rietveld utilizando la aplicación Profex. Junto con la cristobalita, en la muestra A también se confirmó la presencia de la fase de espinela  $MgAl_2O_3$ . Para esta muestra se estimó que las concentraciones de las fases  $\alpha$ -cordierita, cristobalita y espinela fueron de 85.7%, 9.8% y 4.5%, respectivamente. No se detectó presencia de  $\beta$ -cordierita que es una fase ortorrómbica de  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ . Los espectros XRD del resto de las muestras mostraron una fase de  $\alpha$ -cordierita más pura, lo cual puede atribuirse a dos factores: no se utilizó exceso de sílice en la preparación de estas muestras, y la temperatura de recocido fue más alta, lo que probablemente contribuyó a una fase cristalina de  $\alpha$ -cordierita más pura y mejor formada. La Figura 29 muestra los resultados del refinamiento Rietveld para la muestra A. La primera imagen (Figura 29a)

muestra los resultados considerando únicamente la fase de  $\alpha$ -cordierita para el cálculo y la segunda imagen (Figura 29b), considerando las posibles impurezas, específicamente  $\beta$ -cordierita, cristobalita y espinela. Se puede apreciar que, considerando las posibles impurezas para el cálculo, se logra reducir la magnitud del error o diferencia entre los datos experimentales y los calculados, lo cual se puede ver en la gráfica inferior denominada “Diferencia”.

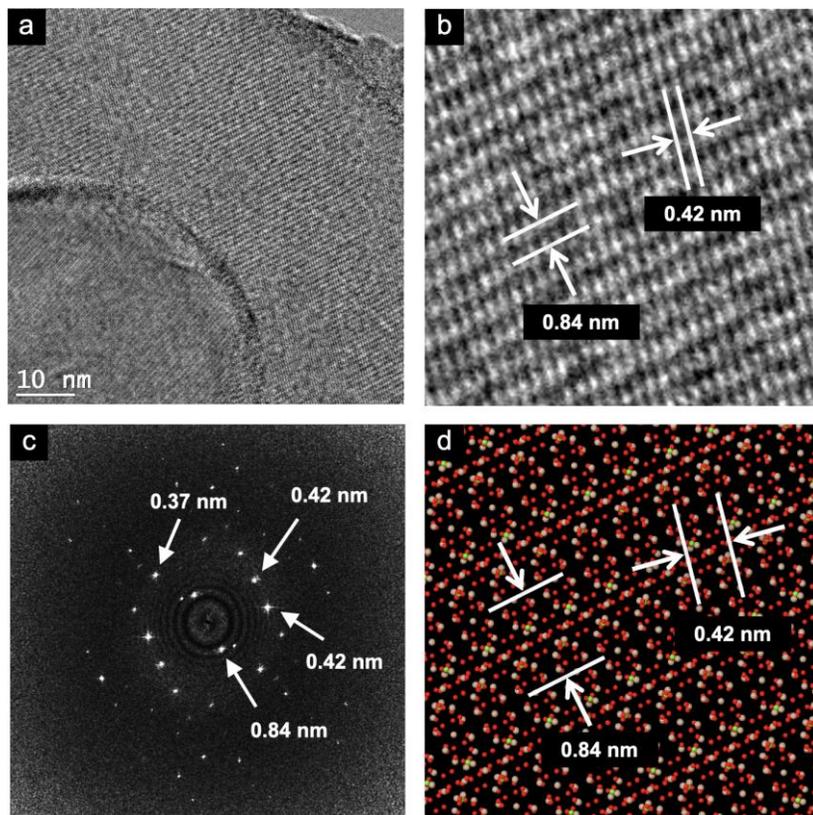


**Figura 29.** Resultados del refinamiento Rietveld para muestra A considerando la presencia de las posibles fases cristalinas: (a)  $\alpha$ -cordierita y (b)  $\alpha$ -cordierita,  $\beta$ -cordierita, cristobalita y espinela.

Continuando con el análisis de los difractogramas, se observa que los espectros correspondientes a las muestras E, F, G y H presentan diferencias. En particular, para las muestras C, F y H, calcinadas y analizadas en forma de pastilla, el pico  $2\theta \approx 10.4^\circ$ , correspondiente al plano cristalino [1 0 0] tiene una menor intensidad con respecto a los demás picos. Esto probablemente se puede atribuir a una cristalización superficial de la  $\alpha$ -cordierita con orientación preferida, cuando el material es calcinado en pastilla.

Adicionalmente a la identificación de la estructura cristalina mediante caracterización por XRD, se realizó un análisis utilizando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución con la finalidad de observar la red cristalina y confirmar si esta corresponde a la fase de la  $\alpha$ -cordierita.

La Figura 30a y su vista más detallada en la Figura 30b, muestran una micrografía obtenida mediante STEM de alta resolución de una de las partículas de la muestra A, revelando una red cristalina con la máxima distancia entre planos atómicos de aproximadamente 0.84 nm, que coincide con la distancia entre planos formados por los canales de oxígeno de la estructura hexagonal de  $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . Se realizó un análisis de transformada rápida de Fourier (FFT) (Figura 30c) sobre la imagen obtenida (Figura 30a) para estimar los espaciamientos entre planos cristalográficos y su orientación. El análisis FFT reveló que la estructura cristalina presenta planos atómicos con distancias interplanares de 0.84, 0.42 y 0.37 nm. Adicionalmente, mediante la aplicación JMol (un visualizador 3D de estructuras químicas), se analizó la estructura cristalina teórica de la  $\alpha$ -cordierita (Figura 30d) y se comparó con los resultados del análisis de la imagen FFT, concluyendo que los planos cristalinos que aparecen en el círculo externo de la Figura 30a, podrían corresponder a la  $\alpha$ -cordierita observada en dirección  $\langle 201 \rangle$ . Esto concuerda con el análisis previamente reportado por Hu et al. (2021). Los planos atómicos con distancia interplanar de 0.37 nm corresponden al área dentro del círculo que aparece en la esquina inferior izquierda de la Figura 30a, y posiblemente pertenecen a una fase cristalina adicional que existe como impureza.

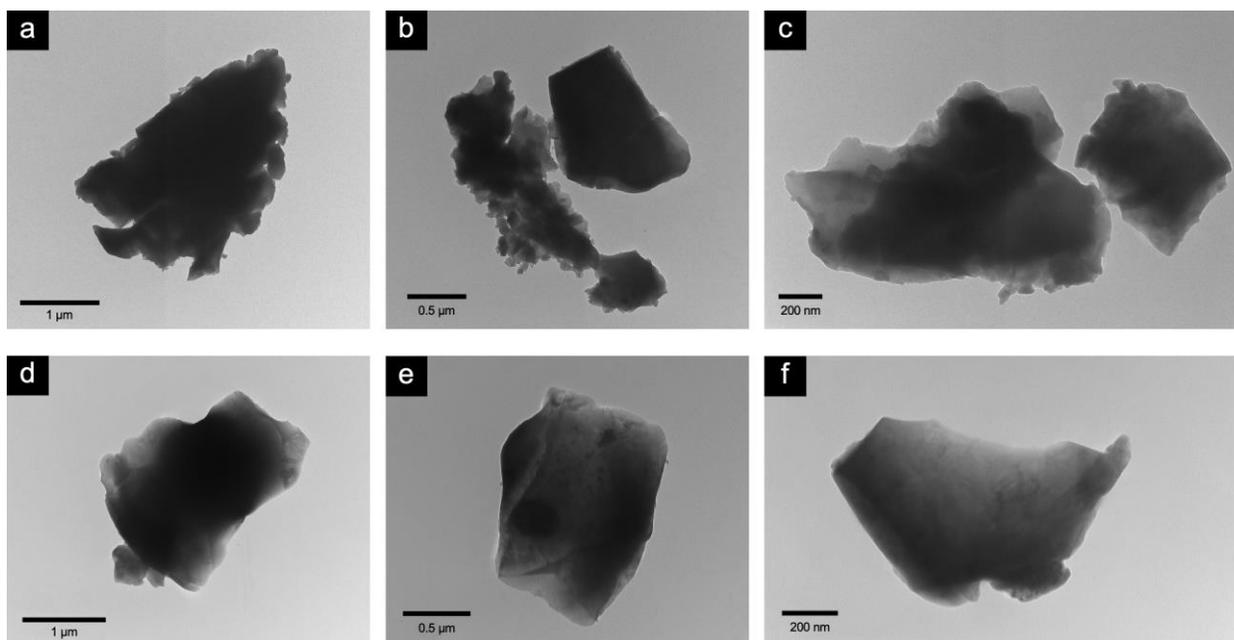


**Figura 30.** Micrografías STEM de la muestra A: (a) vista general de los planos atómicos detectados en una de las partículas de la muestra, (b) vista detallada mostrando las distancias entre planos atómicos detectados, (c) análisis FFT de la Figura 29a, y (d) captura de pantalla del software JMol que muestra la estructura cristalina de la  $\alpha$ -cordierita con anotaciones, ambas indicando las distancias interplanares entre los canales de oxígeno observados a lo largo de la dirección  $\langle 201 \rangle$ .

### 3.1.2 Morfología

La morfología de las muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 31 muestra micrografías TEM de partículas correspondientes a las muestras A y D, tratadas térmicamente y analizadas en forma de polvo. Ambas evidencian cristalización; sin embargo, presentan diferencias notables en su morfología. Las partículas en la muestra A, calcinada a 1300°C durante 1 hora, exhiben bordes irregulares; se observaron múltiples aglomeraciones de pequeños cristalitas alrededor de las partículas, lo cual es particularmente evidente en la Figura 31b.

En contraste, las partículas de la muestra D, calcinada a 1400 °C por 2 horas, aunque de tamaño similar, presentan bordes más definidos y regulares. Esta diferencia probablemente se deba a que, en la muestra A, los pequeños cristales no llegaron a fusionarse completamente, a diferencia de lo ocurrido en la muestra D, que fue sometida a una mayor temperatura y por más tiempo. Este incremento en temperatura y tiempo de la calcinación podría haber favorecido la fusión o sinterización de los cristalitas, dando lugar a zonas cristalinas de mayor tamaño y, por ende, a bordes más suavizados en las partículas.

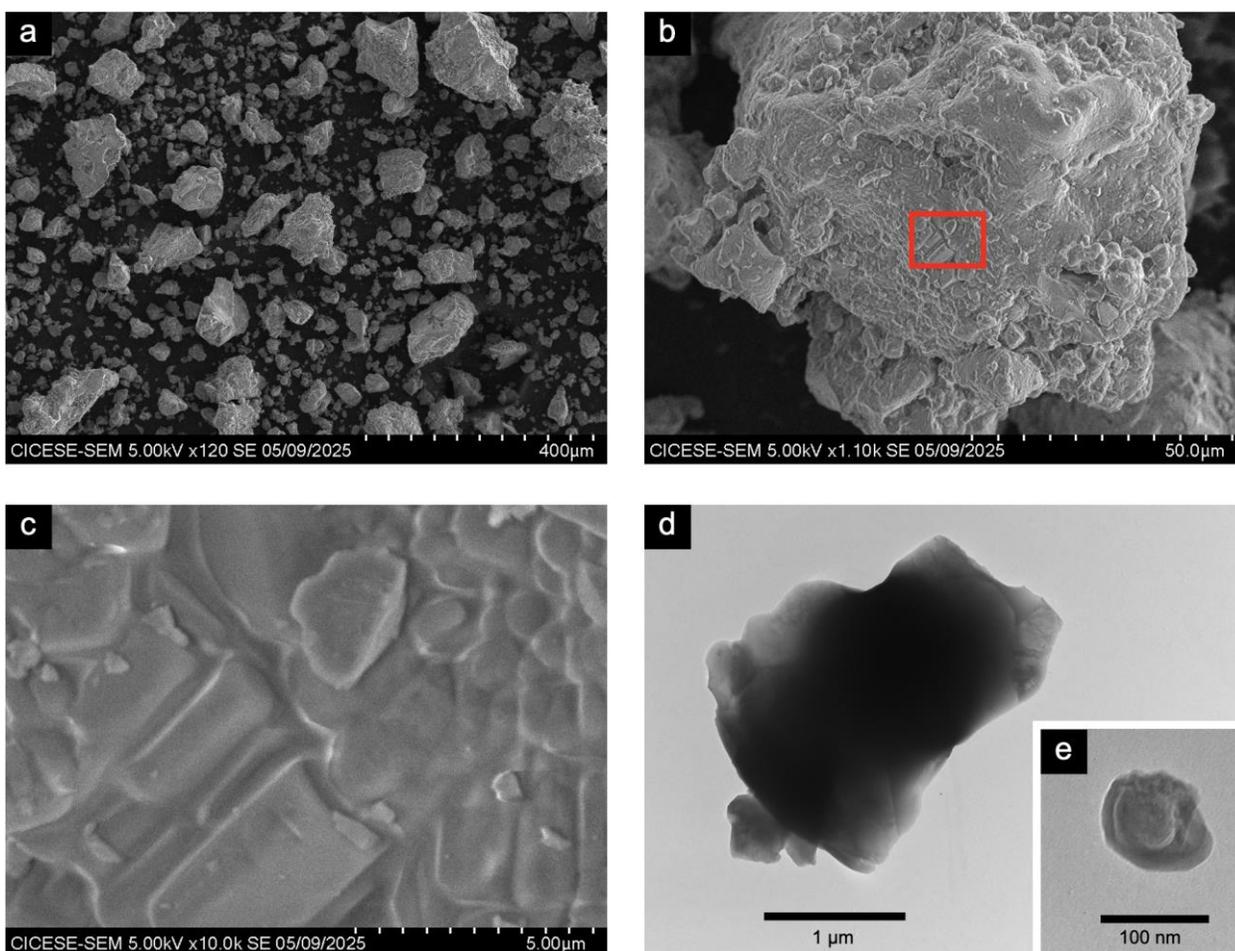


**Figura 31.** Micrografías TEM de polvos de muestra A calcinada a 1300°C por 1 hora (a,b,c) y muestra D calcinada a 1400°C por 2 horas (d,e,f).

Las micrografías SEM de la muestra D, mostradas en la Figura 32, revelan que las partículas del polvo analizado presentan un tamaño que varía entre aproximadamente 0.1 y 200 μm (Figura 32a). Las partículas

de la muestra se presentan en forma de aglomeraciones de cristales fusionados entre si (Figura 32b). Exhiben una morfología superficial relativamente lisa a nivel micrométrico, acompañada de bordes bien definidos. En las superficies de las partículas se pueden observar múltiples dominios cristalinos (Figura 32c), con direcciones de crecimiento dispuestas de manera arbitraria y fusionados entre si formando regiones policristalinas continuas y además, evidenciando un proceso de sinterización.

Por otro lado, en las micrografías TEM de la misma muestra (Figuras 32d,e), también se observan partículas con bordes claramente definidos, lo que confirma una buena cristalinidad. Asimismo, se observa que las partículas están compuestas, aparentemente, por capas sucesivas de cristales. Al igual que en las observaciones SEM, el tamaño de las partículas detectadas mediante TEM también abarca un amplio rango, entre 0.1 y 200  $\mu\text{m}$ .

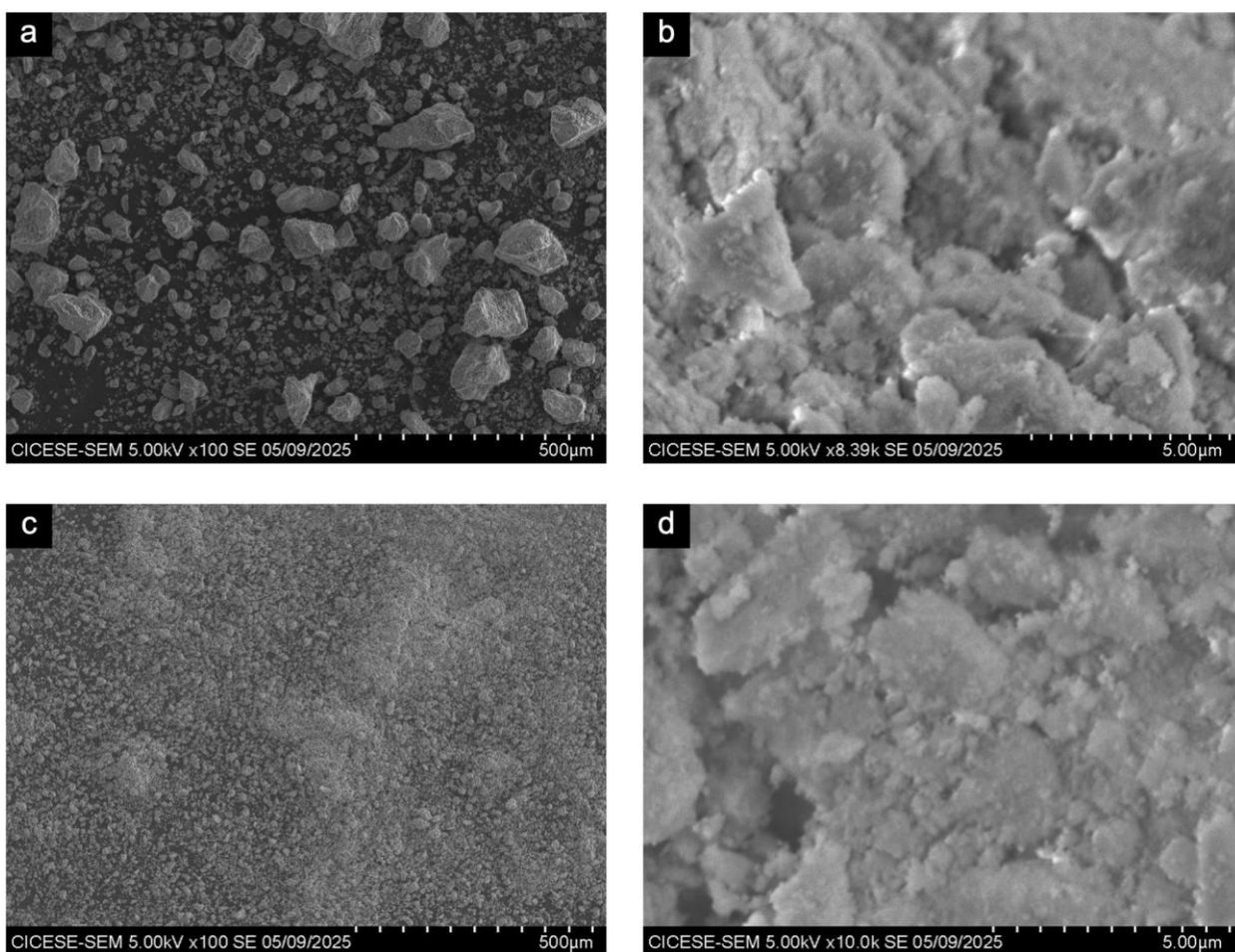


**Figura 32.** Micrografías SEM (a,b,c) y TEM (d,e) de las partículas de polvo de la muestra D calcinada.

Continuando con el análisis morfológico de las muestras mediante SEM, también se analizaron las muestras E, F, G y H, tanto antes como después de la calcinación. La Figura 33 muestra las micrografías

obtenidas de la muestra sin moler y la muestra molida, antes de la calcinación. Se aprecia con claridad el efecto de la molienda en molino de bolas. En la muestra molida se observa una notable reducción y homogenización en el tamaño de las partículas en comparación con el polvo sin moler. El tamaño de las partículas en la muestra sin molienda varía entre 0.6 y 250  $\mu\text{m}$ , mientras que en la muestra molida se encuentra en un rango más reducido, entre 0.5 y 50  $\mu\text{m}$ .

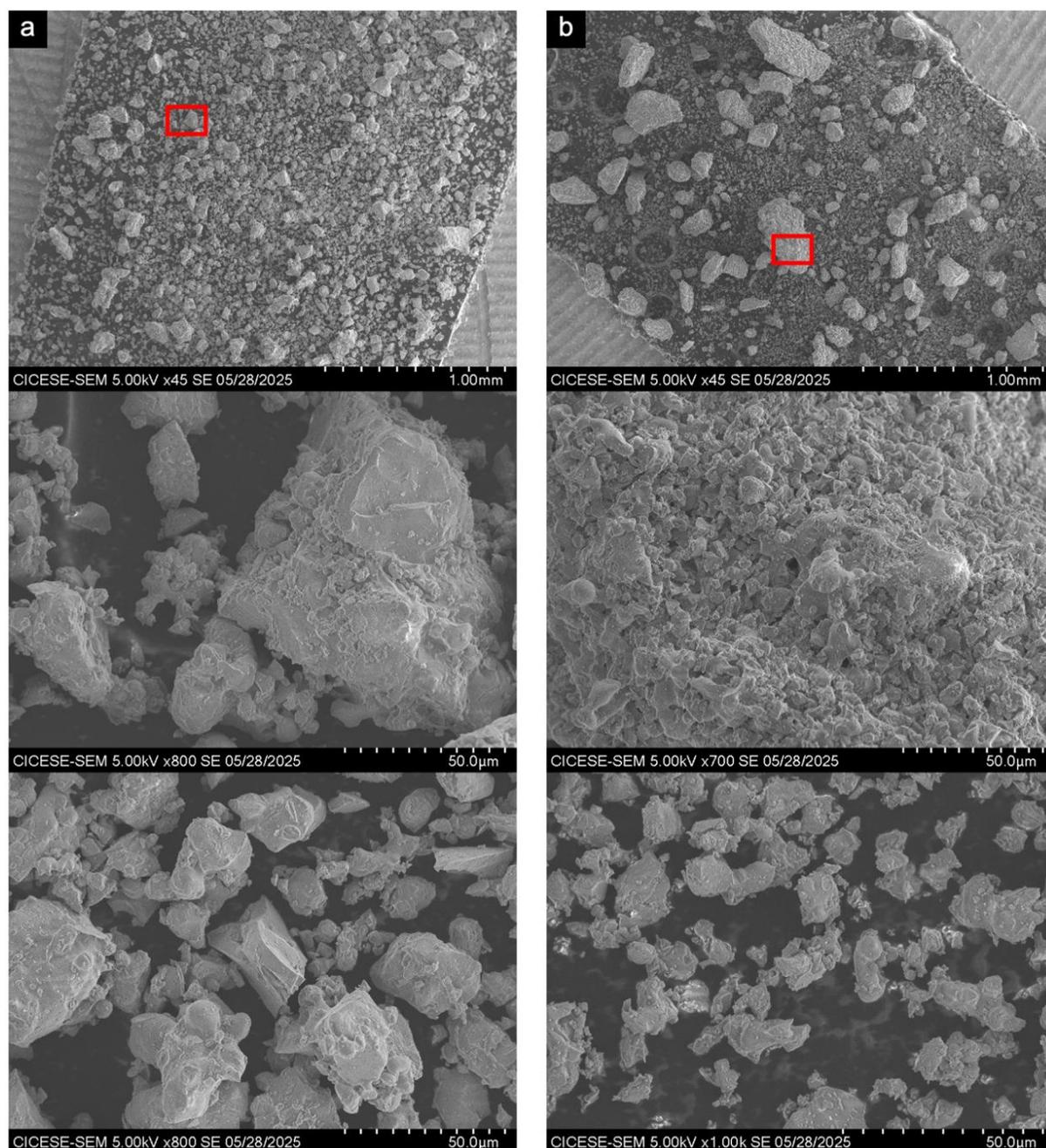
En cuanto a la morfología, las partículas de ambas muestras presentan una estructura amorfa, sin evidencia clara de cristalización. Esto confirma que es necesario someter el material a un proceso posterior de calcinación con el fin de inducir la formación de la fase cristalina deseada. Asimismo, en este caso es evidente que el proceso de molienda, por sí solo, no produce suficiente calor para inducir cambios morfológicos o cristalización del material.



**Figura 33.** Micrografías SEM de muestras sintetizadas por SCS sin calcinar: (a,b) polvo sin moler y (c,d) polvo molido.

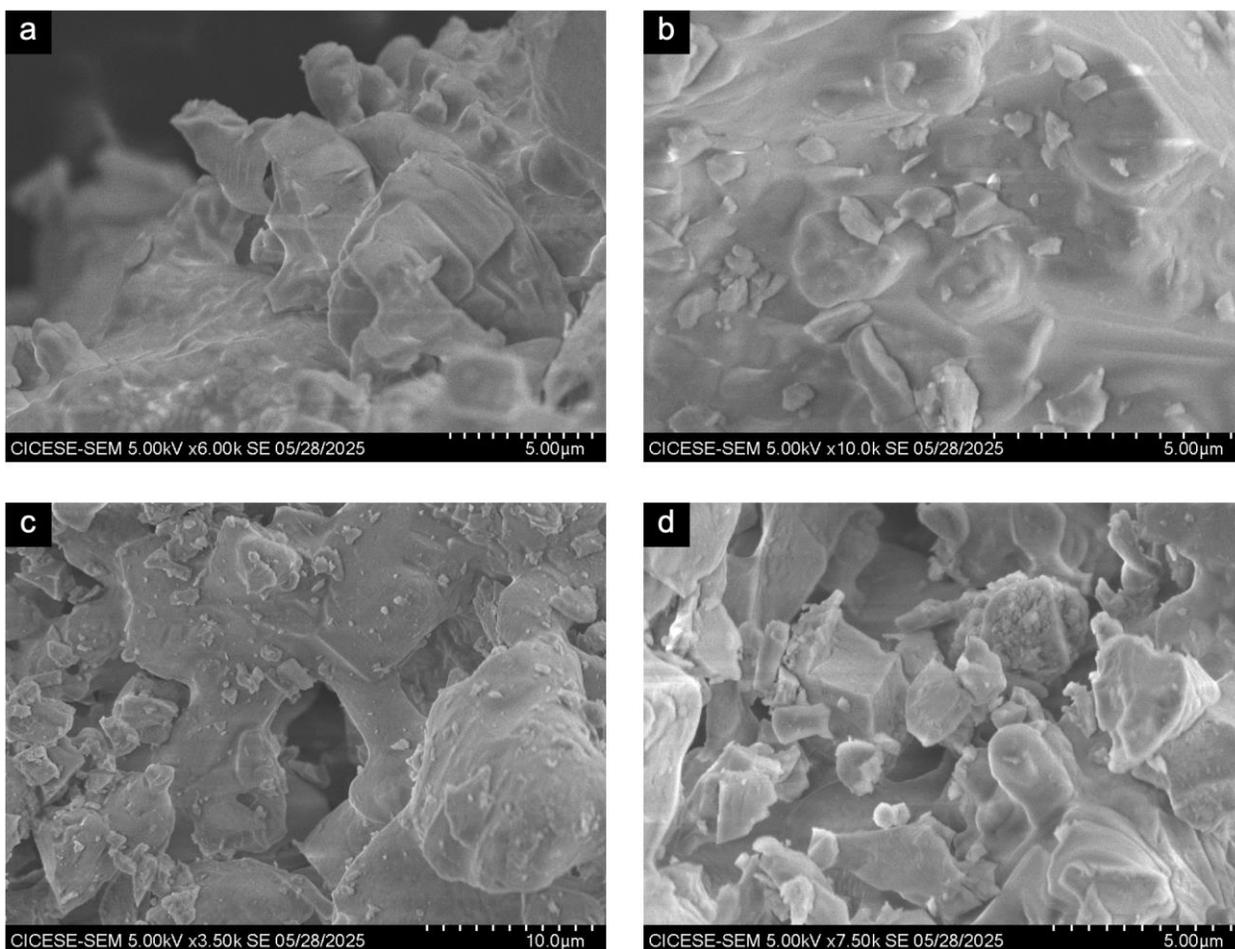
La Figura 34 muestra las micrografías SEM generales correspondientes a las muestras E y G, calcinadas y analizadas en forma de polvo sin moler y molido, respectivamente. Se aprecia que el polvo sin moler

(Figura 34a) es más homogéneo en cuanto al tamaño de partículas, con un rango entre 2 y 240  $\mu\text{m}$ . El polvo molido (Figura 34b) presenta partículas más grandes, como también, partículas muy pequeñas, teniendo un rango de 1 a 490  $\mu\text{m}$ . Analizando a detalle las partículas, se puede observar que, tanto para el polvo molido como para el polvo sin moler, las partículas están formadas por cristales fusionados entre ellos. Sin embargo, las partículas del polvo molido contienen cristales más pequeños y una mayor cantidad de huecos de aire a comparación con el polvo sin moler. La morfología en ambos es similar.



**Figura 34.** Micrografías SEM generales de muestras calcinadas a 1350°C por 2 horas en forma de: (a) polvo sin moler – muestra E y (b) polvo molido – muestra G.

En la Figura 35 se muestran las micrografías correspondientes a las mismas muestras E y G, pero a mayores aumentos, permitiendo distinguir múltiples cristalitas individuales sinterizados entre ellos, formando zonas policristalinas continuas, al igual que en la muestra D.

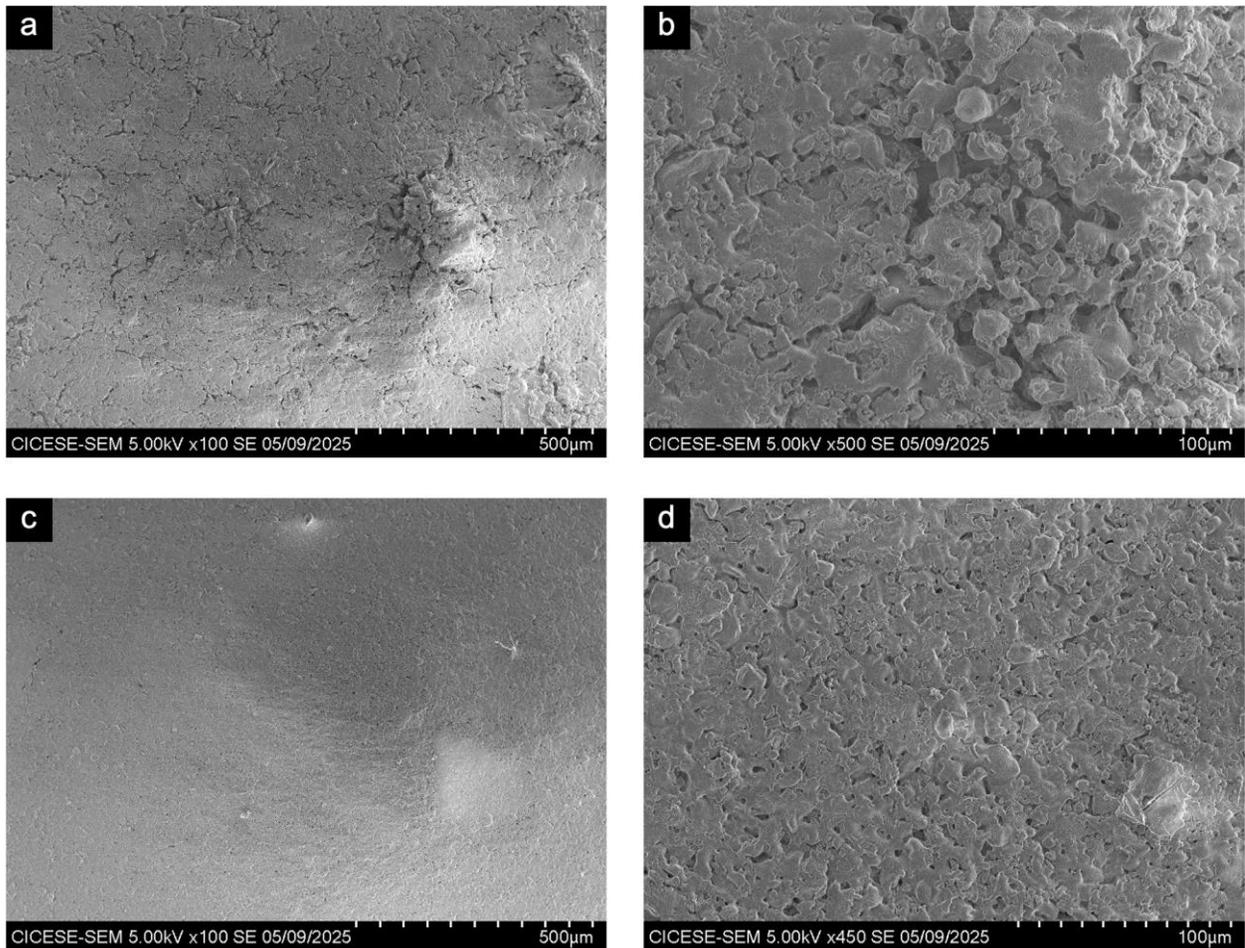


**Figura 35.** Micrografías SEM de las zonas policristalinas de las muestras calcinadas a 1350°C por 2 horas en forma de: (a,b) polvo sin moler – muestra E y (c,d) de polvo molido – muestra G.

Posteriormente, se realizó el análisis de las muestras F y H, calcinadas en forma de pastilla fabricada de polvo sin moler y molido, respectivamente. Las micrografías SEM, mostradas en la Figura 36, permiten observar diferencias notables en la microestructura superficial entre la pastilla obtenida a partir de polvo molido y la pastilla de polvo sin moler. La pastilla fabricada con polvo previamente molido (Figura 36c) presenta una superficie más homogénea y uniforme en comparación con la pastilla elaborada a partir de polvo sin moler (Figura 36a), la cual exhibe una mayor cantidad de grietas, además de que estas son de mayor tamaño.

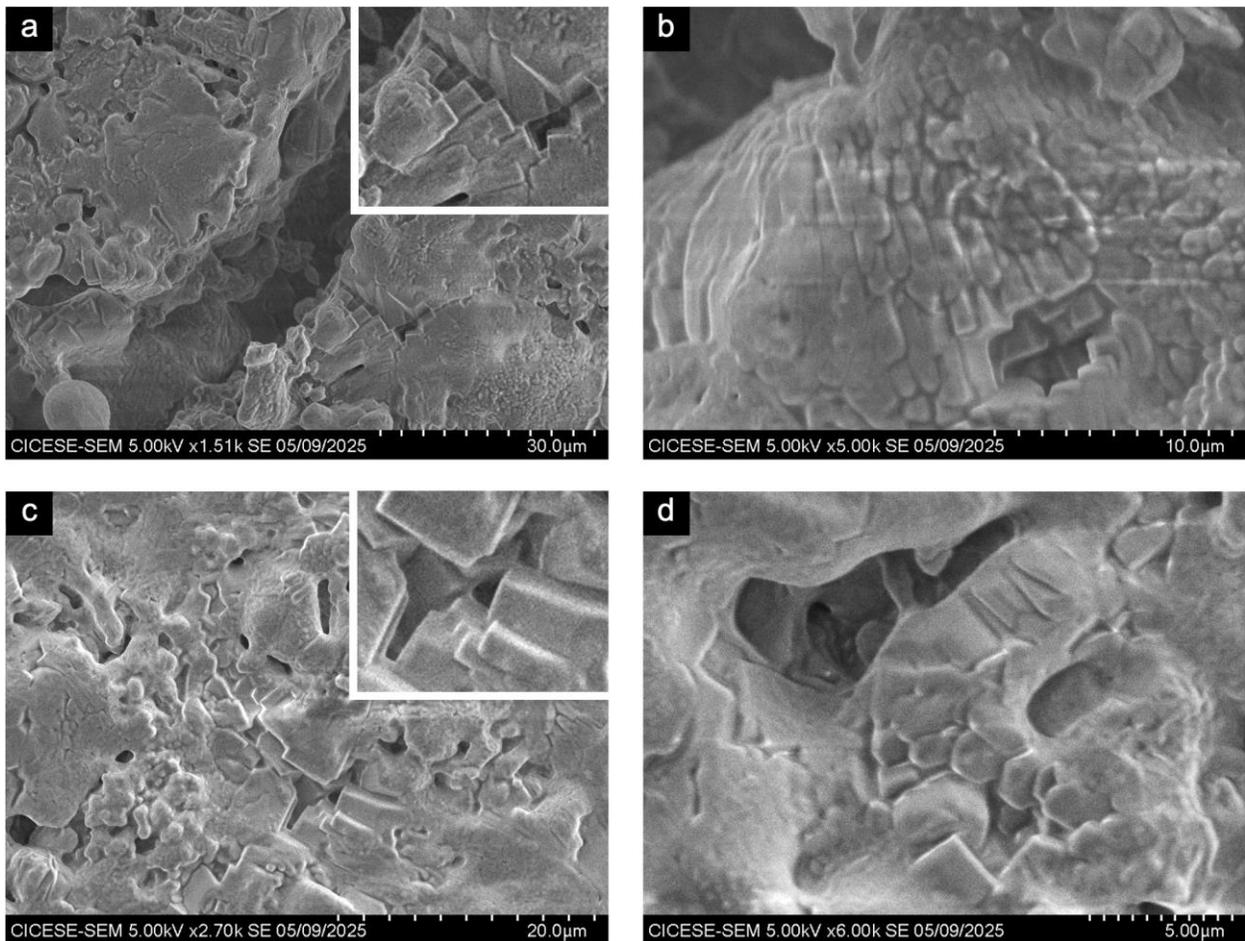
A mayores aumentos, se evidencia que la pastilla sin moler está compuesta por partículas de mayor

tamaño fusionadas entre sí (Figura 36b), mientras que en la pastilla de polvo molido las partículas son más pequeñas, aunque igualmente sinterizadas (Figura 36d). En ambas muestras se observa un patrón de agrietamiento distribuido a lo largo de toda la superficie; sin embargo, la pastilla proveniente del polvo sin moler muestra zonas sinterizadas más amplias y continuas, libres de grietas, en comparación con la obtenida a partir del polvo molido donde el agrietado, aunque de menor tamaño, es más frecuente.



**Figura 36.** Micrografías SEM generales de la superficie de las muestras calcinadas a 1350°C por 2 horas en forma de pastilla: (a,b) de polvo sin moler – muestra F y (c,d) de polvo molido – muestra H.

Las micrografías SEM obtenidas a mayores aumentos (Figura 37) revelan que ambas muestras F y H presentan una morfología similar en términos de distribución y forma de los dominios cristalinos. Se observa que la dirección del crecimiento de los cristalitos es, aparentemente, aleatoria. En la muestra H se identificaron algunos cristalitos orientados de forma perpendicular a la superficie, con una sección transversal de forma hexagonal (Figura 37d). Dado que la fase  $\alpha$ -cordierita posee una estructura cristalina hexagonal, la presencia de estos cristalitos permite confirmar que dicha fase está efectivamente presente en la muestra analizada.



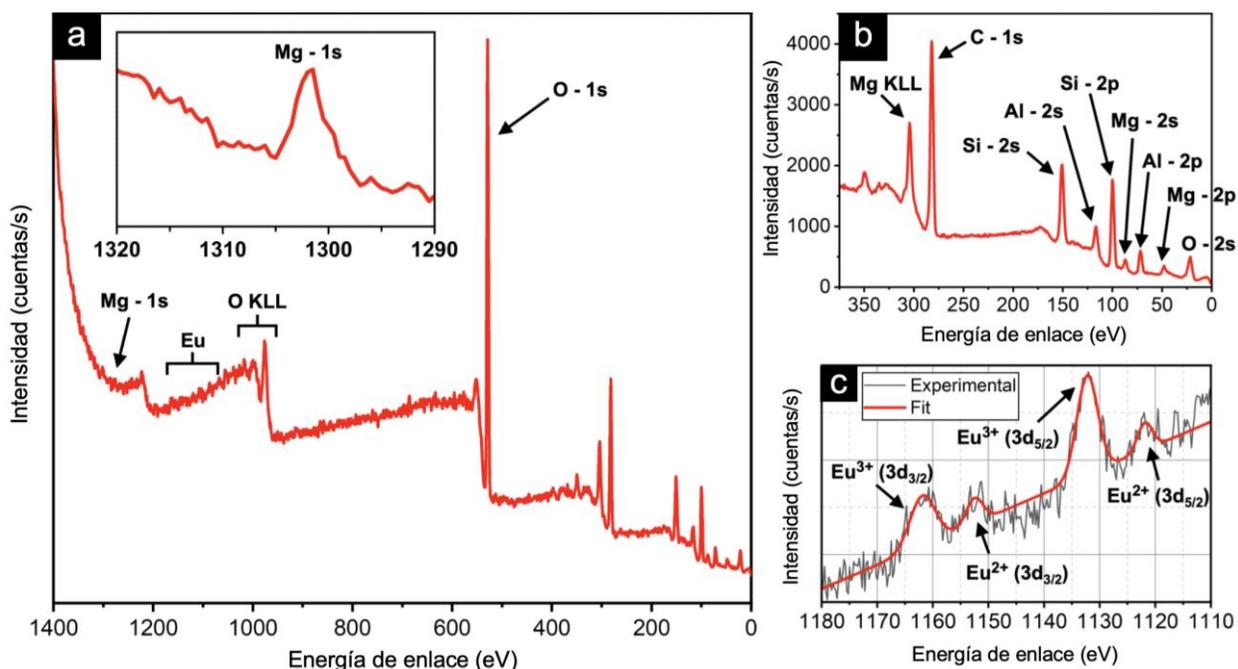
**Figura 37.** Micrografías SEM de las zonas policristalinas de las muestras calcinadas a 1350°C por 2 horas en forma de pastilla: (a,b) de polvo sin moler – muestra F y (c,d) de polvo molido – muestra H.

### 3.2 Análisis elemental de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$

La composición elemental de las muestras luminiscentes de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  se estudió por medio de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS/EDX). Los análisis por EDS/EDX se llevaron a cabo tanto en el microscopio STEM como en el SEM.

La muestra A fue analizada mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) con el fin de identificar y confirmar la presencia de los elementos. La Figura 38a muestra el espectro completo de XPS, con un recuadro que presenta la banda de Mg obtenida mediante un escaneo adicional y más detallado. La Figura 38b muestra en detalle la región correspondiente a las bandas de Mg, Al y Si, cuyos picos confirman la presencia de dichos elementos. La Figura 38c presenta la región correspondiente a las bandas de energía de enlace del Eu. Debido a la baja concentración de dopaje con Eu, fue difícil observar los picos correspondientes, a pesar de haberse realizado múltiples escaneos y de haber aumentado el

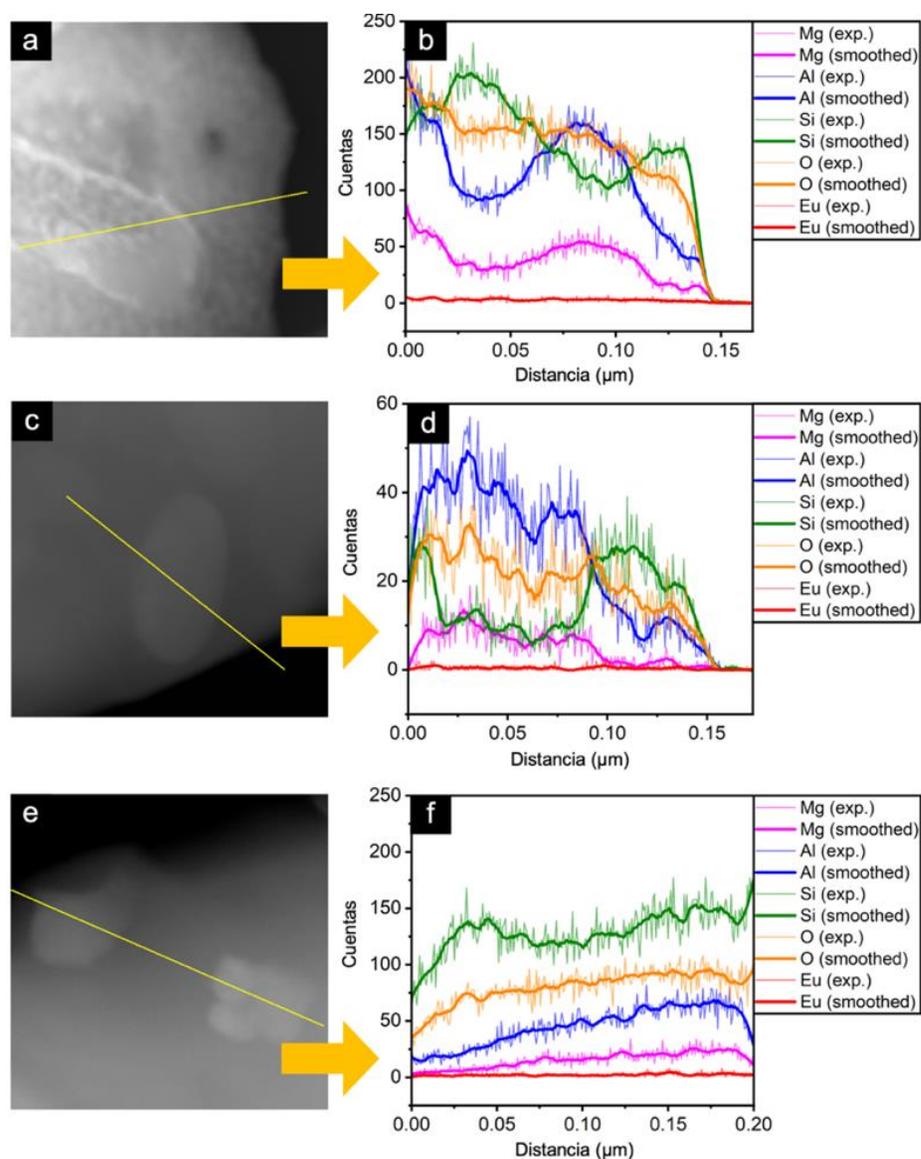
tiempo de integración; sin embargo, tras aplicar un ajuste gaussiano utilizando MATLAB, fue posible resolver los picos con éxito. Además de las bandas correspondientes a  $\text{Eu}^{2+}$ , se observaron bandas asociadas al  $\text{Eu}^{3+}$ , lo que indica una posible oxidación en la superficie de las partículas tras el tratamiento térmico. Esto concuerda con observaciones previas reportadas por Stefańska y Derén (2020).



**Figura 38.** Análisis XPS de la muestra A: (a) espectro XPS general con un recuadro que muestra la banda refinada de Mg, (b) espectro XPS refinado de la región de energía de enlace correspondiente a los elementos Mg, Al y Si, y (c) bandas de energía de enlace de Eu detectadas (trazo negro) y su correspondiente ajuste gaussiano (trazo rojo).

Asimismo, se realizó un análisis mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) en la muestra A, utilizando el sistema EDX instalado en el microscopio STEM. Específicamente, se llevó a cabo un mapeo elemental a lo largo de una línea sobre las partículas observadas. La Figura 39 muestra tres regiones de la muestra (Figuras 39a,c,e) y las correspondientes señales de EDX registradas (Figuras 39b,d,f) a lo largo de las líneas amarillas. Para una mejor visualización de la concentración de cada elemento, se aplicó un suavizado por promediado adyacente (ventana = 20) a las señales originales. En particular, los gráficos superior y medio evidencian que las proporciones entre Mg, Al, Si y O no son constantes a lo largo de las líneas analizadas; algunas regiones presentan un incremento en el contenido de Si y una disminución en las cantidades de Mg y Al, y viceversa. Esto sugiere que, para la muestra A, el material podría no ser homogéneo en cuanto a su estequiometría, con la posible presencia de diferentes fases cristalinas dependiendo de la región. A partir de las micrografías STEM correspondientes (Figuras 39a,c,e), se puede inferir que algunas partículas contienen mayor cantidad de enlaces Si–O, mientras que otras presentan mayor proporción de enlaces Mg–Al–O, lo cual confirma que, al menos en esta muestra, pueden estar

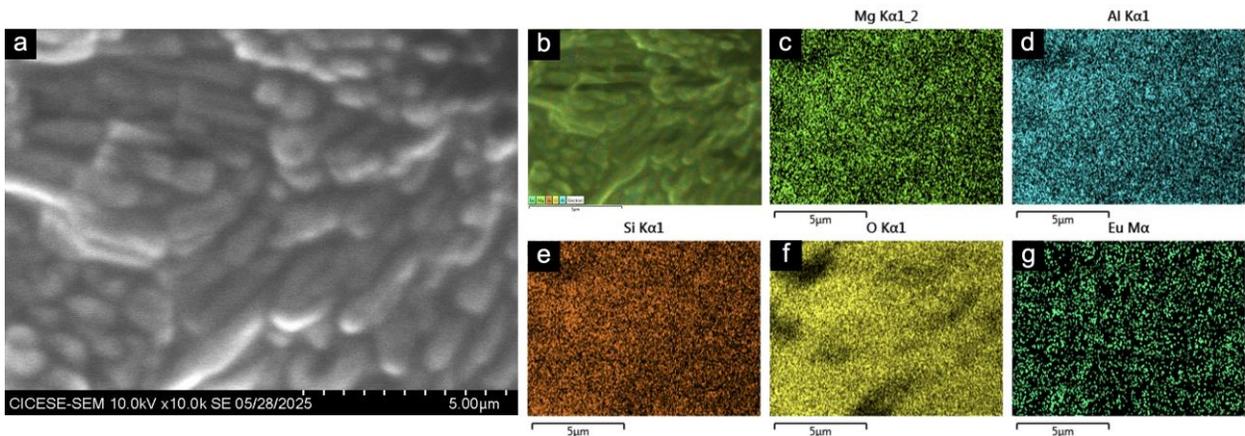
presentes impurezas de fase tales como cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) y espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Esto concuerda con el análisis de los datos de XRD y refinamiento Rietveld descritos anteriormente. Es probable que dichas fases se hayan formado durante la síntesis por combustión y no hayan reaccionado completamente durante el tratamiento térmico, permaneciendo como impurezas. El europio no fue detectado mediante EDX, probablemente debido al bajo nivel de dopaje junto con la limitada sensibilidad del instrumento; sin embargo, el análisis por XPS, descrito anteriormente, confirmó la presencia de europio en la muestra.



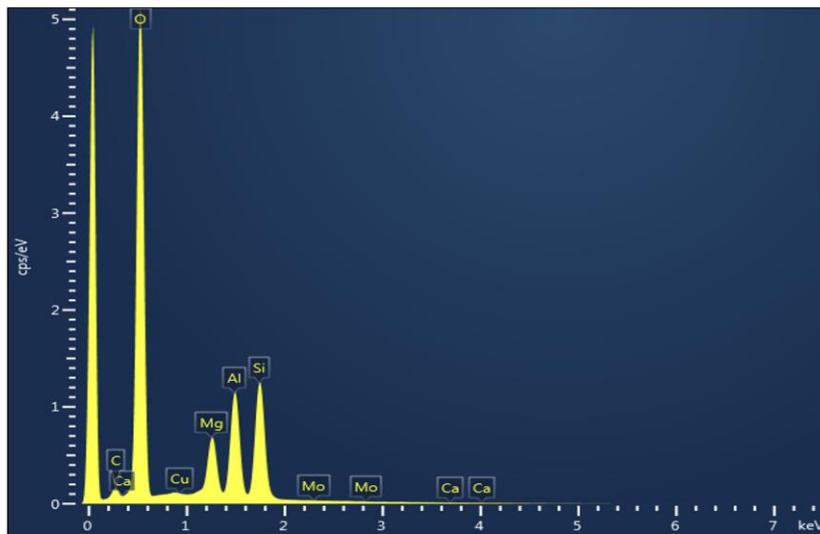
**Figura 39.** Análisis EDX de tres regiones de la muestra A, mostrando micrografías STEM (a,c,e) y los gráficos correspondientes de la cuantificación elemental por EDX (b,d,f) a lo largo de las líneas amarillas.

Además, se llevó a cabo el análisis elemental sobre la muestra F, utilizando el sistema EDX acoplado al microscopio SEM. En este caso se hizo un mapeo elemental de una región de la muestra de

aproximadamente  $13\ \mu\text{m} \times 9\ \mu\text{m}$  con la finalidad de confirmar la presencia de todos los elementos y confirmar la distribución uniforme de los mismos. La Figura 40 muestra la región estudiada (Figura 40a) y los resultados del mapeo para cada elemento (Figuras 40c-g), como también la imagen de superposición de todos los elementos detectados (Figura 40b). Cabe mencionar que, también fue detectado el carbono, pero no se incluye en los resultados expuestos dado que su presencia se debe a que la muestra fue montada sobre una cinta adhesiva de carbono. Del análisis se puede observar que al menos en la superficie de la región analizada, están presentes todos los elementos y su distribución es uniforme, sin variación evidente en la proporción entre ellos. Finalmente, la Figura 41 muestra el espectro EDX del área analizada donde también se aprecia el contenido elemental.



**Figura 40.** (a) Imagen SEM de la región analizada por EDX de la muestra F, (b) imagen de superposición de todos los elementos detectados; y mapeo para cada elemento: Mg (c), Al (d), Si (e), O (f) y Eu (g).



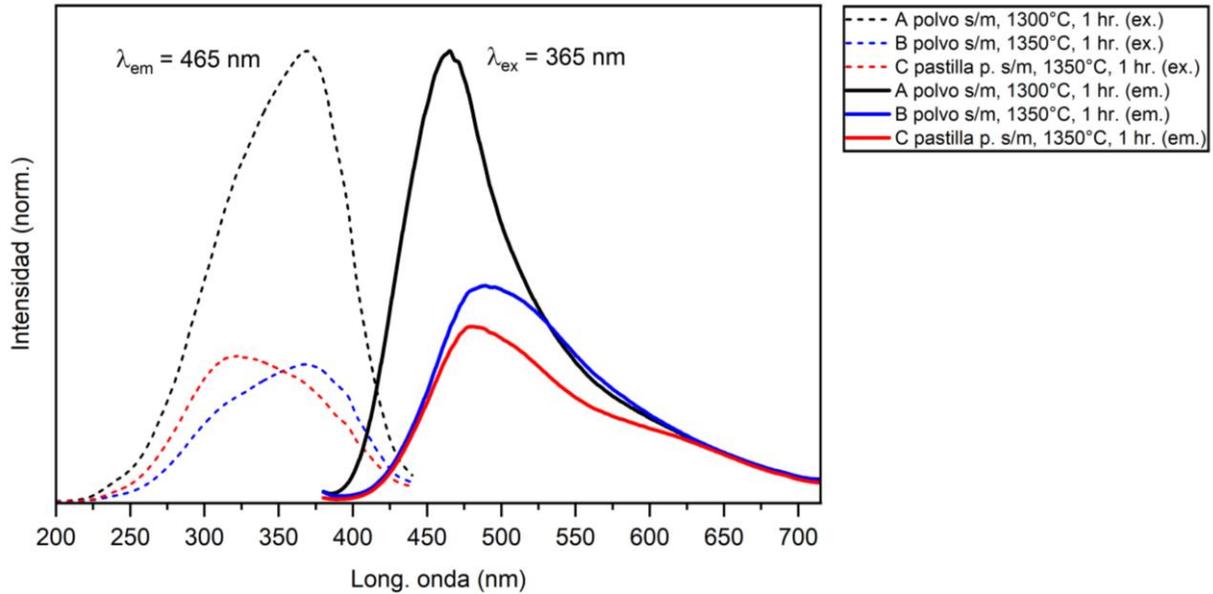
**Figura 41.** Espectro EDX del área analizada de la muestra F.

### 3.3 Propiedades fotoluminiscentes de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$

Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras A, B y C de  $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{xEu}^{2+}$  ( $x = 0.05$ ), medidas a temperatura ambiente y bajo las mismas condiciones, se muestran en las Figuras 42 y 43. Los espectros de excitación, con la emisión monitoreada en 465 nm, mostrados con líneas punteadas en la Figura 42, consisten en una única banda de excitación ancha que va de 225 a 450 nm, asociada con la transición permitida de  $\text{Eu}^{2+} 4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ . Las muestras de polvos sin moler A y B presentan formas similares en sus espectros de excitación con un máximo en torno a 365 nm, con excepción de un pequeño hombro alrededor de los 310 nm en la muestra B. Sin embargo, el espectro de excitación de la muestra C difiere notablemente, ya que presenta su máximo alrededor de los 320 nm. Este desplazamiento del pico de excitación hacia una longitud de onda menor en la muestra C podría atribuirse a diferencias en la intensidad del campo cristalino que experimenta el ion  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la red anfitriona, probablemente debido a defectos entre muestras en forma de polvo sin moler (A, B) y pastilla prensada (C).

Bajo excitación UV a 365 nm, se observó una banda de emisión ancha y asimétrica con máximos en aproximadamente 465, 480 y 488 nm para las muestras A, B y C, respectivamente (Figura 42). Es importante destacar que se utilizó la misma longitud de onda de excitación (365 nm) en todos los casos con fines comparativos y para asegurar condiciones iguales de excitación para las tres muestras. Las emisiones observadas en la región azul concuerdan con los resultados previamente reportados por Song et al. (2020) y Stefańska y Derén (2020). Se sugiere que esta emisión proviene de la transición  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  ubicados en canales intersticiales, como fue propuesto anteriormente por Stefańska y Derén (2020).

En comparación con las muestras B y C, la muestra A presentó una intensidad de emisión azul considerablemente mayor. La ubicación de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  en la estructura huésped de  $\alpha$ -cordierita, y en consecuencia sus propiedades fotoluminiscentes, pueden depender tanto de la temperatura de recocido como de la concentración de los precursores. Por lo tanto, la menor temperatura de recocido y la mayor concentración de silicio, debido al exceso de  $\text{SiO}_2$  añadido durante la síntesis de la muestra A, podrían haber causado que los iones de Eu migraran hacia un sitio diferente, lo cual contribuiría a una mayor emisión azul. Adicionalmente, debido a la menor temperatura de recocido de la muestra A en comparación con las muestras B y C, y al exceso de  $\text{SiO}_2$ , esta muestra presenta algunas impurezas de fase como se había demostrado mediante técnicas XRD y EDX. Las impurezas de fase también podrían contribuir al aumento en la emisión azul, pero no en la roja. Por ejemplo, se sabe que la fase espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) puede alojar iones  $\text{Eu}^{2+}$  en una configuración que permite la emisión azul (Wu y Jin, 2016).



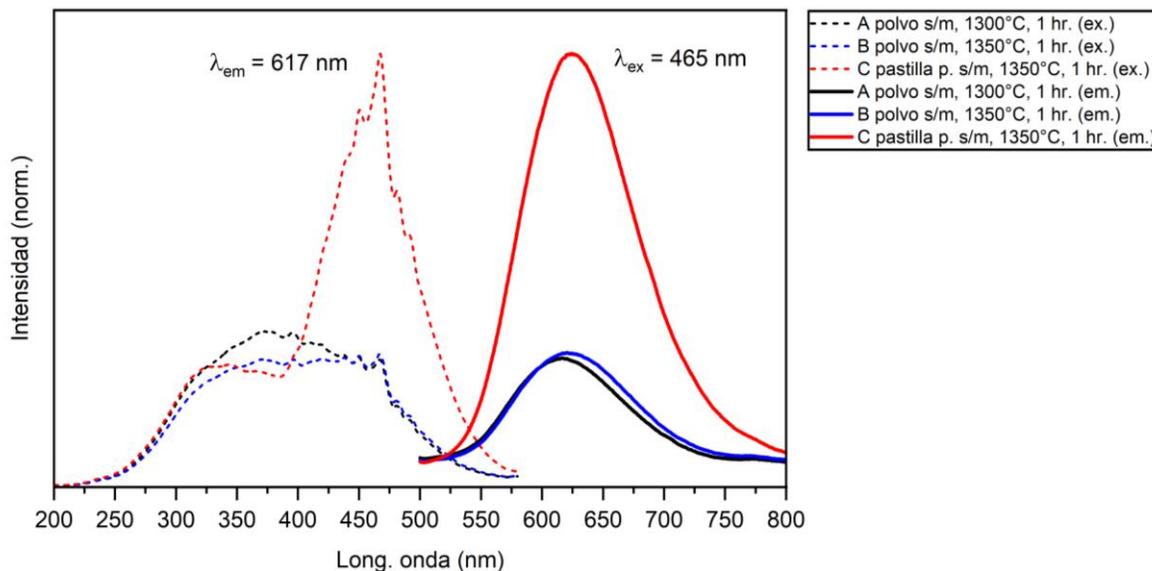
**Figura 42.** Espectros de excitación ( $\lambda_{em} = 465$  nm) y de emisión para  $\lambda_{ex} = 365$  nm de las muestras A, B y C.

La Figura 43 muestra con líneas punteadas los espectros de excitación con la emisión monitoreada a 617 nm, en los cuales se observan diferencias significativas entre las muestras analizadas. Primero, los espectros de excitación de las muestras recocidas en forma de polvo sin moler (A y B) presentan una forma relativamente plana. La muestra A presenta una mayor intensidad hacia longitudes de onda más cortas, con un pico alrededor de 375 nm, mientras que la muestra B presenta una intensidad ligeramente mayor en la región de longitudes de onda más largas, con un pico cercano a 465 nm. Ambas muestran bandas de excitación amplias que van de 250 a 550 nm. El espectro de excitación de la muestra C, que fue recocida en forma de pastilla, muestra un pico extremadamente intenso y relativamente estrecho en 465 nm.

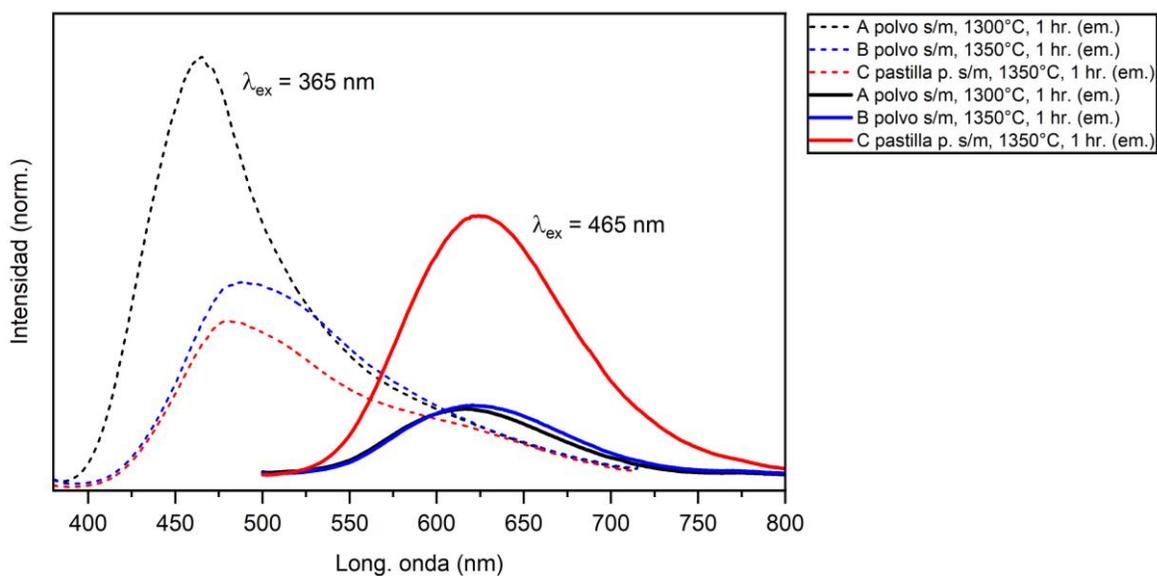
Los espectros de emisión de las muestras excitadas a 465 nm (Figura 43) presentan una única banda ancha centrada alrededor de 617 nm, que se puede atribuir a la transición dipolar eléctrica permitida por paridad  $4f^65d \rightarrow 4f^7(8S_{7/2})$  de los iones  $\text{Eu}^{2+}$ . Las muestras recocidas en forma de polvo sin moler presentan una intensidad de emisión en la región roja sustancialmente menor en comparación con la muestra C, que fue recocida y analizada en forma de pastilla. En este experimento, las tres muestras fueron excitadas a 465 nm para mantener condiciones de excitación uniformes, semejantes a las generadas por un LED o láser azul.

La Figura 44 muestra simultáneamente los espectros de emisión de las muestras A, B y C para las dos longitudes de onda de excitación, 365 y 465 nm. En dicha figura se puede observar que para las muestras en forma de polvo sin moler (A, B) la emisión roja es considerablemente menor a la emisión azul,

sugiriendo que probablemente los iones  $\text{Eu}^{2+}$  tienden a ocupar más los espacios en los canales intersticiales dentro de la red cristalina de  $\alpha$ -cordierita. Sin embargo, la muestra C, recocida y analizada en forma de pastilla, mostró una emisión roja mayor a la emisión azul, probablemente debido a que en esta muestra en particular, los iones  $\text{Eu}^{2+}$  se encuentran mayormente en el sitio de Mg.



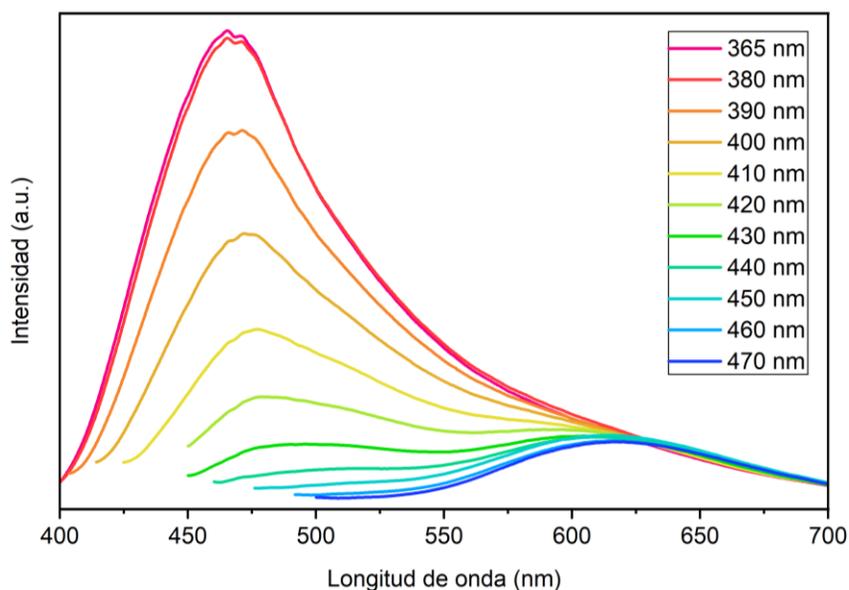
**Figura 43.** Espectros de excitación ( $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$ ) y de emisión para  $\lambda_{ex} = 465 \text{ nm}$  de las muestras A, B y C.



**Figura 44.** Espectros de emisión para  $\lambda_{ex} = 365, 465 \text{ nm}$  de las muestras A, B y C.

La emisión de la muestra A también fue caracterizada en función de la longitud de onda de excitación (Figura 45), desde 365 hasta 470 nm, mostrando una transición gradual desde una emisión azul intensa

hasta una emisión roja relativamente débil a medida que se incrementa la longitud de onda de excitación. Esto puede confirmar que los iones  $\text{Eu}^{2+}$  están ubicados en dos sitios distintos dentro de la estructura huésped, lo que les permite emitir en azul o rojo dependiendo del entorno local, como se discutió previamente.

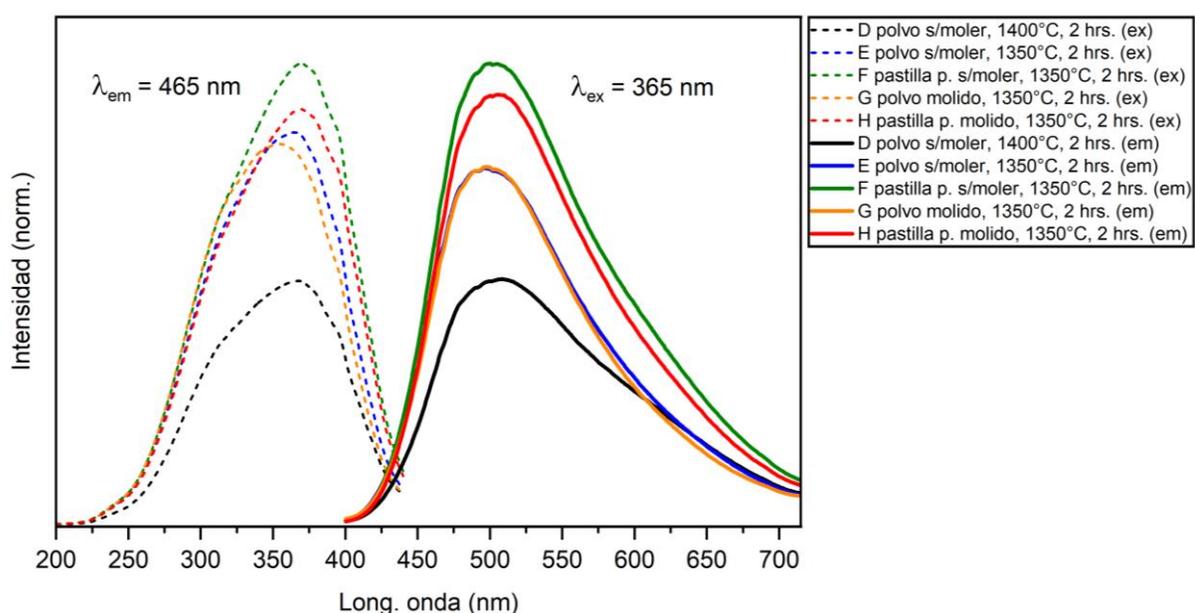


**Figura 45.** Espectro de emisión de la muestra A para diferentes longitudes de onda de excitación.

Las Figuras 46 y 47 muestran los espectros de fotoluminiscencia, tanto de excitación como emisión, correspondientes a las muestras D, E, F, G y H, que fueron medidas a temperatura ambiente y bajo las mismas condiciones. Cabe mencionar que las mediciones de fotoluminiscencia de estas muestras en particular, se realizaron principalmente con la finalidad de investigar los efectos que tienen los procesos de molienda y prensado sobre sus propiedades luminiscentes.

Las cinco muestras presentan un espectro de excitación, monitoreado en 465 nm, de forma similar y comprendido por una única banda ancha que va de 225 a 450 nm. Al igual que en las muestras A, B, y C, esta banda se asocia con la transición permitida de  $\text{Eu}^{2+} 4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ . Con respecto a los máximos, se observan ligeras diferencias en las longitudes de onda pico siendo estas de 368, 365, 370, 354 y 370 nm para las muestras D, E, F, G y H respectivamente. Esta variación puede deberse a diferencias en la intensidad del campo cristalino que experimenta el ion  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la red anfitriona, puesto que, como ya se había mencionado anteriormente, estos iones son extremadamente sensibles al campo cristalino dado que el nivel  $5d$  se encuentra fuertemente influenciado por su entorno químico.

En condiciones de excitación UV a 365 nm, similarmente a las muestras anteriores (A, B y C), se observó una banda de emisión ancha y asimétrica, proveniente de la transición  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  de los iones  $\text{Eu}^{2+}$ , con máximos en aproximadamente 508, 496, 500, 496 y 506 nm para las muestras D, E, F, G y H respectivamente (Figura 46). Al igual que para las muestras A, B y C, se utilizó la misma longitud de onda de excitación (365 nm) en todos los casos con fines comparativos y para asegurar condiciones iguales de excitación. Con respecto a la intensidad de los espectros observados, es evidente que las muestras en forma de pastilla, tanto de polvo sin moler como de polvo molido, presentan una emisión más fuerte en comparación con las muestras en forma de polvo. En este caso, las diferencias en cuanto a la intensidad de luminiscencia para  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  nm entre polvo molido y sin moler, no son significativas.



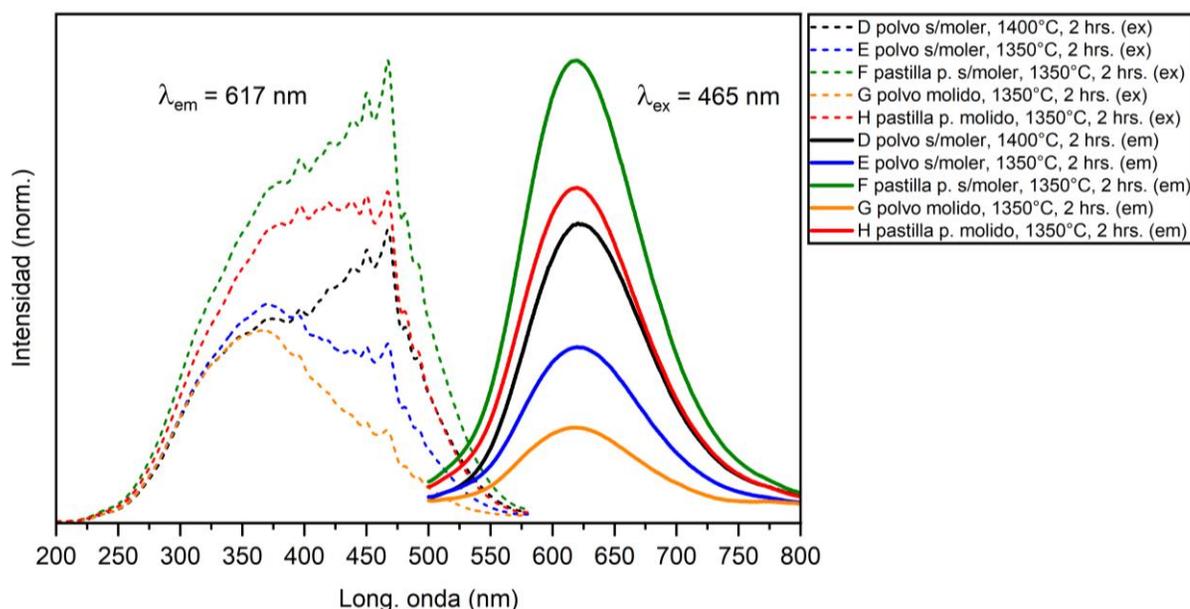
**Figura 46.** Espectros de excitación ( $\lambda_{\text{em}} = 465$  nm) y de emisión para  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  nm de las muestras D, E, F, G y H.

Los espectros de excitación monitoreados en 617 nm, mostrados en la Figura 47, presentan diferencias mucho más significativas en cuanto a su forma. Primeramente, los máximos de los espectros correspondientes a las muestras E y G, se encuentran alrededor de los 370 nm mientras que los espectros correspondientes a las muestras D, F y H tienen su máximo cerca de 465 nm. Asimismo, la intensidad de los espectros de excitación varía considerablemente entre muestras en forma de polvo y pastilla, siendo la muestra F la de mayor intensidad.

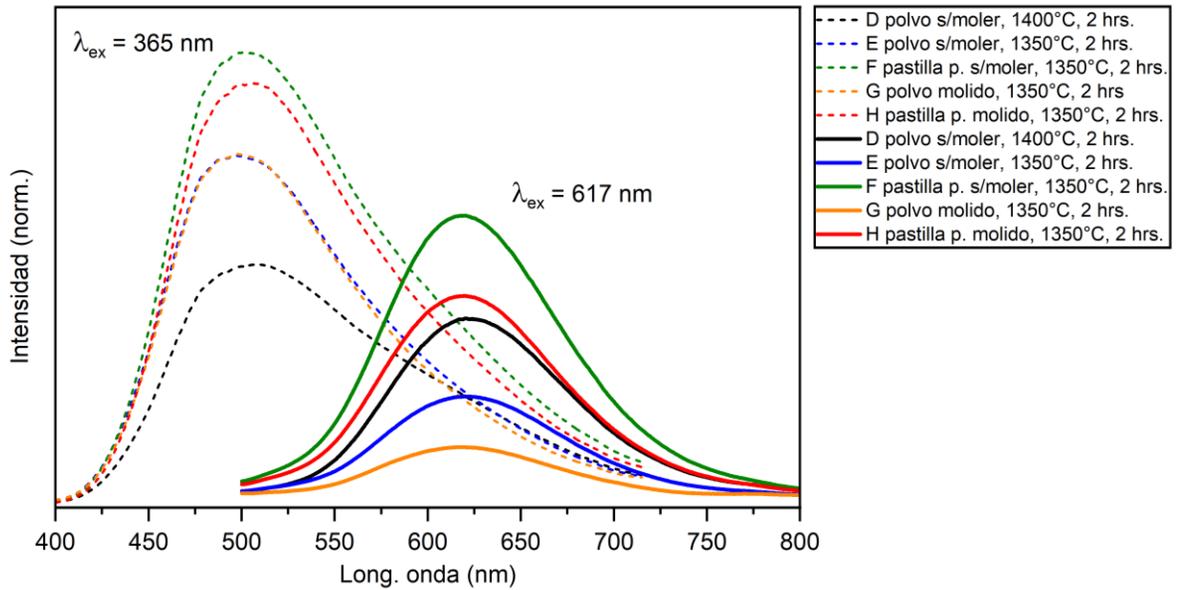
Los espectros de emisión para excitación en 465 nm (Figura 47), al igual que las muestras A, B y C, presentan una única banda ancha centrada alrededor de 617 nm, que se puede atribuir a la transición dipolar eléctrica permitida por paridad  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  de los iones  $\text{Eu}^{2+}$ . Las muestras recocidas en

forma de pastilla (F y H) presentan una intensidad de emisión mayor que las muestras recocidas en forma de polvo (D, E, G). Asimismo, se puede observar que las muestras de polvo sin moler presentan una emisión más intensa que las muestras de polvo molido, como también, la muestra en forma de pastilla de polvo sin moler genera una emisión más fuerte que la pastilla de polvo molido.

Finalmente, en la Figura 48 se presentan simultáneamente los espectros de emisión de las muestras D–H bajo excitación a dos longitudes de onda: 365 y 465 nm. Una vez más, se observa que en el caso de las muestras en forma de polvo (E y G), con excepción de la muestra D, la emisión en la región roja es considerablemente menor que la emisión azul. Este comportamiento sugiere que los iones  $\text{Eu}^{2+}$  tienden a ocupar preferentemente los canales intersticiales de la red cristalina de  $\alpha$ -cordierita, en lugar de los sitios correspondientes al Mg. En contraste, para las muestras en forma de pastilla (F y H), la diferencia entre las intensidades de emisión azul y roja es menor. Esto indica que el proceso de prensado previo a la calcinación no solo favorece el mecanismo de transferencia de energía asociado con las transiciones  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  de los iones  $\text{Eu}^{2+}$ , sino que también promueve una mayor migración de estos iones hacia los sitios de Mg. Aún más interesante resulta el caso de la muestra D, en forma de polvo sin moler, pero sometida a recocido a 1400 °C durante 2 horas, en la cual la diferencia entre las intensidades de emisión azul y roja es mínima. Este comportamiento puede atribuirse al efecto del tratamiento térmico a alta temperatura, que favorece el sinterizado de las regiones cristalinas y posiblemente induce una mayor migración de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  hacia los sitios de Mg.



**Figura 47.** Espectros de excitación ( $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$ ) y de emisión para  $\lambda_{ex} = 465 \text{ nm}$  de las muestras D, E, F, G y H.



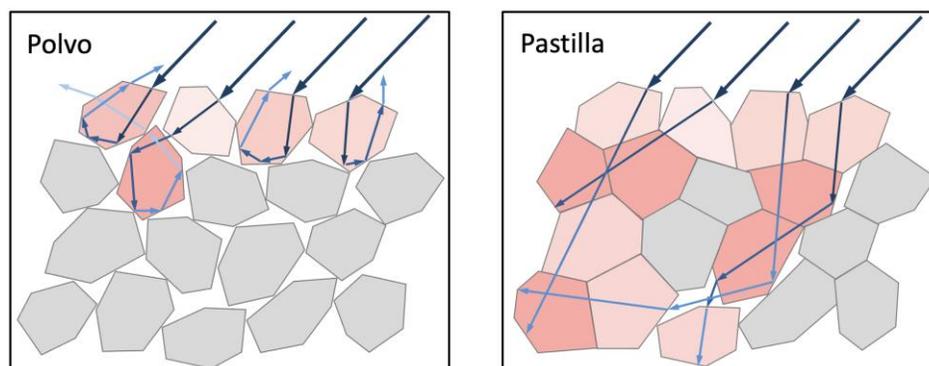
**Figura 48.** Espectros de emisión para  $\lambda_{ex} = 365, 465$  nm de las muestras D, E, F, G y H.

Analizando el conjunto de espectros obtenidos, se puede observar que las bandas de emisión azul de todas las muestras se extienden considerablemente hacia las regiones verde y roja del espectro. Esta prolongación hacia longitudes de onda mayores sugiere una posible reabsorción de la emisión azul por parte de iones  $\text{Eu}^{2+}$  que ocupan sitios distintos en la red cristalina, lo cual da lugar a emisiones de mayor longitud de onda. Este fenómeno también ha sido reportado por Stefańska y Derén (2020).

Es evidente que el material  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  puede presentar dos emisiones distintas dependiendo de la longitud de onda de excitación. Es decir, para una excitación en UV alrededor de los 365 nm, el material emite principalmente en azul con el pico de emisión en aproximadamente 465 nm mientras que para una excitación con luz azul en  $\approx 465$  nm, el mismo material emite en rojo, alrededor de 617 nm. Ambas emisiones se deben a los iones  $\text{Eu}^{2+}$ , sin embargo, la diferencia en longitudes de onda de emisión se puede atribuir a la ubicación de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la red cristalina. De la literatura anteriormente revisada (Stefańska y Derén, 2020; Hu et al., 2021) se puede concluir que en la  $\alpha$ -cordierita existen dos posibles localidades donde el ion  $\text{Eu}^{2+}$  es capaz de generar fotoluminiscencia y la intensidad de cada una se debe a la cantidad de iones que se ubican en cada localidad.

El aumento considerable en la intensidad de los espectros de excitación y emisión de las muestras recocidas y analizadas en forma de pastillas (C, F, H), probablemente se deba a la menor presencia de espacios de aire entre partículas en comparación con una muestra en forma de polvo, a consecuencia del proceso de prensado. Esto puede permitir que la luz de excitación, al incidir sobre la superficie de la

muestra, se propague más y sea absorbida en lugar de dispersarse en la superficie de la muestra, en los huecos de aire, mejorando así el mecanismo de transferencia de energía. Además, prensar el polvo en forma de pastilla antes del recocido reduce la distancia entre partículas, lo cual favorece una mejor fusión o sinterizado durante el recocido, contribuyendo posiblemente a la formación de monocristales de mayor tamaño, con un mayor volumen activo y una menor área superficial total, lo que implica menos defectos cristalinos. La Figura 49 muestra el efecto que puede tener el prensado en pastilla sobre el mecanismo de transferencia de energía.



**Figura 49.** Esquema del mecanismo de transferencia de energía en muestras en forma de polvo y pastilla. En el caso del polvo, las partículas presentan una mayor cantidad de espacios de aire entre ellas, lo que provoca un mayor esparcimiento de la luz de excitación incidente en la superficie de la muestra, reflejándola de regreso. Este fenómeno reduce la eficiencia de absorción de la energía de excitación y, en consecuencia, afecta negativamente el mecanismo de transferencia de energía. En contraste, en las muestras en forma de pastilla, la compactación y un mejor sinterizado reducen significativamente los espacios de aire entre partículas, lo que disminuye el esparcimiento de la luz permitiendo que se propague una mayor distancia al interior de la muestra. Esto incrementa la absorción de la energía de excitación dando lugar a una transferencia de energía más eficiente.

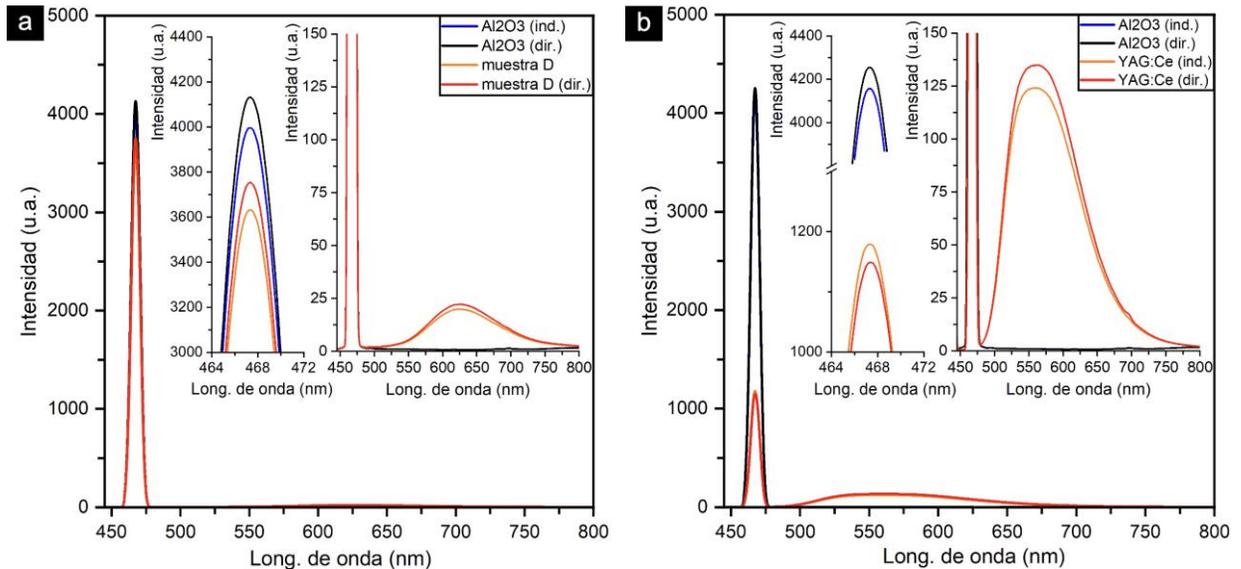
En cuanto a las muestras de polvos sin moler (D, E, G), estas mostraron una luminiscencia más intensa en comparación con los polvos molidos, sugiriendo que las partículas de mayor tamaño tienden a mejorar el mecanismo de transferencia de energía debido a su mayor volumen activo. Asimismo, los polvos molidos contienen mayor cantidad de partículas y por consecuencia, una mayor cantidad de huecos de aire entre ellas lo que puede ocasionar mayor esparcimiento de la luz de excitación y perjudicar el mecanismo de conversión como se ha descrito anteriormente. Lo anterior puede ser respaldado por las observaciones realizadas en los análisis SEM de las muestras en cuestión.

Finalmente, en ninguna de las muestras analizadas se detectó emisión luminosa que pudiera asociarse de manera inequívoca con iones  $\text{Eu}^{3+}$ , a pesar de la presencia confirmada de  $\text{Eu}^{3+}$  por la técnica XPS (Figura 37). Esto podría deberse a que la emisión intensa de  $\text{Eu}^{2+}$  en la estructura huésped opaca la posible emisión proveniente de  $\text{Eu}^{3+}$  (Stefańska y Derén, 2020).

### 3.4 Eficiencia cuántica de muestra de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$

La medición de eficiencia cuántica externa se realizó únicamente para la muestra D, puesto que esta fue la que mostró mayor intensidad de emisión en rojo y por el hecho de estar en forma de polvo, lo que facilita su incorporación en la mezcla con el YAG:Ce comercial para la fabricación del dispositivo de luz blanca. Asimismo, se realizó la medición de eficiencia cuántica del YAG:Ce mencionado.

Las Figuras 50a,b presentan los resultados de las mediciones de espectros necesarios para el cálculo de la eficiencia cuántica, tanto para la muestra D como para el YAG:Ce comercial, respectivamente. La longitud de onda de excitación ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) utilizada para ambos materiales fue de  $\approx 465$  nm, correspondiente a la emisión típica de los LEDs azules empleados en la fabricación de dispositivos emisores de luz blanca. Dentro de las figuras, cada gráfica contiene cuatro curvas espectrales correspondientes a la excitación directa e indirecta, tanto para el blanco ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como para la muestra analizada. En todas las gráficas, se observa a la izquierda un pico angosto e intenso, correspondiente a  $\lambda_{\text{ex}}$ . El pico más ancho y de menor intensidad, ubicado hacia la derecha, corresponde a la emisión de los materiales luminiscentes bajo la excitación mencionada. El blanco, al no presentar fotoluminiscencia, no muestra ningún pico de emisión.



**Figura 50.** Mediciones espectrales necesarias para el cálculo de la eficiencia cuántica: (a) para la muestra D y (b) para el YAG:Ce comercial.

Los valores obtenidos por el software del espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi F-7000 de la eficiencia cuántica bajo excitación directa e indirecta, así como los valores de absorción bajo excitación directa y la eficiencia cuántica externa calculada, se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Valores obtenidos por el software del espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi F-7000 para el cálculo de la eficiencia cuántica de la muestra D y YAG:Ce comercial.

Parámetro	Muestra D	YAG:Ce
Ef. cuántica interna (excitación directa)	0.651	0.584
Absorción bajo excitación directa	0.098	0.731
Ef. cuántica interna (excitación indirecta)	0.600	0.562
<b>Ef. cuántica calculada</b>	<b>0.1098</b>	<b>0.4328</b>
	<b>10.98%</b>	<b>43.28%</b>

### 3.5 Selección y caracterización de LED azul para excitación de mezcla de MLs

Para la construcción del dispositivo de luz blanca se seleccionaron cuatro LEDs azules distintos como posibles opciones para fungir como fuente de excitación de la mezcla de materiales luminiscentes. La elección de estos LEDs se basó en criterios clave, tales como la longitud de onda pico, el flujo lumínico o potencia óptica, la corriente máxima de operación, las dimensiones físicas y la facilidad de integración en el dispositivo final. Los criterios considerados para la selección se resumen en la Tabla 5, mientras que las características principales de los LEDs seleccionados, conforme a las especificaciones técnicas proporcionadas por los fabricantes, se presentan en la Tabla 6.

**Tabla 5.** Criterios considerados para la selección de LEDs azules como fuentes de excitación de ML.

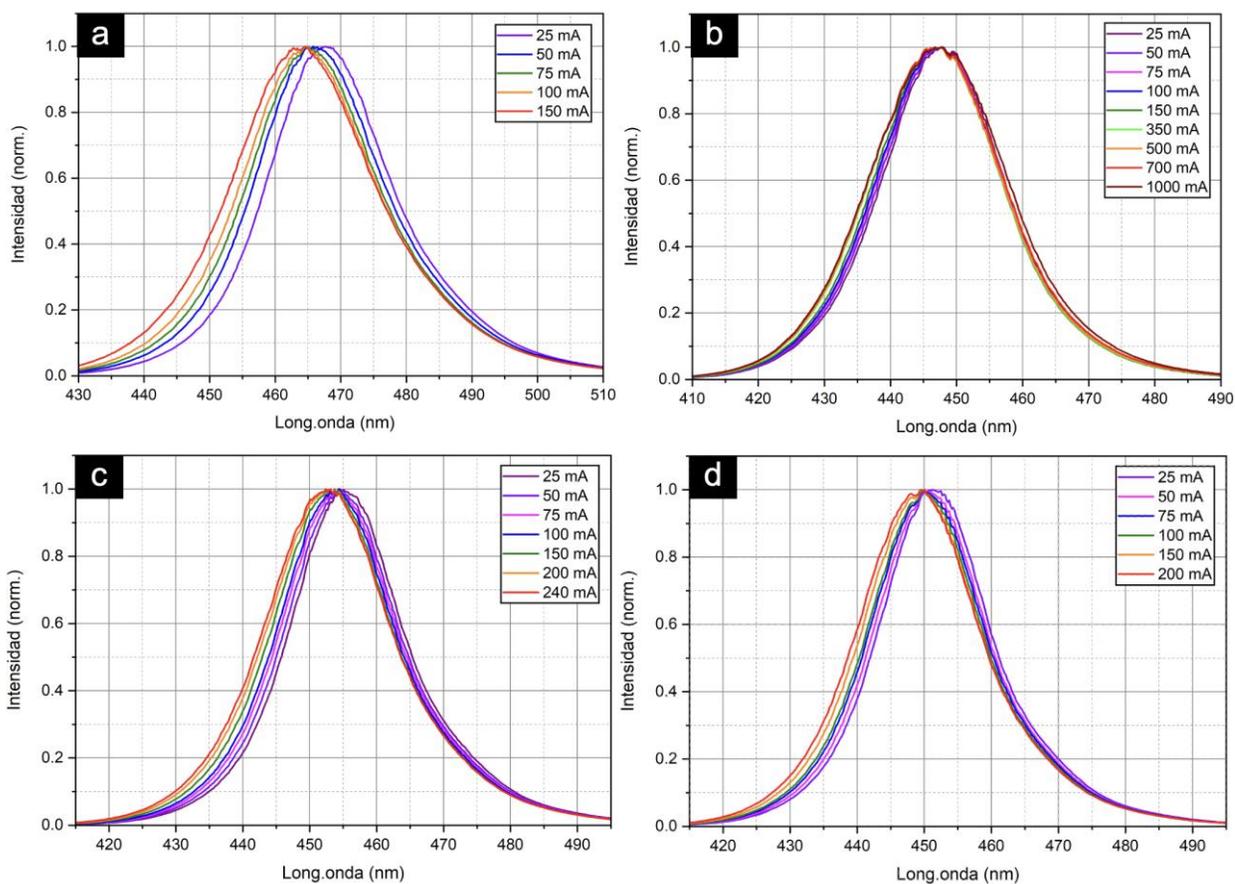
Parámetro	Valor
Longitud de onda pico	≈ 465 nm
Flujo lumínico o potencia óptica	> 10 lm / 150 mW
Corriente máxima de operación	> 150 mA
Dimensiones físicas	> 2 x 2 mm (4 mm <sup>2</sup> )
Empaquetado	SMT

A partir de los resultados obtenidos en las mediciones, se observa que la longitud de onda pico del LED 1 (Q65113A1049) es la más cercana a los 465 nm, valor óptimo para la excitación eficiente de los materiales luminiscentes  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  (muestra D) y YAG:Ce. La Figura 53 presenta los espectros normalizados de excitación y emisión de ambos materiales luminiscentes, junto con el espectro de emisión del LED 1. En dicha figura se aprecia que el pico de emisión del LED 1 coincide de manera significativa con el máximo de los espectros de excitación de ambos materiales.

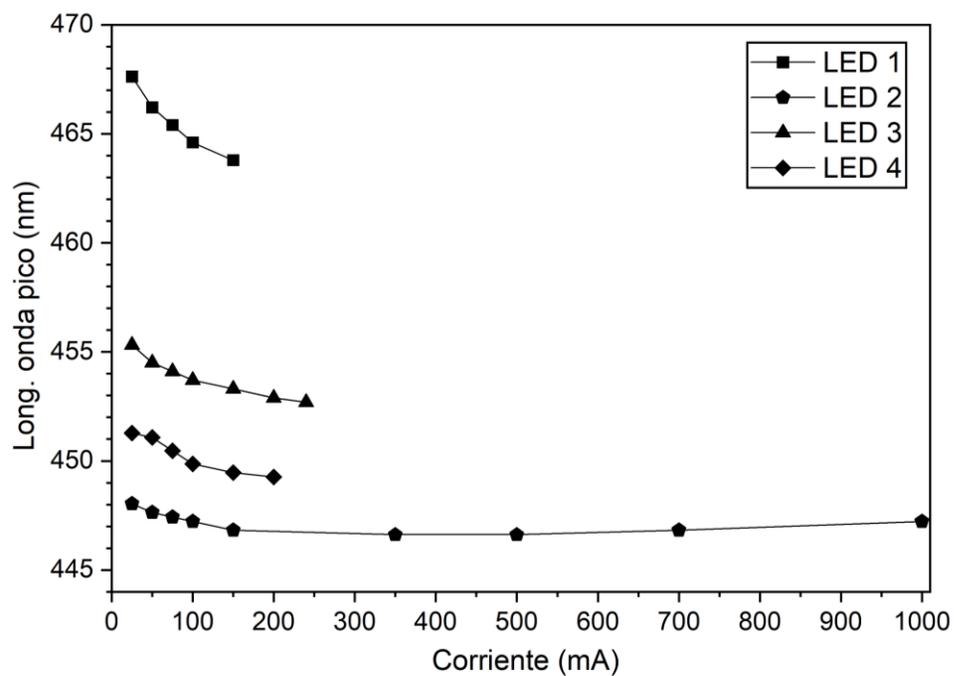
**Tabla 6.** Características de los LEDs seleccionados conforme a las especificaciones técnicas de los fabricantes.

LED	Número de parte	Long. onda pico (nm)	FWHM (nm)	Flujo lum. / potencia óptica típica	Corriente max. (mA)	Dimensiones físicas (mm)
LED 1	Q65113A1049	465 @ 150 mA	16	15 lm @ 150 mA	200	3.50 x 2.80
LED 2	L1CU-RYL1000000000	440 – 460 @ 350 mA	20	432 mW @ 350 mA	1050	2.00 x 2.00
LED 3	L128-RYL1003500000	440 – 455 @ 120 mA	15	366 mW @ 200 mA	240	3.50 x 2.80
LED 4	L135-U450003500000	440 – 455 @ 100 mA	25	155 mW @ 100 mA	200	3.50 x 3.40

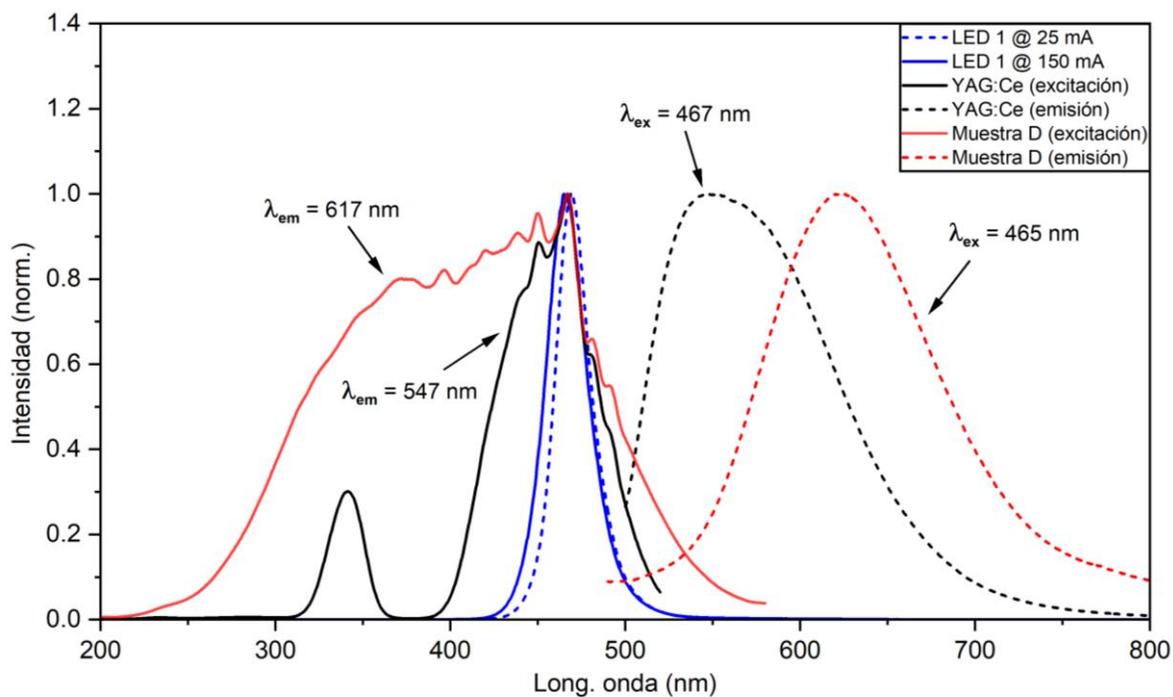
Por lo tanto, el empleo de este LED en combinación con los mencionados materiales luminiscentes permitiría una configuración altamente optimizada para el funcionamiento del dispositivo.



**Figura 51.** Espectros de emisión correspondientes a distintas corrientes de operación para cada LED: (a) LED 1 - Q65113A1049, (b) LED 2 - L1CU-RYL1000000000, (c) LED 3 - L128-RYL1003500000 y (d) LED 4 - L135-U450003500000.



**Figura 52.** Variación de la longitud de onda pico en función de la corriente de operación para cada LED.



**Figura 53.** Espectros normalizados de excitación y emisión de materiales luminiscentes YAG:Ce y  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$  (muestra D), junto con el espectro de emisión del LED 1.

### 3.6 Caracterización espectral del dispositivo de luz blanca

Con el objetivo de caracterizar el dispositivo de luz blanca, se prepararon muestras compuestas por mezclas en polvo de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  y YAG:Ce, variando la proporción de cada material luminiscente. Se obtuvieron mezclas con las siguientes relaciones: 98:2, 99:1, 99.25:0.75 y 99.5:0.5, donde el primer valor corresponde a la fracción de  $\alpha$ -cordierita dopada con  $\text{Eu}^{2+}$ . Estas mezclas fueron depositadas sobre un LED azul utilizando las placas previamente fabricadas, lo que permitió controlar el espesor de cada muestra.

Adicionalmente, se analizaron como referencia el YAG:Ce puro (0:100), depositado sobre el LED azul, y el LED azul sin ningún recubrimiento luminiscente. Para el caso del YAG:Ce puro, se evaluaron únicamente dos espesores: uno de 0.4 mm y otro menor a este valor, dado que, debido a su alta eficiencia cuántica, a espesores mayores el YAG:Ce absorbe prácticamente toda la luz azul del LED, emitiendo predominantemente en la región verde, lo cual resulta inadecuado para la generación de luz blanca.

La aplicación de las mezclas de MLs se realizó depositando el polvo dentro de la cavidad formada por la placa, retirando el exceso sin compactar el material. En total, se realizaron 16 mediciones espectrales utilizando el sistema experimental descrito en el apartado 2.3.9. Todas las mediciones se llevaron a cabo utilizando una corriente de operación del LED de 150 mA. A partir de los espectros obtenidos, se calcularon las coordenadas cromáticas  $x,y$  conforme al estándar CIE 1931, utilizando el software Origin. Posteriormente, se determinaron el índice de reproducción cromática (CRI) y la temperatura de color correlacionada (CCT) mediante la herramienta en línea del *Lighting Research Center* (2020). La Tabla 7 resume las características de cada muestra junto con los valores obtenidos de  $x,y$ , CCT y CRI. En la Figura 54 se presentan los espectros normalizados de emisión de cada muestra, mientras que la Figura 55 muestra sus correspondientes coordenadas de cromaticidad en el espacio CIE 1931.

Del análisis espectral se observa que los espectros presentan dos picos característicos: uno centrado en aproximadamente 465 nm, correspondiente a la emisión del LED azul, y otro más ancho que varía entre 554 nm (muestra 1) y 600 nm (muestra 16), atribuido a la emisión de la mezcla de MLs. El desplazamiento del segundo pico hacia longitudes de onda mayores se debe al aumento en la proporción de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ , que contribuye con una mayor emisión en la región del rojo. Asimismo, se detectó que, al incrementar el espesor de la capa luminiscente, la intensidad del pico azul disminuye, debido a una mayor absorción de la luz de excitación por parte de los materiales luminiscentes. Este efecto es particularmente notable en las muestras con alto contenido de YAG:Ce, dada su elevada eficiencia

cuántica, lo que se traduce en una absorción significativa de la luz azul y una fuerte emisión en la región verde (alrededor de 554 nm).

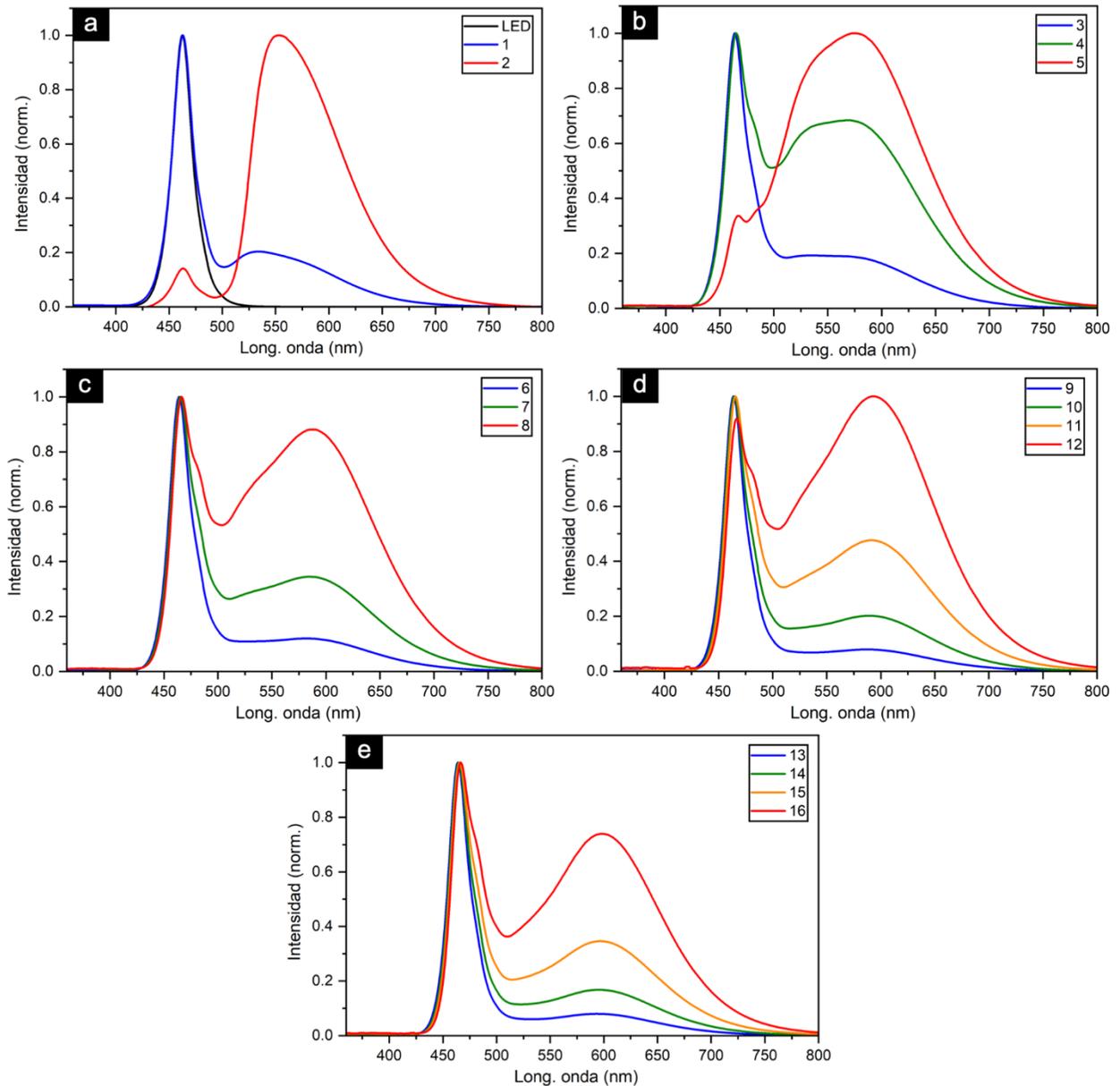
**Tabla 7.** Características de cada muestra utilizada y del dispositivo de luz blanca resultante. En la relación de los materiales luminiscentes (MLs), utilizados para las mezclas, el primer valor corresponde a la fracción de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  y el segundo al YAG:Ce. Por ejemplo, "99:1" significa 99% de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  y 1% de YAG:Ce.

Muestra	Relación de MLs	Espesor (mm)	Características del dispositivo		
			Coordenadas $x,y$ en CIE 1931	CCT (K)	CRI
1	0:100	< 0.4	0.23, 0.24	-	73.0
2		0.4	0.44, 0.51	3675	48.8
3	98:2	0.4	0.25, 0.25	29217	72.6
4		0.8	0.34, 0.39	5245	77.8
5		1.2	0.42, 0.48	3854	68.5
6	99:1	0.4	0.23, 0.20	-	54.1
7		0.8	0.31, 0.32	6992	78.6
8		1.2	0.38, 0.40	4227	81.0
9	99.25:0.75	0.4	0.20, 0.16	-	35.9
10		0.8	0.27, 0.25	16555	65.0
11		1.2	0.34, 0.34	5208	80.7
12		1.6	0.40, 0.41	3745	82.2
13	99.5:0.5	0.4	0.21, 0.16	-	30.2
14		0.8	0.26, 0.23	70533	53.8
15		1.2	0.32, 0.30	6275	71.8
16		1.6	0.38, 0.37	3864	81.7

A partir de las coordenadas de cromaticidad representadas en la Figura 55, se observó que a medida que se incrementa el espesor de la capa de ML, la luz emitida se torna más cálida, debido a la reducción relativa de la componente azul. Sin embargo, en las muestras con bajo contenido de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  (muestras 2, 4, 5 y 8), la luz emitida presenta un tinte verdoso, ya que la contribución en la región roja no es suficiente para contrarrestar la fuerte emisión verde del YAG:Ce. Por el contrario, las muestras con mayor contenido del ML rojo (muestras 11, 12 y 16) generan una luz más cálida o rojiza.

Las muestras que ofrecieron los mejores resultados en términos de CCT y CRI, y cuya emisión se asemeja más a la radiación de un cuerpo negro, fueron las muestras 11 y 16. Estas mezclas presentaban proporciones de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  a YAG:Ce de 99.25:0.75 y 99.5:0.5, respectivamente, con espesores de 1.2 mm y 1.6 mm. Los valores de CRI obtenidos para estas muestras fueron de 80.7 y 81.7, respectivamente, lo que representa un incremento significativo en comparación con las muestras que

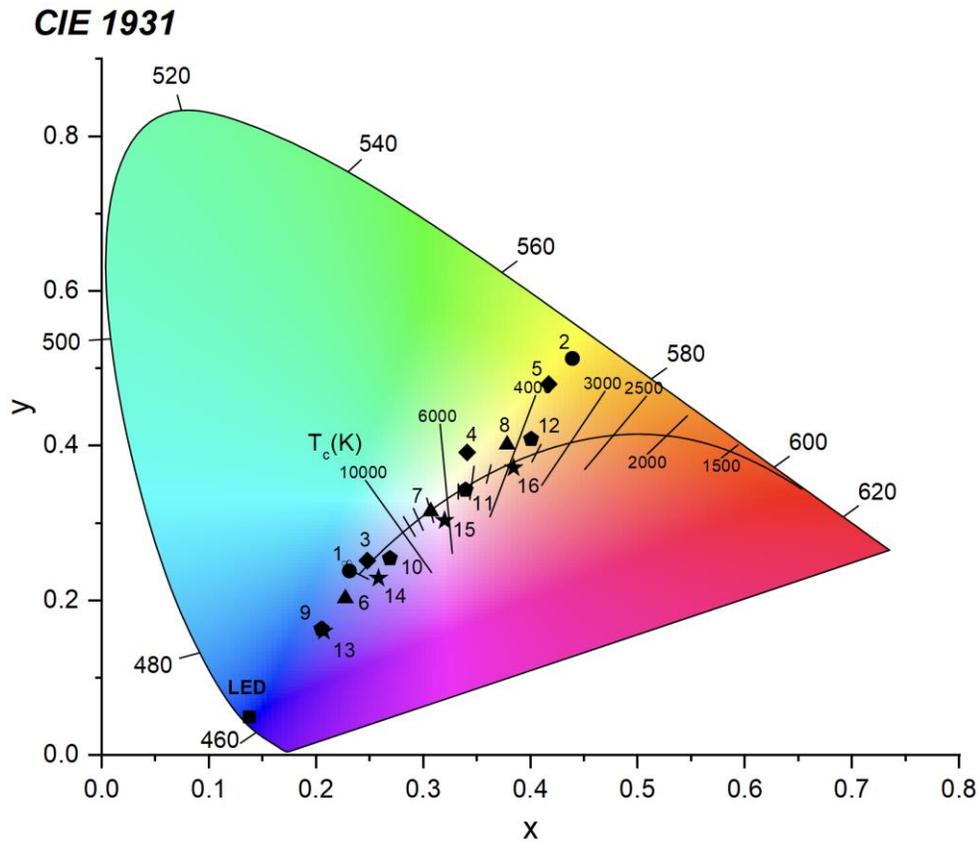
contenían únicamente YAG:Ce, la cuales presentaron un CRI de 48.8 y 73.0. El mayor CRI obtenido en este experimento fue de 82.2 que corresponde a la muestra 12, con un CCT de 3745 y coordenadas x,y de 0.40, 0.41.



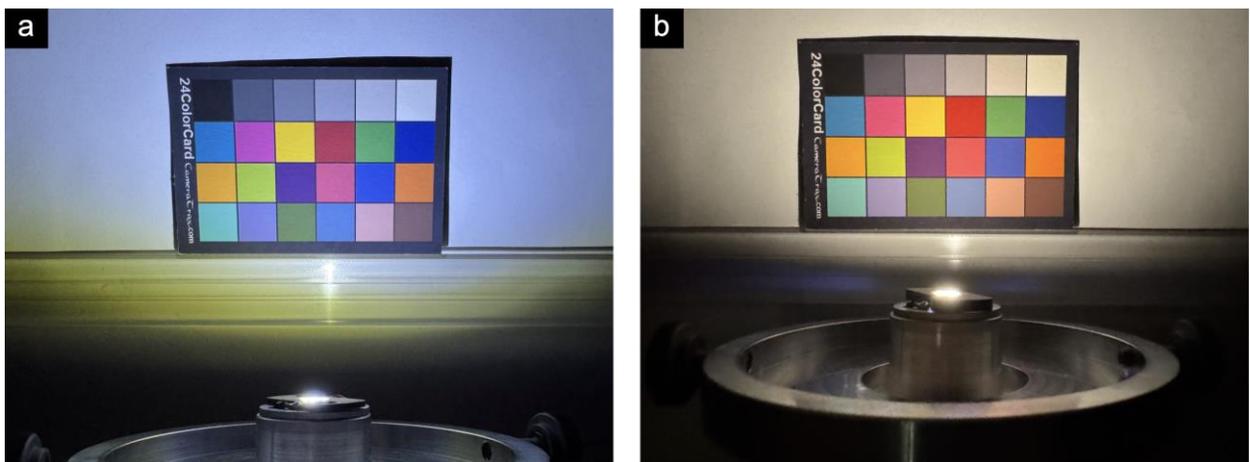
**Figura 54.** Espectros normalizados de: (a) LED azul y dispositivo con únicamente YAG:Ce (1,2); dispositivo de luz blanca con mezcla de Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>:Eu<sup>2+</sup> y YAG:Ce con relación de: (b) 98:2 para espesores de 0.4 (3), 0.8 (4) y 1.2 (5) mm, (c) 99:1 para espesores de 0.4 (6), 0.8 (7) y 1.2 (8) mm, (d) 99.25:0.75 para espesores de 0.4 (9), 0.8 (10), 1.2 (11) y 1.6 (12) mm y (e) 99.5:0.5 para espesores de 0.4 (13), 0.8 (14), 1.2 (15) y 1.6 (16) mm.

Finalmente, en la Figura 56 se muestran dos fotografías de una paleta de colores iluminada por el dispositivo de luz blanca hecho con la muestra 1 (Figura 56a) y la muestra 16 (Figura 56b). En la fotografía

mencionada se aprecia que para el caso de la muestra 1, la iluminación es azulosa, con una reproducción deficiente de los colores ya que los tonos rojizos carecen de saturación. En contraste, la muestra 16 produce una luz cálida con un CRI alto que permite una reproducción más fiel y vívida de todos los colores de la paleta, evidenciando el impacto positivo del ML rojo en la calidad de la luz emitida.



**Figura 55.** Coordenadas de cromaticidad en el espacio CIE 1931 para el LED azul y cada muestra de dispositivo.



**Figura 56.** Fotografías de una paleta de colores iluminada por el prototipo de dispositivo de luz blanca utilizando: (a) YAG:Ce únicamente (muestra 1 con CRI = 73.0) y (b) la combinación de  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}:Eu^{2+}$  y YAG:Ce (muestra 16 con CRI = 81.7).

La caracterización espectral del prototipo de dispositivo de luz blanca basado en un LED azul y la mezcla de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{YAG}:\text{Ce}$  de origen comercial, demostró que el material obtenido en el presente trabajo, implementado en esta configuración, contribuye a un incremento considerable del CRI. Por lo tanto, además de sus excelentes propiedades fisicoquímicas, la  $\alpha$ -cordierita dopada con Eu, obtenida mediante la síntesis de combustión de solución y un tratamiento térmico posterior, resulta ser un buen candidato a un material complementario al  $\text{YAG}:\text{Ce}$  para la fabricación de sistemas de iluminación de estado sólido de luz blanca.

## Capítulo 4. Conclusiones

---

En el presente trabajo de investigación se fabricó, por primera vez, el material luminiscente (ML)  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  mediante la síntesis por combustión de solución seguida de un tratamiento térmico a 1300-1400°C por 1-2 horas en atmósfera reductora de  $\text{N}_2/\text{H}_2$ . Se demostró que el ML con emisión en rojo, basado en  $\alpha$ -cordierita dopada con Eu, puede obtenerse mediante la mezcla de sílice (nano- $\text{SiO}_2$ ) y la fase de espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dopada con Eu, preparada por síntesis por combustión a baja temperatura (520°C), seguida de un tratamiento térmico posterior para formar la fase de  $\alpha$ -cordierita mediante reacción en estado sólido.

La fase cristalina de  $\alpha$ -cordierita fue confirmada mediante técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Las muestras obtenidas exhibieron dos emisiones de alta intensidad: una banda ancha en la región azul centrada entre 465 y 488 nm bajo excitación UV de 365 nm, y una banda de emisión en rojo centrada en torno a los 617 nm observada al excitar con luz azul de 465 nm, que coincide con la emisión de los LEDs azules típicos. La co-existencia de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  en la superficie de las partículas del ML fue confirmada mediante análisis de XPS. Sin embargo, con base en nuestros resultados la principal contribución a la fotoluminiscencia proviene de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  en dos sitios diferentes dentro de la red anfitriona de  $\alpha$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ .

El análisis de las propiedades fotoluminiscentes reveló una diferencia significativa en las intensidades de emisión, tanto en la región azul como en la roja, entre las muestras en forma de polvo y aquellas conformadas en forma de pastilla. Las pastillas exhibieron una mayor intensidad de luminiscencia en ambas regiones espectrales, lo cual puede atribuirse a la compactación de las partículas y a un mejor sinterizado de las zonas cristalinas. Estos factores favorecen un incremento del volumen activo del material y una reducción en la cantidad de huecos de aire, lo que reduce el esparcimiento de la luz de excitación y aumenta su distancia de penetración, mejorando así su absorción. Esta hipótesis fue respaldada mediante el análisis morfológico realizado con micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Asimismo, se observó que la emisión en la región roja se favorece de manera significativa por el proceso de prensado y calcinación en forma de pastilla, lo cual sugiere que este tratamiento promueve una mayor migración de iones  $\text{Eu}^{2+}$  hacia los sitios ocupados por Mg en la red cristalina. Por otro lado, también se

identificaron diferencias en las intensidades de luminiscencia entre muestras de polvo molido y sin moler. Se concluye que la reducción del tamaño de partícula mediante molienda incrementa la presencia de huecos de aire, lo que disminuye la absorción de la luz de excitación y afecta negativamente el mecanismo de transferencia de energía.

Finalmente, se fabricó y caracterizó un prototipo de dispositivo de emisión de luz blanca, compuesto por un LED azul y una mezcla de  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  con YAG:Ce de origen comercial. El análisis espectral de emisión del dispositivo, realizado mediante un sistema con una esfera integradora, demostró que es posible mejorar el índice de reproducción cromática (CRI) mediante el uso conjunto de  $\alpha$ -cordierita dopada con europio ( $\text{Eu}^{2+}$ ) y YAG:Ce, empleando como fuente de excitación un LED azul típico o un diodo láser (LD) con longitud de onda de 465 nm. Como resultado, el CRI se incrementó de 48.8 y 73.0 para el sistema con únicamente YAG:Ce, hasta 82.2 al incorporar la mezcla con  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ .

A pesar de que hasta el momento la eficiencia cuántica del material obtenido es relativamente baja, las destacadas propiedades espectrales de fotoluminiscencia de la  $\alpha$ -cordierita dopada con  $\text{Eu}^{2+}$ , sintetizada mediante el método propuesto, la posicionan como un material con alto potencial para su integración con YAG:Ce. Esta combinación resulta prometedora para el desarrollo de lámparas LED de emisión blanca, al contribuir significativamente al incremento del índice de reproducción cromática (CRI).

Un análisis más exhaustivo de los factores que influyen en las propiedades fotoluminiscentes del material sintetizado —como la estequiometría, el método de preparación de la mezcla de precursores, así como la temperatura y la duración del tratamiento térmico— podrá ser abordado en trabajos futuros, con el objetivo de optimizar la eficiencia cuántica bajo excitación a  $\lambda = 465$  nm. Asimismo, como parte de los trabajos futuros, se propone explorar el uso del ML obtenido, en combinación con un LD, para el desarrollo de un dispositivo de luz blanca de alta potencia.

## Literatura citada

- Adachi, S. (2022). Review—Temperature Dependence of Transition-Metal and Rare-Earth Ion Luminescence ( $Mn^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ , etc.) II: Experimental Data Analyses. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 11(10), 1–16. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac91f5>
- Araújo, P. A. S., Andrade, R. M., Araújo, A. J. M., Raimundo, R. A., Grilo, J. P. F., Dutra, R. P. S., Macedo, D. A., & Nascimento, R. M. (2021). Cordierite-based ceramics with coffee husk ash addition: I – microstructure and physical properties. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 2471–2483. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.032>
- Avcı, N., Cimieri, I., Smet, P. F., & Poelman, D. (2011). Stability improvement of moisture sensitive  $CaS:Eu^{2+}$  micro-particles by coating with sol–gel alumina. *Optical Materials*, 33(7), 1032–1035. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.07.021>
- Avcı, N., Musschoot, J., Smet, P. F., Korthout, K., Avcı, A., Detavernier, C., & Poelman, D. (2009). Microencapsulation of Moisture-Sensitive  $CaS:Eu^{2+}$  Particles with Aluminum Oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(11), J333–J337. <https://doi.org/10.1149/1.3211959>
- Bachmann, V., Ronda, C., & Meijerink, A. (2009). Temperature Quenching of Yellow  $Ce^{3+}$  Luminescence in YAG:Ce. *Chemistry of Materials*, 21(10), 2077–2084. <https://doi.org/10.1021/cm8030768>
- Balalizadeh, H., Abbasian, A. R. and Shafiee Afarani, M. (2023). Preparation of pure cordierite through heat treatment of combustion synthesized magnesium aluminate spinel and silica nanoparticles. *Journal of Particle Science and Technology*, 9(1), 11–18. <http://doi.org/10.22104/jpst.2023.6295.1229>
- Brainard, G. C., Hanifin, J. P., Warfield, B., Stone, M. K., James, M. E., Ayers, M., Kubey, A., Byrne, B., & Rollag, M. (2015). Short-wavelength enrichment of polychromatic light enhances human melatonin suppression potency. *Journal of Pineal Research*, 58(3), 352–361. <https://doi.org/10.1111/jpi.12221>
- Brown, T., Brainard, G., Cajochen, C., Czeisler, C., Hanifin, J., Lockley, S., Lucas, R., Munch, M., O'Hagan, J., Peirson, S., Price, L., Roenneberg, T., Schlangen, L., Skene, D., Spitschan, M., Vetter, C., Zee, P., & Wright Jr., K. (2020). Recommendations for Healthy Daytime, Evening, and Night-Time Indoor Light Exposure, *MDPI*, 1–22. <https://doi.org/10.20944/preprints202012.0037.v1>
- Cajochen, C., Jud, C., Münch, M., Kobiálka, S., Wirz-Justice, A., & Albrecht, U. (2006). Evening exposure to blue light stimulates the expression of the clock gene PER2 in humans. *European Journal of Neuroscience*, 23(4), 1082–1086. <https://doi.org/10.1111/j.1460-9568.2006.04613.x>
- Cajochen, C., Münch, M., Kobiálka, S., Kräuchi, K., Steiner, R., Oelhafen, P., Orgül, S., & Wirz-Justice, A. (2005). High Sensitivity of Human Melatonin, Alertness, Thermoregulation, and Heart Rate to Short Wavelength Light. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 90(3), 1311–1316. <https://doi.org/10.1210/jc.2004-0957>
- Cavallaro, A. M., Chau, C. N., Hunt, R. B. Jr., & Levin, R. E. (2010). *Phosphor blend for a compact fluorescent lamp and lamp containing the same* (WO2010030305A1). European Patent Office. <https://patents.google.com/patent/WO2010030305A1/en>

- Chang, Y.-P., Chang, J.-K., Chen, H.-A., Chang, S.-H., Liu, C.-N., Han, P., & Cheng, W.-H. (2019). An advanced laser headlight module employing highly reliable glass phosphor. *Optics Express*, 27(3), 1808–1815. <https://doi.org/10.1364/oe.27.001808>
- Chen, W., Wang, Y., Liu, G., Sun, Y., & Xia, Z. (2024). Si/Al order and texture orientation optimization of red-emitting  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  ceramics for laser phosphor display. *Journal of Materiomics*, 10(5), 1137–1143. <https://doi.org/10.1016/j.jimat.2024.02.001>
- Chen, W., Wang, Y., Xu, J., Chen, X., Jensen, O. B., Zhang, Q., & Xia, Z. (2023). Red-Emitting Cordierite Ceramic Enabling General Healthy Warm White Laser Lighting. *Laser & Photonics Reviews*, 18(2), 1–8. <https://doi.org/10.1002/lpor.202300963>
- Chowdhury, A., Maitra, S., Das, S., Sen, A., Samanta, G. K., & Datta, P. (2007). Synthesis, properties and applications of cordierite ceramics, Part 1. *Interceram - International Ceramic Review*, 56(1), 18–22. [https://www.researchgate.net/publication/270448463\\_Synthesis\\_properties\\_and\\_applications\\_of\\_cordierite\\_ceramics\\_Part\\_1](https://www.researchgate.net/publication/270448463_Synthesis_properties_and_applications_of_cordierite_ceramics_Part_1)
- Chu, R., Zheng, X., Chen, D., & Hu, D. (2006). Blue Light Irradiation Inhibits the Production of HGF by Human Retinal Pigment Epithelium Cells In Vitro. *Photochemistry and Photobiology*, 82(5), 1247–1250. <https://doi.org/10.1562/2006-04-19-ra-880>
- Cvetkovic, A., Mohedano, R., Dross, O., Hernandez, M., Benítez, P., Miñano, J. C., Vilaplana, J., & Chaves, J. (2012). Primary optics for efficient high-brightness LED colour mixing. *SPIE Proceedings*, 8485, 1–11. <https://doi.org/10.1117/12.931508>
- Darapaneni, P. (2020). *Tunable luminescence of rare earth doped nanophosphors via adaptive optical properties of transition metals* [Doctoral dissertation. Louisiana State University]. LSU Scholarly Repository. [https://repository.lsu.edu/gradschool\\_dissertations/5199/](https://repository.lsu.edu/gradschool_dissertations/5199/)
- DiodeLED. (2024). Correlated Color Temperature and Kelvin. <https://www.diodeled.com/correlated-color-temperature-and-kelvin/>
- Department of Energy. (DOE). (2020). *Adoption of light-emitting diodes in common lighting applications*. <https://www.energy.gov/eere/ssl/adoption-light-emitting-diodes-common-lighting-applications>
- Dwivedi, A., Roy, A., & Rai, S. B. (2023). Photoluminescence behavior of rare earth doped self-activated phosphors (i.e. niobate and vanadate) and their applications. *RSC Advances*, 13, 16260–16271. <https://doi.org/10.1039/d3ra00629h>
- Egerton, R. F. (2011). *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, (3rd ed.) Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4>
- Eing, K. K., Johar, B., Ho, L. N., & Zabar, Y. (2016). Influence of Sintering Temperature on Crystallization Behavior of Cordierite synthesized from Non-Stoichiometric Formulation. *MATEC Web of Conferences*, 78, 1–8. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20167801099>
- Fang, Y.-C., Tzeng, Y.-F., Wen, C.-C., Chen, C.-H., Lee, H.-Y., Chang, S.-H., & Su, Y.-L. (2020). A Study of High-Efficiency Laser Headlight Design Using Gradient-Index Lens and Liquid Lens. *Applied Sciences*, 10(20), 1–14. <https://doi.org/10.3390/app10207331>

- Fouquet, R. & Pearson, P. (2006). Seven Centuries of Energy Services: The Price and Use of Light in the United Kingdom (1300-2000). *The Energy Journal*, 27(1), 138–178. [https://www.researchgate.net/publication/227349575\\_Seven\\_Centuries\\_of\\_Energy\\_Services\\_The\\_Price\\_and\\_Use\\_of\\_Light\\_in\\_the\\_United\\_Kingdom\\_1300-2000](https://www.researchgate.net/publication/227349575_Seven_Centuries_of_Energy_Services_The_Price_and_Use_of_Light_in_the_United_Kingdom_1300-2000)
- Galicia, I. (2019, 2 de septiembre). ¿Cómo entender el Índice de Rendimiento Cromático?. *Iluminet*. <https://iluminet.com/entender-indice-rendimiento-cromatico/>
- Gibbs, G. V. (1966). The polymorphism of cordierite I: the crystal structure of low cordierite. *American Mineralogist*, 51, 1068–1087. [http://www.minsocam.org/ammin/AM51/AM51\\_1068.pdf](http://www.minsocam.org/ammin/AM51/AM51_1068.pdf)
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, (4th ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Gooley, J. J., Rajaratnam, S. M. W., Brainard, G. C., Kronauer, R. E., Czeisler, C. A., & Lockley, S. W. (2010). Spectral Responses of the Human Circadian System Depend on the Irradiance and Duration of Exposure to Light. *Science Translational Medicine*, 2(31), 31–33. <https://doi.org/10.1126/scitranslmed.3000741>
- Greinacher, E. (1981). History of Rare Earth Applications, Rare Earth Market Today. *ACS Symposium Series*, 164, 3–17. <https://doi.org/10.1021/bk-1981-0164.ch001>
- He, Y., Guo, J. M., Huang, Z. L., Liu, G. Y., Zhai, F. R., Xiao, R. M., Sun, L. D., & Zhou, H. P. (2011). Low-Temperature Combustion Synthesis of Cordierite Powder and its Characteristic. *Advanced Materials Research*, 412, 73–77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.412.73>
- Higuchi, S., Lee, S., Kozaki, T., Harada, T., & Tanaka, I. (2016). Late circadian phase in adults and children is correlated with use of high color temperature light at home at night. *Chronobiology International*, 33(4), 448–452. <https://doi.org/10.3109/07420528.2016.1152978>
- Hitachi High-Tech (2023). *Fluorescence Spectrophotometer F-7000 – Instruction Manual and Application Notes*. <https://www.hitachi-hightech.com/us/en/products/analytical-systems/spectrophotometers/fl/f7000.html>
- Hu, T., Jiang, Z., Wang, B., Yu, T., Wen, D., Zeng, Q., & Gao, Y. (2023). Eu<sup>2+</sup> luminescence in CaYGaO<sub>4</sub> olivine: a new efficient red phosphor for warm illumination. *Journal of Materials Chemistry C*, 11(6), 2153–2161. <https://doi.org/10.1039/d2tc04585k>
- Hu, T., Ning, L., Gao, Y., Qiao, J., Song, E., Chen, Z., Zhou, Y., Wang, J., Molokeyev, M. S., Ke, X., Xia, Z., & Zhang, Q. (2021). Glass crystallization making red phosphor for high-power warm white lighting. *Light: Science & Applications*, 10(56), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00498-6>
- Hu, X., Zhang, A., Sun, H., Zeng, F., Lei, Y., Xie, L., Yu, R., Deng, B., & Lin, H. (2023). Novel red-emitting Sr<sub>3</sub>LaTa<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor with high color purity and stability for w-LEDs and visualization of latent fingerprint. *Journal of Luminescence*, 258, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119806>
- Hung, P.-C., & Tsao, J. Y. (2013). Maximum White Luminous Efficacy of Radiation Versus Color Rendering Index and Color Temperature: Exact Results and a Useful Analytic Expression. *Journal of Display Technology*, 9(6), 405–412. <https://doi.org/10.1109/jdt.2012.2224638>

- Ianoş, R., Lazău, I., & Păcurariu, C. (2009). Solution combustion synthesis of  $\alpha$ -cordierite. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), 702–705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.022>
- Illuminating Engineering Society of North America (IESNA). (2000). *Lighting handbook (9th ed.)*. IESNA. [https://books.google.com.mx/books/about/The\\_IESNA\\_Lighting\\_Handbook.html?id=0Ot4QgAACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.mx/books/about/The_IESNA_Lighting_Handbook.html?id=0Ot4QgAACAAJ&redir_esc=y)
- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17–43. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100040-3.00002-x>
- International Commission on Illumination. (1995). *CIE 13.3-1995: Method of measuring and specifying colour rendering properties of light sources*. CIE Central Bureau. <https://cie.co.at/publications/method-measuring-and-specifying-colour-rendering-properties-light-sources>
- International Commission on Illumination. (2004). *CIE 015:2004—Colorimetry (3rd ed.)*. CIE Central Bureau. <https://cie.co.at/publications/colorimetry-3rd-edition>
- International Energy Agency. IEA. (2017). *World energy outlook 2017*. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2017>
- Jayaraj, M. K. (2020). *Nanostructured metal oxides and devices: Optical and electrical properties*. Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-981-15-3314-3>
- Jin, M., Li, X., Yan, F., Chen, W., Jiang, L., & Zhang, X. (2021). The effects of low-color-temperature dual-primary-color light-emitting diodes on three kinds of retinal cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 214, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.112099>
- Kohl, H. & Reimer, L. (2008). *Transmission Electron Microscopy. Springer Series in Optical Sciences, (5th ed.)*, Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-40093-8>
- Kuse, Y., Ogawa, K., Tsuruma, K., Shimazawa, M., & Hara, H. (2014). Damage of photoreceptor-derived cells in culture induced by light emitting diode-derived blue light. *Scientific Reports*, 4(5223), 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep05223>
- Lan, Y., Wang, D., Xie, D., Tan, J., Li, B., Zhang, M., & Chen, Y. (2021). Preparation of red phosphor  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  by pellet method and its optical characteristics. *Coatings*, 11(3), 1–9. <https://doi.org/10.3390/coatings11030283>
- Lee, S.-M., Cho, J.-H., & Lee, W.-B. (2023). A Study on the Development of a White Light Source Module for a Large-Capacity Searchlight Using a Blue Laser Diode. *Electronics*, 12(3), 1–13. <https://doi.org/10.3390/electronics12030760>
- Lee, S.-M., Ryu, J.-H., & Lee, H.-S. (2024). White Light Generation and Stability Analysis of High-Power Blue LDs with Remote YAG Phosphors. *Electronics*, 13(22), 1–10. <https://doi.org/10.3390/electronics13224336>
- Lee, S., Matsumori, K., Nishimura, K., Nishimura, Y., Ikeda, Y., Eto, T., & Higuchi, S. (2018). Melatonin suppression and sleepiness in children exposed to blue-enriched white LED lighting at night. *Physiological Reports*, 6(24), 1–9. <https://doi.org/10.14814/phy2.13942>

- Lee, T.-X., Tsai, M.-C., Chang, S.-C., & Liu, K.-C. (2016). Miniaturized LED primary optics design used for short-distance color mixing. *Applied Optics*, 55(32), 9067–9073. <https://doi.org/10.1364/ao.55.009067>
- Levine, A. K., & Palilla, F. C. (1964). A New, Highly Efficient Red-Emitting Cathodoluminescent Phosphor (YVO<sub>4</sub>:Eu) For Color Television. *Applied Physics Letters*, 5(6), 118–120. <https://doi.org/10.1063/1.1723611>
- Lighting Research Center. (2020). CS Calculator - <https://www.lrc.rpi.edu/cscalculator/>
- Lü, W., Jia, Y., Lv, W., Zhao, Q., & You, H. (2014). Color tunable emission and energy transfer in Eu<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, or Mn<sup>2+</sup>-activated cordierite for near-UV white LEDs. *New Journal of Chemistry*, 38, 2884–2889. <https://doi.org/10.1039/c4nj00314d>
- Luo, D., Wang, L., Or, S. W., Zhang, H., & Xie, R.-J. (2017). Realizing superior white LEDs with both high R9 and luminous efficacy by using dual red phosphors. *RSC Advances*, 7, 25964–25968. <https://doi.org/10.1039/c7ra04614f>
- Ma, Y., & Luo, X. (2019). Packaging for Laser-Based White Lighting: Status and Perspectives. *Journal of Electronic Packaging*, 142(1), 1–14. <https://doi.org/10.1115/1.4044359>
- Mao, A., Wang, X., Wei, S., Cao, L., Zhai, X., & Lv, P. (2022). Synthesis, crystal structure, and photoluminescence properties of a cyan-emitting  $\beta$ -Mg<sub>2.25</sub>Al<sub>3.5</sub>Si<sub>5.25</sub>O<sub>18</sub>:Eu<sup>2+</sup>. *Solid State Sciences*, 134, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.107057>
- Meagher, E. P., & Gibbs, G. V. (1977). The polymorphism of cordierite; II, The crystal structure of indialite. *The Canadian Mineralogist*, 15(1), 43–49. <https://pubs.geoscienceworld.org/mac/canmin/article-abstract/15/1/43/11176/The-polymorphism-of-cordierite-II-The-crystal>
- Miyashiro, A. (1957). Cordierite-indialite relations. *American Journal of Science*, 255(1), 43–62. <https://doi.org/10.2475/ajs.255.1.43>
- Miyashiro, A., Iiyama, T., Miyashiro, T., & Yamasaki, M. (1955). The polymorphism of cordierite and indialite. *American Journal of Science*, 253(4), 185–208. <https://doi.org/10.2475/ajs.253.4.185>
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. & Bomben, K.D. (1992) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie. [https://books.google.com.mx/books/about/Handbook\\_of\\_X\\_ray\\_Photoelectron\\_Spectros.html?id=A\\_XGQgAACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.mx/books/about/Handbook_of_X_ray_Photoelectron_Spectros.html?id=A_XGQgAACAAJ&redir_esc=y)
- Muschaweck, J., & Rehn, H. (2019). Illumination design patterns for homogenization and color mixing. *Advanced Optical Technologies*, 8(1), 13–32. <https://doi.org/10.1515/aot-2018-0051>
- Nagare, R., Rea, M. S., Plitnick, B., & Figueiro, M. G. (2019). Nocturnal Melatonin Suppression by Adolescents and Adults for Different Levels, Spectra, and Durations of Light Exposure. *Journal of Biological Rhythms*, 34(2), 178–194. <https://doi.org/10.1177/0748730419828056>
- Nakamura, S., Mukai, T., & Senoh, M. (1994). Candela-class high-brightness InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13), 1687–1689. <https://doi.org/10.1063/1.111832>

- National Institute of General Medical Sciences. (2020). *Circadian rhythms*. <https://www.nigms.nih.gov/education/fact-sheets/Pages/circadian-rhythms.aspx>
- Nichia Corporation. (2021, March 15). NICHIA's advanced phosphor technology LEDs deliver industry's highest joint-boost in color rendering and efficacy. [https://www.nichia.co.jp/en/newsroom/2021/2021\\_031501.html](https://www.nichia.co.jp/en/newsroom/2021/2021_031501.html)
- Nikzad, L., Ghofrani, S., Majidian, H., & Ebadzadeh, T. (2015). Microwave sintering of mullite–cordierite precursors prepared from solution combustion synthesis. *Ceramics International*, 41(8), 9392–9398. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.314>
- Pattison, M., Hansen, M., & Tsao, J. Y. (2017). LED lighting efficacy: Status and directions. *Comptes Rendus. Physique*, 19(3), 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.10.013>
- Pattison, M., Hansen, M., & Tsao, J. Y. (2019). *2019 lighting R&D opportunities*. U.S. Department of Energy. <https://www.energy.gov/eere/ssl/downloads/2019-lighting-rd-opportunities>
- Piriou, B., Chen, Y. F., & Vilminot, S. (1998). Site-selective spectroscopy in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\alpha$ -cordierite. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 35(4–5), 341–355. [https://doi.org/10.1016/s0992-4361\(98\)80431-1](https://doi.org/10.1016/s0992-4361(98)80431-1)
- Piriou, B., Richard-Plouet, M., Parmentier, J., Ferey, F., & Vilminot, S. (1997). Evidence of  $\text{Eu}^{3+}\text{O}^{2-}$  associates by luminescence study of some silicates and aluminosilicates. *Journal of Alloys and Compounds*, 262–263, 450–453. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00352-6](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00352-6)
- Pirozzi, N. (2022). *Electron Microscopy - Now in Color*. University of Groningen Press. <https://doi.org/10.33612/diss.222300319>
- Poelman, D., & Smet, P. F. (2011, October 24). *Europium-doped phosphors for lighting: The past, the present and the future*. Ghent University, Department of solid state sciences, conference paper. [https://www.researchgate.net/publication/268261765\\_Europium-doped\\_phosphors\\_for\\_lighting\\_the\\_past\\_the\\_present\\_and\\_the\\_future](https://www.researchgate.net/publication/268261765_Europium-doped_phosphors_for_lighting_the_past_the_present_and_the_future)
- Provencio, I., Rodriguez, I. R., Jiang, G., Hayes, W. P., Moreira, E. F., & Rollag, M. D. (2000). A Novel Human Opsin in the Inner Retina. *The Journal of Neuroscience*, 20(2), 600–605. <https://doi.org/10.1523/jneurosci.20-02-00600.2000>
- Putnis, A. (1980). The distortion index in anhydrous Mg-Cordierite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 74, 135–141. <https://doi.org/10.1007/bf01131999>
- Putnis, A., & Bish, D. L. (1983). The mechanism and kinetics of Al,Si ordering in Mg-cordierite. *American Mineralogist*, 68(1-2), 60–65. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/68/1-2/60/41459/The-mechanism-and-kinetics-of-Al-Si-ordering-in-Mg?redirectedFrom=fulltext>
- Ralph, J., Von Bargen, D., Martynov, P., Zhang, J., Que, X., Prabhu, A., Morrison, S. M., Li, W., Chen, W., & Ma, X. (2025). Mindat.org: The open access mineralogy database to accelerate data-intensive geoscience research. *American Mineralogist*, 110(6), 833–844. <https://doi.org/10.2138/am-2024-9486>

- Rojas Baldivia, K.L. (2024). *Materiales luminiscentes con emisión en rojo para lámparas de iluminación basadas en LEDs*. [Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California]. Repositorio Institucional. <https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/4209>
- Samsung Electronics. (2021, May 27). Samsung's new mid-power LED integrates unsurpassed light efficacy with outstanding color quality. <https://news.samsung.com/global/samsungs-new-mid-power-led-integrates-unsurpassed-light-efficacy-with-outstanding-color-quality>
- Şan, O., & Özgür, C. (2009). Investigation of a high stable  $\beta$ -cristobalite ceramic powder from  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(14), 2945–2949. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.013>
- Sato, M., Kim, S. W., Shimomura, Y., Hasegawa, T., Toda, K., & Adachi, G. (2016). Rare Earth-Doped Phosphors for White Light-Emitting Diodes. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1–128. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.03.001>
- Sedghi, A., Rahmani, A., & Moradi, Z. (2015). A new method for synthesis of cordierite nanopowder. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 1(3–4), 404–410. <https://doi.org/10.1080/2374068x.2015.1127548>
- Setlur, A. A. (2009). Phosphors for LED-based Solid-State Lighting. *The Electrochemical Society Interface*, 18(32), 32–36. <https://doi.org/10.1149/2.f04094if>
- Shinohara, Y., & Kohyama, N. (1990). Synthesis of well crystallized cristobalite as a reference mineral. *Industrial Health*, 28(3), 139–143. <https://doi.org/10.2486/indhealth.28.139>
- Sletten, T. L., Revell, V. L., Middleton, B., Lederle, K. A., & Skene, D. J. (2009). Age-Related Changes in Acute and Phase-Advancing Responses to Monochromatic Light. *Journal of Biological Rhythms*, 24(1), 73–84. <https://doi.org/10.1177/0748730408328973>
- Smet, P. F., Moreels, I., Hens, Z., & Poelman, D. (2010). Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future. *Materials*, 3(4), 2834–2883. <https://doi.org/10.3390/ma3042834>
- Song, K., Yu, H., Nie, Q., Bai, Y., Guan, Y., Yu, J., & Guo, L. (2020). Synthesis and luminescence characteristics of  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  and nitrided  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$  phosphors. *Journal of Luminescence*, 224, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117317>
- Souman, J. L., Borra, T., de Goijer, I., Schlangen, L. J. M., Vlaskamp, B. N. S., & Lucassen, M. P. (2018). Spectral Tuning of White Light Allows for Strong Reduction in Melatonin Suppression without Changing Illumination Level or Color Temperature. *Journal of Biological Rhythms*, 33(4), 420–431. <https://doi.org/10.1177/0748730418784041>
- Srivastava, A.M. & Sommerer, T.J., (1998). Fluorescent lamp phosphors, *The Electrochemical Society Interface*, 7, 28–31. <https://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum98/IF6-98-Page28-31.pdf>
- Stefańska, D., & Dereń, P. J. (2020). High efficiency emission of  $\text{Eu}^{2+}$  located in channel and Mg-site of  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  cordierite and its potential as a bi-functional phosphor toward optical thermometer and white LED application. *Advanced Optical Materials*, 8(22), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adom.202001143>

- Stevens, A. L. N. (1976). Recent developments in the application of phosphors. *Journal of Luminescence*, 12–13, 97–107. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(76\)90069-7](https://doi.org/10.1016/0022-2313(76)90069-7)
- The Editors of Encyclopedia Britannica (2024, August 2). X-ray diffraction. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/X-ray-diffraction>
- Thim, G. P., Brito, H. F., Silva, S. A., Oliveira, M. A. S., & Felinto, M. C. F. C. (2003). Preparation and optical properties of trivalent europium doped into cordierite using the sol–gel process. *Journal of Solid State Chemistry*, 171(1–2), 375–381. [https://doi.org/10.1016/s0022-4596\(02\)00216-5](https://doi.org/10.1016/s0022-4596(02)00216-5)
- Tosini, G., Ferguson, I., & Tsubota, K. (2016). Effects of blue light on the circadian system and eye physiology. *Molecular Vision*, 22, 61–72. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4734149/>
- Triad Scientific (2024). *Hitachi F-7000 Fluorescence Spectrophotometer – Product Sheet*. <https://www.triadsscientific.com>
- Vaithyanathan, M., R. Bajgiran, K., Darapaneni, P., Safa, N., Dorman, J. A., & Melvin, A. T. (2018). Luminescent nanomaterials for droplet tracking in a microfluidic trapping array. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411, 157–170. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1448-1>
- VanGaa Lighting. (2023, septiembre 26). ¿Qué es el IRC? <https://es.vangaa.com/¿Qué-es-el-IRC-id60233217.html>
- Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., & Manukyan, K. V. (2016). Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chemical Reviews*, 116(23), 14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
- Vitaterna, M. H., Takahashi, J. S., & Turek, F. W. (2001). Overview of circadian rhythms. *Alcohol Research & Health*, 25(2), 85–93. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11584554/>
- Wang, F., Pan, H., Mao, W., & Wang, D. (2024). Optimizations of luminescent materials for white light emitting diodes toward healthy lighting. *Heliyon*, 10(14), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34795>
- Wang, H., Wang, S., Meng, Z., Chen, Z., Liu, L., Wang, X., Qian, D., & Xing, Y. (2023). Mechanism of cordierite formation obtained by high temperature sintering technique. *Ceramics International*, 49(12), 20544–20555. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.184>
- Wang, L., Ding, G., Li, S., Funahashi, S., Takeda, T., Yin, L., Liang, P., Hirotsuki, N., & Xie, R.-J. (2023). Broadband orange-emitting Sr<sub>3</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>10</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor discovered by a modified single-particle-diagnosis approach. *Journal of Advanced Ceramics*, 12(4), 734–746. <https://doi.org/10.26599/jac.2023.9220716>
- Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470867930>
- Weisbuch, C. (2018). Historical perspective on the physics of artificial lighting. *Comptes Rendus. Physique*, 19(3), 89–112. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.03.001>
- Williams, D. B. & Carter, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, (2nd ed.), Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-76501-3>

- Wu, H., & Jin, Y. (2016). Luminescence of divalent europium activated spinels synthesized by combustion and the enhanced afterglow by dysprosium incorporation. *Physica B: Condensed Matter*, 488, 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.02.012>
- Xia, Q., Batentschuk, M., Osvet, A., Winnacker, A., & Schneider, J. (2010). Quantum yield of  $\text{Eu}^{2+}$  emission in  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}:\text{Eu}$  light emitting diode converter at 20–420K. *Radiation Measurements*, 45(3–6), 350–352. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.09.010>
- Xie, R.-J., Hirosaki, N., Li, Y., & Takeda, T. (2010). Rare-Earth Activated Nitride Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications. *Materials*, 3(6), 3777–3793. <https://doi.org/10.3390/ma3063777>
- Yamashita, N., Harada, O., & Kaizo Nakamura, K. N. (1995). Photoluminescence Spectra of  $\text{Eu}^{2+}$  Centers in  $\text{Ca}(\text{S}, \text{Se}):\text{Eu}$  and  $\text{Sr}(\text{S}, \text{Se}):\text{Eu}$ . *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(10R), 5539–5545. <https://doi.org/10.1143/jjap.34.5539>
- Yang, F., & Zhou, H. (2023, november 1). Design and research of automobile laser headlamp. *Proceedings*, 12917, 53, Event: 3rd International Conference on Precision Instruments and Optical Engineering, Shanghai, China. <https://doi.org/10.1117/12.3011251>
- Yang, X., Zhang, Y., Zhang, X., Chen, J., Huang, H., Wang, D., Chai, X., Xie, G., Molokeev, M. S., Zhang, H., Liu, Y., & Lei, B. (2019). Facile synthesis of the desired red phosphor  $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$  for high CRI white LEDs and plant growth LED device. *Journal of the American Ceramic Society*, 103(3), 1773–1781. <https://doi.org/10.1111/jace.16858>
- Young, R. A. (Ed.). (1993). The Rietveld Method. In *Oxford University Press eBooks*. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198555773.001.0001>
- Zhang, J., Song, Z., Cai, P., & Wang, X. (2023). Structures, photoluminescence, and principles of self-activated phosphors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(3), 1565–1587. <https://doi.org/10.1039/d2cp03742d>
- Zhang, S., Tie, S., & Zhang, F. (2018). Cristobalite formation from the thermal treatment of amorphous silica fume recovered from the metallurgical silicon industry. *Micro & Nano Letters*, 13(10), 1465–1468. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5167>
- Zhao, Q., Wang, Y., Duan, T., Xie, F., Zou, H., Song, Y., & Sheng, Y. (2023). Blue-light-excited red emission in a  $\text{CaO}:\text{Eu}$  phosphor. *Journal of Luminescence*, 253, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119457>
- Zhou, J., Xie, L., Zhong, J., Liang, H., Zhang, J., & Wu, M. (2018). Site occupancy and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in double salt silicate  $\text{Na}_3\text{LuSi}_3\text{O}_9$ . *Optical Materials Express*, 8(4), 736–743. <https://doi.org/10.1364/ome.8.000736>
- Zuo, J. M., & Spence, J. C. (2016). *Advanced Transmission Electron Microscopy*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6607-3>