



Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto  
Politécnico Nacional  
Cinvestav Unidad Saltillo

**“Materiales fotoluminiscentes basados en  $\text{BaLaAlO}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$   
bajo excitación infrarroja”**

**TESIS**

**Que presenta**

**JESÚS IVÁN RUÍZ MARTÍNEZ**

**Para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS  
EN**

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y ENERGÍA**

**Directores de Tesis:**

**DR. ARTURO ISAÍAS MARTÍNEZ ENRÍQUEZ  
DR. CARLOS EDUARDO RODRÍGUEZ GARCÍA**

**Ramos Arizpe, Coahuila de Zaragoza.**

**Mayo del 2022**



## Contenido

1.	Introducción.	1
2.	Antecedentes.	4
2.1	Espectro electromagnético (EEM)	5
2.4	Luminiscencia	10
2.5	Tipos de materiales luminiscentes	11
2.6	Mecanismo de luminiscencia downconversion (DC)	12
2.7	Mecanismo Upconversion	13
2.8	Iones de tierras raras (4f)	16
2.9	Lantano aluminatos de bario (BaLaAlO <sub>4</sub> )	18
3.	Justificación.	20
4.	Hipótesis.	20
5.	Objetivo General.	21
6.	Metodología científica	22
6.1	Diseño experimental	22
6.2	Síntesis de combustión	23
6.3	Síntesis por combustión del BaLaAlO <sub>4</sub> : Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup>	24
6.4	Microscopio de fluorescencia	28
6.5	Técnica de difracción de rayos X (DRX)	29
6.6	Técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB)	30
6.7	Técnica de espectrometría de absorbancia	31
6.8	Técnica de espectroscopía downconversion	32
7.	Resultados y discusión	32
7.1	Propiedades estructurales del BaLaAlO <sub>4</sub> y BaLaAlO <sub>4</sub> :Tm,Yb	32
7.2	Emisión fotoluminiscente upconversion del BaLaAlO <sub>4</sub> : Tm, Yb	38
7.3	Emisión fotoluminiscente downconversion del BaLaAlO <sub>4</sub> : Tm, Yb	41
7.4	Análisis morfológico por MEB del BaLaAlO <sub>4</sub> y BaLaAlO <sub>4</sub> :Tm,Yb	43
7.5	Espectro de absorbancia y brecha energética óptica	44
7.6	Eficiencia energética de luminiscencia	48
8.	Conclusiones	51
9.	Referencias	52
10.	Apéndice	59



## Lista de abreviaturas

BaLaAlO<sub>4</sub>- Lantano aluminato de bario

CIE - Comisión Internationale de l'Éclairage (por sus siglas en francés)

DC – Downconversion

DRX – Difracción de rayos X

EDS – Espectrometría por Dispersión de Energía

EEM – Espectro electromagnético

Er<sup>3+</sup>- Erblio trivalente

ET – Energy Transfer

Fósforo- Otra forma de mencionar a los materiales luminiscentes

FTIR– Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

I y C -Irradiancia Óptica y Colorimetría

IR- Luz infrarroja

LED- Light Emitting Diode

MEB – Microscopia electrónica de barrido

ML– Material Luminiscente

PL- Fotoluminiscencia

RD- Reflectancia Difusa

Tm<sup>3+</sup>- Tulio trivalente

UC – Upconversion

UV – Luz ultravioleta

YAG– Y<sub>3</sub>A<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>

Yb<sup>3+</sup>- Iterbio trivalente



## Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de los componentes de un WLED de YAG:Ce, InGaN, imagen extraída de la referencia [6]. ....	2
Figura 2. Diagrama de LED blanco con excitación IR en un fósforo con iones Er, Yb, Tm para emisión de rojo, azul y verde para generar luz blanca. ....	4
Figura 3. Diagrama del espectro electromagnético, imagen extraída de la referencia [8]. ....	6
Figura 4. Espectros de emisión de luz de distintas fuentes. ....	7
Figura 5 Gráfica de riesgo por distintas fuentes de iluminación White LED obtenida de la referencia [40]. ....	10
Figura 6. Esquema de proceso downconversion, tomada de la referencia [53]. ....	12
Figura 7. Espectro de emisión LED InGaN-YAG: Ce extraída de la referencia [32]. ....	13
Figura 8. Esquema de proceso upconversion extraído de la referencia [53]. ....	14
Figura 9. Diagrama de emisión por avalancha de fotones ....	15
Figura 10. Diagrama de transferencia de energía por resonancia y por fonones. ....	15
Figura 11. Diagrama de absorción de estado excitado del sistema $Tm^{3+}$ , $Yb^{3+}$ ....	16
Figura 12. Estructura cristalina 3D del $BaLaAlO_4$ obtenida de la referencia [32]. ....	18
Figura 13. Diagrama del procedimiento para la realización de la síntesis por combustión. ....	24
Figura 14. Aspecto de la muestra después de la síntesis por combustión luego de enfriarse. ....	26
Figura 15. Imagen de prensa metálica ejerciendo presión sobre polvos. ....	26
Figura 16. Fotografía de las pastillas comprimidas obtenidas ....	26
Figura 17. Horno utilizado para el tratamiento térmico. ....	27
Figura 18. Esquema representativo de un microscopio de fluorescencia. ....	28
Figura 19. Imagen de espectrómetro USB2000 marca Ocean Optics. ....	29
Figura 20 Esquema del proceso de difracción de rayos X ....	30
Figura 21 Esquema representativo de las partes de un microscopio electrónico de barrido, tomada de la referencia [64]. ....	31
Figura 22 Diagrama representativos de la reflexión especular y reflexión difusa. ....	32
Figura 23. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras después de tratamiento térmico. En líneas verticales se grafica el patrón estándar de la fase ortorrómbica $BaLaAlO_4$ . ....	33
Figura 24. Estructura simulada de la celda unitaria con fase ortorrómbica del $BaLaAlO_4$ . ....	34
Figura 25 Gráfica de volumen de red vs concentración Yb. ....	36
Figura 26. Espectros de fotoluminiscencia upconversión de las muestras excitadas con 980 nm (0.5W). ....	38
Figura 27. Diagrama de energía de estado excitado del sistema $Tm^{3+}$ , $Yb^{3+}$ del material $BaLaAlO_4$ . ....	40
Figura 28. a) Fotografía de la muestra BAL6 bajo excitación de un láser IR de 500 mW. b) Fotografía de emisión azul de luminiscencia UC del BAL6. ....	40
Figura 29. Diagrama del espacio de color CIE de la emisión UC para las muestras BAL0.5-BAL7. ....	41
Figura 30. Espectro de luminiscencia downconversion de las muestras BAL0.5-BAL7 bajo excitación UV de 355 nm ....	42
Figura 31. Imagen de las micrografías de las muestras BAL0, BAL2, BAL4 y BAL6. ....	43
Figura 32. Gráfica de tamaño de grano versus concentración de Yb. ....	45
Figura 33. Espectros de absorbancias del $BaLaAlO_4$ y $BaLaAlO_4$ : Tm, Yb ....	46
Figura 34. Gráfica de Tauc para la muestra pura BAL0. ....	47
Figura 35. Gráficas de Tauc para las distintas muestras de BAL0, BAL2, BAL4 y BAL6. ....	48
Figura 36. Gráfica luminiscencia upconversion de la muestra BAL6 a diferentes potencias en mW. ....	49
Figura 37. Gráfica de intensidad vs potencia en escala logarítmica para la emisión azul y de IR 800 nm. ....	50



### Lista de Tablas

Tabla 1. Lista de colores básicos dentro del rango de luz visible indicando el rango de longitud de onda en nm. ....	6
Tabla 2. Listado de los radios iónicos de los elementos del BaLaAlO <sub>4</sub> : Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> .....	17
Tabla 3. Lista de trabajos anteriores en materiales luminiscentes realizados por el laboratorio de la FCFM. ....	19
Tabla 4. Lista de Dopantes utilizados en la matriz de BaLaAlO <sub>4</sub> y su color de emisión. ....	20
Tabla 5. Concentraciones de dopaje empleadas en las pruebas preliminares. ....	22
Tabla 6. Tratamientos realizados con diferentes concentraciones molares de Yb. ....	23
Tabla 7. Ingredientes para la síntesis de combustión del BaLaAlO <sub>4</sub> : Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> .....	25
Tabla 8. Nomenclatura empleada para las muestras. ....	28
Tabla 9. Parámetros de red y volumen calculados a distintas concentraciones. ....	36
Tabla 10. Tamaños de cristalita por concentración %mol Yb calculados a partir del plano (210). ....	37
Tabla 11. Mediciones obtenidas mediante ImageJ sobre las micrografías. ....	44



## 1. Introducción.

El desarrollo de la óptica ha permitido la aplicación de la emisión de luz en distintos dispositivos que se han ido mejorando con el lapso para su utilización en iluminación. Un dispositivo que emite luz es la bombilla incandescente que fue desarrollada en 1879, si bien esta mantiene un flujo luminoso alto, la mayor parte de la potencia requerido (60-100W) se pierde en calor, por lo cual posee una baja eficacia luminosa (1.5 – 16 lm/W) [1], la eficacia luminosa se puede obtener dividiendo el flujo luminoso de la fuente entre la potencia. Los focos ahorradores fluorescentes fueron desarrollados en 1938, y aunque poseen una eficiencia energética entre 50 – 100 lm/W, esta se ve limitada por la pérdida de energía relacionados con la electrónica de los dispositivos. Además, las lámparas fluorescentes requieren el uso de mercurio(Hg) para su funcionamiento, el cual se libera en forma de vapor, siendo nocivo para el ser humano y el medioambiente [2]. Los sistemas electrónicos que resolvieron en parte el problema de la eficiencia fueron los diodos emisores de luz LEDs (Light Emitting Diodes, por sus siglas en inglés) desarrollados a partir de 1996, los cuales en un principio mantenían bajas eficacias luminosas (5 lm/W). Estos dispositivos mejoraron con rapidez, al punto que actualmente son los dispositivos de iluminación que muestran eficacias luminosas más altas en el mercado de iluminación (mayores a 100 lm/W) [1]. Actualmente, con los avances tecnológicos se han reducido los costos de producción masiva de los LEDs. Por lo que el mejoramiento de su eficiencia energética supone un aprovechamiento eficiente de los recursos energéticos en el mundo y en México en el sector de la iluminación.

El consumo de energía eléctrica aumenta a la par del incremento en la población, tan solo en el 2015 hubo un consumo de 288,232 GWh en México [3]. Se estima que aproximadamente un 18% de esta energía es utilizada para sistemas de iluminación del sector industrial y doméstico. A nivel nacional se estima un total de 226.4 millones de focos para uso doméstico, de los cuales el 84% son ahorradores y 16% son incandescentes [4,5]. La distribución según el tipo de fuente de iluminación a nivel nacional es: 72% de focos ahorradores fluorescentes, 16% bombillas incandescentes y 12% focos ahorradores que usan LEDs. Los dispositivos de iluminación tipo LEDs no sólo son más eficientes, sino que además generan menores impactos ecológicos. Lo anterior debido a que éstos se componen principalmente de materiales luminiscentes (ML) comúnmente son óxidos metálicos dopados y codopados con tierras raras [6]. Siendo estos óxidos luminiscentes los que presentan mayor estabilidad química e intensidad lumínica [7]. La mayoría

de los LEDs que operan con ML utilizan el proceso de downconversion (DC) el cual consiste en usar radiación de luz ultravioleta (UV) o luz azul para excitar los ML (Material Luminiscente) presente en LED con el fin de lograr la emisión de luz visible. Por otro lado, los LED's blancos conocidos como WLED (por sus siglas en inglés White Light Emitting Diodes) se basan en la combinación del ML YAG: Ce<sup>3+</sup> (Por sus siglas en inglés Ittrium Aluminum Garnet) y de un diodo azul InGaN como se ilustra en la Figura 1. El diodo basado en InGaN es un dispositivo electroluminiscente que al ser activado por una pequeña corriente eléctrica (~300 mA) logra una emisión azul, la cual incide en el fósforo de YAG:Ce de forma que lo excitará promoviendo la emisión en la región del amarillo; la combinación de la luz amarilla y azul da en apariencia una luz blanca brillante [8,9].

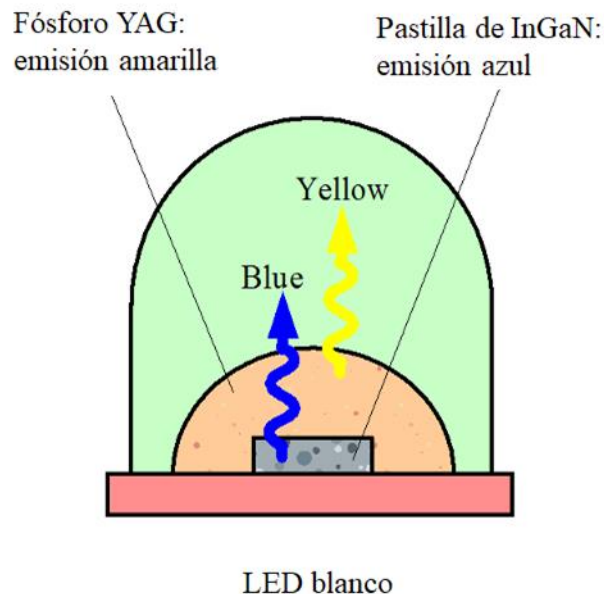


Figura 1. Diagrama de los componentes de un WLED de YAG:Ce, InGaN, imagen extraída de la referencia [6].

Sin embargo, algunos reportes mencionan daños asociados al sistema ocular humano, como consecuencia de la luz azul producida por los WLEDs que operan mediante el fenómeno de downconversion (DC) [10]. Varios estudios llevados a cabo con ratones de laboratorio indican la degradación de tejido de la retina causado por la exposición prolongada a la luz azul y UV [11,12]. De tal manera que, la búsqueda de nuevos materiales como componentes a los WLEDs que sean activados con radiaciones distintas a la azul y UV representa un reto para la óptica y la ciencia de materiales.



Recientemente para solucionar esto se están explorando diseños de LEDs que posean como componentes materiales luminiscentes que funcionen por el mecanismo de upconversion (UC). Básicamente, estos materiales son excitados con luz IR (980 nm) con diodos de baja potencia, para las emisiones de los colores primarios (rojo, verde y azul) [7,13,14]. Generalmente los materiales son óxidos metálicos dopados con tierras raras como el Er, Yb, Tm, Sm, etc., los cuales desde hace décadas se saben que son estables térmica y químicamente [15–17].

Con relación a esto, diversos estudios demuestran que la luz IR de baja potencia no conlleva daño en la retina o cornea a bajas irradiancias [18], aunado a esto, cabe mencionar que tan solo el espectro solar posee una gran cantidad de luz IR (~48%) [19]. Por tal motivo, el presente trabajo de investigación se basa en el desarrollo de materiales luminiscentes basados en óxidos metálicos los cuales serán codopados con Tm e Yb para producir la emisión azul mediante un proceso upconversion, la cual es una componente de color en los LEDs de nueva generación.

Muy recientemente, un óxido metálico que está siendo estudiado como red anfitriona para codopaje con tierras raras es el BaLaAlO<sub>4</sub>. Esta red fue dopada con Eu<sup>3+</sup> y Sm<sup>3+</sup> para producir la emisión roja brillante por los procesos downconversion y upconversion, respectivamente [20,21]. Adicionalmente, el codopaje con Er e Yb del BaLaAlO<sub>4</sub> logró que este material emitiera en verde con excelente brillo al ser excitado con luz IR de 980 nm [20,22]. Sin embargo, al revisar la literatura no se encontraron reportes relacionados con la emisión upconversion o downconversion de luz azul brillante utilizando el BaLaAlO<sub>4</sub> como red anfitriona dopado con alguna otra tierra rara. Comúnmente en los materiales luminiscentes upconversion, la producción de luz azul se obtiene al dopar con átomos de Tm, y a su vez esta emisión puede ser incrementada utilizando codopaje de Yb [23–29].

El proceso upconversion implica la activación del ML con luz IR de 980 nm, cuyos diodos son generalmente de arseniuro de galio-aluminio (AlGaAs) los cuales pueden excitar óxidos luminiscentes codopados con (Yb, Er), (Yb, Sm) e (Yb, Tm) para producir las emisiones verde, roja y azul, respectivamente [15,30,31]. Un LED de esta naturaleza, podría emitir luz blanca al combinar el verde, rojo y azul por ser los colores primarios, un esquema de la propuesta se muestra en la Figura 2. En este trabajo se explorará solo la componente azul de alto brillo con codopaje de iones de Tm y de Yb en la red anfitriona de BaLaAlO<sub>4</sub>.



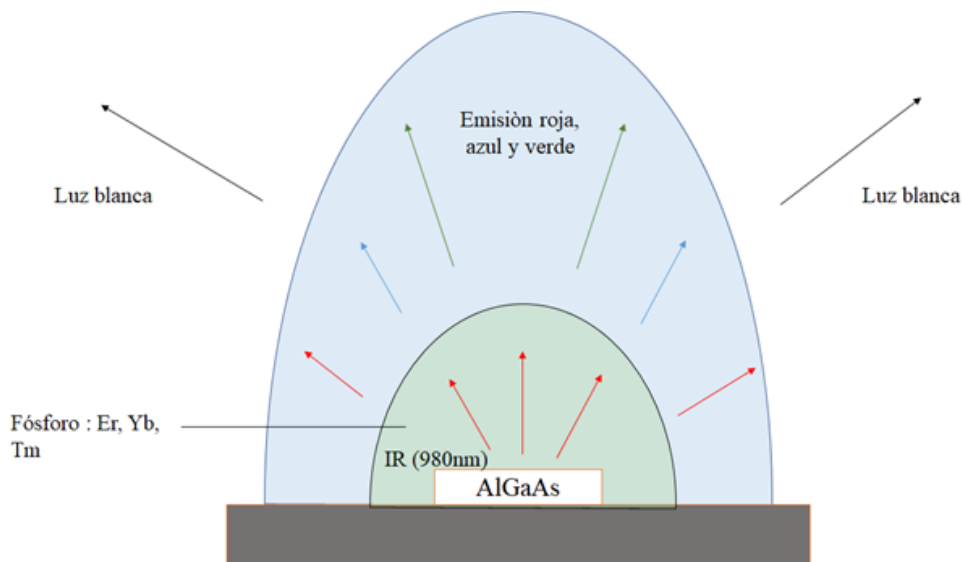


Figura 2. Diagrama de LED blanco con excitación IR en un fósforo con iones Er, Yb, Tm para emisión de rojo, azul y verde para generar luz blanca.

## 2. Antecedentes.

Los ML han sido estudiados desde el siglo XVI [32], siendo el fenómeno de fluorescencia el más común en estudiarse dado que se presenta a menudo de forma natural. Esto es debido a que muchos compuestos orgánicos absorben en regiones del espectro UV y a consecuencia de ello emiten luz visible. Los primeros estudios que se realizaron acerca de los ML datan del siglo XVII con la roca de Bologna encontrada en el monte Paderno cerca de Bologna en Italia, compuesto principalmente de  $\text{BaSO}_4$  que al calcinarse presentaba propiedades de fosforescencia [33]. En el siglo XX aparece otro ML muy importante que es el  $\text{ZnS}$ , que es de los primeros ML por electroluminiscencia, al dopar con  $\text{Eu}^{2+}$  emitía en un rojo intenso. De los ML recientes se conoce el  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  también conocido como  $\text{YAG}:\text{Ce}$  el cual es un granate que emite amarillo y que es excitado con luz azul, esta combinación produce la luz blanca que está presente en los WLEDs comerciales los cuales están ampliamente expandidos en el mercado.



## 2.1 Espectro electromagnético (EEM)

La luz emitida por los materiales luminiscentes está en el rango de la luz visible, la cual es una pequeña parte del espectro electromagnético. Esta sección contempla generalidades de dicho espectro. El EEM es la representación de las radiaciones electromagnéticas que emite o absorbe la materia, el cual se puede clasificar por su longitud de onda  $\lambda$  dada en nanómetros (nm), su frecuencia en Hertzios (Hz) o por su energía en electronvoltios (eV), además no hay un límite de que tan larga o corta puede ser la longitud de onda [34]. La energía de un fotón tiene una relación entre todos estos parámetros y se expresa por la siguiente ecuación:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Donde  $E$  es la energía del fotón en eV,  $c$  la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s),  $h$  la constante de Planck ( $4.14 \times 10^{-14}$  eVs<sup>-1</sup>) y  $\lambda$  es la longitud de onda en metros. Nótese que la energía es inversamente proporcional a la longitud de onda. Dentro del EEM, la luz visible se encuentra en una pequeña región del espectro. La Figura 3 representa el diagrama del EEM en el cual se pueden observar radiaciones de menor longitud de onda, como los rayos gamma ( $10^{-6}$ - $10^{-3}$  nm) y los rayos-X ( $10^{-2}$ -100 nm), luego la luz UV lejana (100-200 nm), la luz UV cercana (200-400 nm), la luz visible (400-700 nm), la luz infrarroja (700-10,000 nm) y finalmente las ondas de radio ( $10^{-1}$ - $10^5$  m) las cuales son de mayor longitud [35,36].

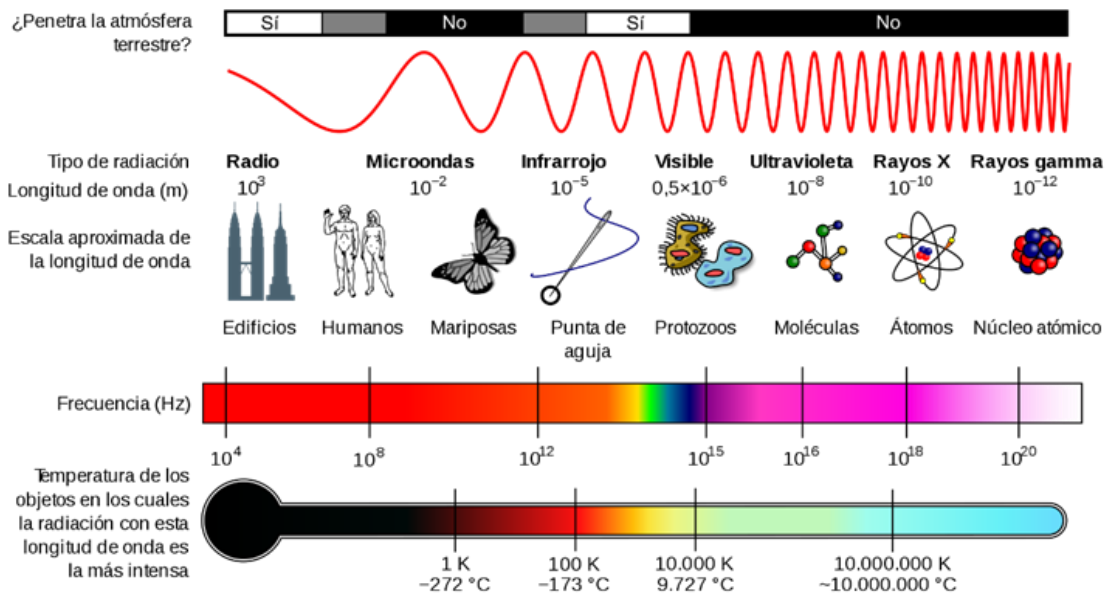


Figura 3. Diagrama del espectro electromagnético, imagen extraída de la referencia [8]

En la Tabla 1, se muestra los distintos rangos de longitud de onda de acuerdo con los colores más conocidos dentro de la luz visible, siendo estos la luz violeta, azul, verde, amarilla, naranja y roja. Siendo estos los colores más básicos para la obtención de todas las distintas gamas de colores conocidos.

Tabla 1. Lista de colores básicos dentro del rango de luz visible indicando el rango de longitud de onda en nm.

Color	Longitud de onda (nm)
violeta	380-450
azul	450-495
verde	495-570
amarillo	570-590
naranja	590-620
rojo	620-750

## 2.2 Índice de rendimiento cromático (IRC)

El índice de rendimiento cromático (IRC) es la medida utilizada en relación con una fuente de luz para determinar su capacidad de reproducir los colores de un objeto en comparación a distintas fuentes de luz, tomando como referencia la iluminación natural. La Figura 4 muestra distintos espectros luminosos de diversas tecnologías de iluminación, así como la luz solar.

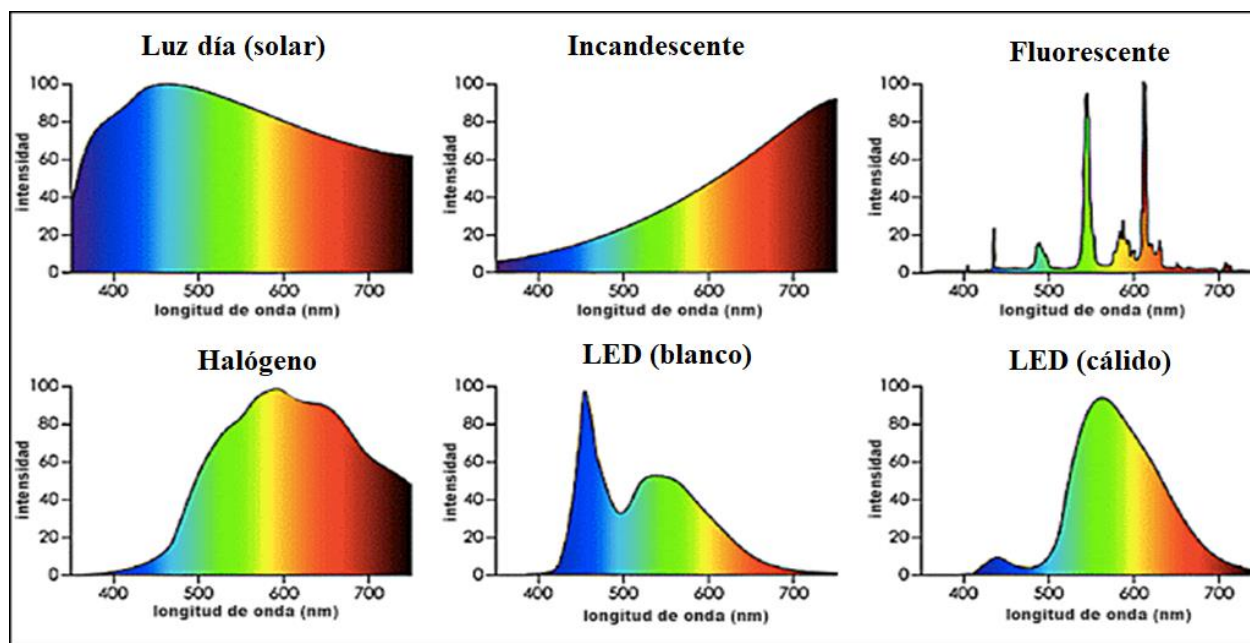


Figura 4. Espectros de emisión de luz de distintas fuentes extraído de la referencia [38].

Como se puede apreciar de la Figura 4, la luz natural del sol tiene una alta intensidad en todas las longitudes de onda dentro de la luz visible, por lo que aquellas fuentes de iluminación como lo es la lámpara fluorescente, el LED blanco y la lámpara halógena, carecen de intensidad en algunas longitudes de onda en comparación al espectro solar. Por lo cual, al momento de incidir la luz sobre un cuerpo u objeto, a este no llegan las longitudes de onda carecientes de una fuente de iluminación artificial.

Es en este principio en el cual se basa el índice de rendimiento cromático, de acuerdo con la luz reflejada de un objeto debido a una fuente de luz artificial, se compara con la que reflejaría la emisión solar, de tal manera que se genera un índice sobre la capacidad de una fuente de luz para reproducir distintos colores. La escala del IRC va del 0 al 100, siendo 100 la que más se asemeja al efecto producido por el sol [39].



### 2.3 Riesgos por exposición a la luz azul e infrarrojo

Los peligros por la exposición a la luz son muy diversos, estos pueden variar dependiendo según la situación, una de las primeras es la irradiancia de una fuente de luz, esta se encuentra en términos de la potencia por unidad de área ( $W \cdot m^{-2}$ ), otra es dependiendo la longitud de onda de la luz a la que se está exponiendo, el tiempo de exposición, así como la distancia entre la fuente y el ojo y entre otras como la absorción del ojo humano a dicha longitud de onda e incluso la temperatura ambiente [40].

Existen dos tipos de daño que puede ocurrir en la retina por la exposición a diferentes fuentes de luz, estos tipos de daño son **térmicos** y **fotoquímicos**. Los daños por efecto térmico se encuentran principalmente por las longitudes de onda más largas pertenecientes al infrarrojo cercano (700 – 1100 nm), mientras que los efectos fotoquímicos se encuentran para longitudes de onda más cortas como la luz azul (441 nm). En 1976 Mueller et al realizaron pruebas sobre efectos en las retinas de varios primates, donde se requirió una irradiancia de  $24 W \cdot cm^{-2}$  durante 1000s con un láser IR (1064 nm) para producir lesiones en la retina debido a efectos térmicos, mientras que para un láser de luz azul (441.6 nm) requirió una irradiancia de  $30 mW \cdot cm^{-2}$  durante el mismo tiempo para producir lesiones en la retina, se describe que estas lesiones fueron causadas por procesos fotoquímicos en la retina. Finalmente la razón de irradiancia entre las dos fuentes de luz (infrarrojo y azul) fue aproximadamente de 800 para producir una lesión en la retina [41].

Existe una norma conjunta de seguridad fotobiológica CIE S009/IEC 62471:2006 que provee un sistema de clasificación basados en grupos de riesgos para peligros fotobiológicos como lo son:

- Peligros relacionados con rayos UV actínicos.
- Peligros relacionados con rayos UV-A.
- Peligros relacionados con la luz azul (peligro de retina).
- Peligros térmicos relacionados con las radiaciones visible e infrarroja.



De esta forma, se definen cuatro grupos de riesgos:

- I. Grupo de riesgo 0: Grupo exento: sin riesgo fotobiológico bajo condiciones previsibles.
- II. Grupo de riesgo 1: grupo de bajo riesgo: productos seguros para la mayoría de las aplicaciones de uso, excepto para exposiciones muy prolongadas en las que cabe esperar exposiciones oculares directas.
- III. Grupo de riesgo 2: grupo de riesgo moderado: los productos generalmente no plantean un riesgo realista. Existe peligro óptico si la respuesta de aversión limita la duración de la exposición o cuando las exposiciones prolongadas no son realistas.
- IV. Grupo de riesgo 3: grupo de alto riesgo: los productos representan un peligro potencial incluso para exposiciones momentáneas.

Según la norma IEC 62471:2006 establece como único factor de riesgo el peligro por luz azul en los dispositivos LEDs de emisión blanca (WLED), ubicándolos dependiendo su irradiancia entre los grupos de riesgo 1 y 2, tomando como criterios una distancia de 200mm con la fuente de emisión y el ojo [42]. La norma también establece diferente coeficiente de riesgo según el tipo de luz blanca, se conocen la luz blanca cálida, la luz blanca neutra y la luz blanca fría. La diferencia entre este tipo de luz radica en su intensidad en una parte del espectro visible, la luz blanca cálida presenta mayor intensidad en la región del rojo, mientras que la luz blanca fría presenta una mayor intensidad en la región del azul, y la luz blanca neutra mantiene un equilibrio entre los tonos azul y rojo. En la Figura 5 se presenta los distintos coeficientes de riesgo según el tono de luz blanca bajo la norma de seguridad fotobiológica CIE 62471, se muestra que la iluminación LED blanco frío presenta un mayor coeficiente de riesgo que la luz blanca neutra y cálida. Por lo que una luz blanca con alta intensidad en la región del azul conlleva mayores riesgos oculares, aunado a ello, varias fuentes de iluminación de luz blanca fría también suelen ser excitadas con luz UV, pudiendo incrementar aún más los riesgos de efectos fotobiológicos [43–48].

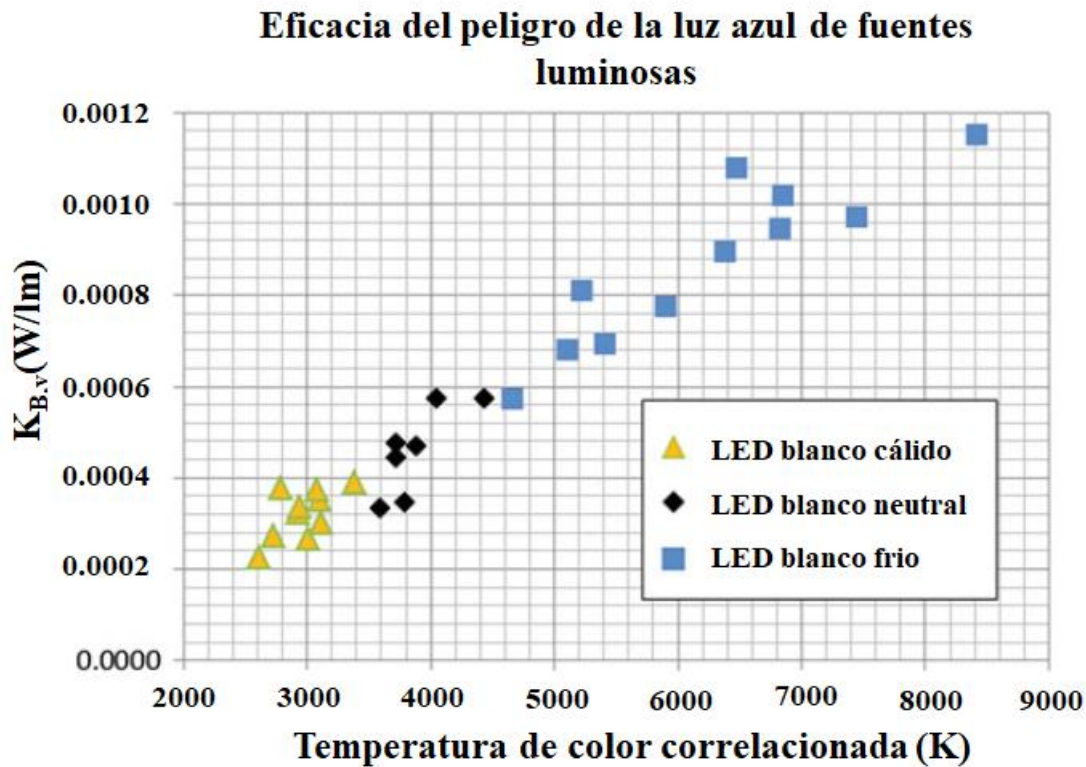


Figura 5 Gráfica de riesgo por distintas fuentes de iluminación White LED obtenida de la referencia [42].

En cuanto al riesgo por la emisión IR cercana (700-1000 nm) en LEDs comerciales, el IEC 62471 los clasifican entre el grupo de riesgo 0 y el 1. Sin embargo, esto dependerá según el uso adecuado, el tiempo de exposición y distancias recomendadas, puesto que un LED IR localizado a 1mm de distancia y con un tiempo de exposición adecuado podrían causar daños irreparables al ojo humano [49].

## 2.4 Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz, sin llegar a altas emisiones de radiación térmica, es decir, puede considerarse como una “luz fría”, esta resulta de las transiciones electrónicas dentro de los orbitales de energía [7,50]. La energía luminosa emitida por luminiscencia puede considerarse como una luz fría, dado que el material emisor no presenta un incremento considerable en su temperatura.





### 2.4.1 Mecanismos de luminiscencia

La luminiscencia puede ser producida debido a distintas formas de excitación [50,51]:

- Fotoluminiscencia: Se produce al excitar con luz un material.
- Catodoluminiscencia: Se obtiene al excitar con un haz de electrones un material.
- Triboluminiscencia: Al aplicar un movimiento mecánico a un material.
- Electroluminiscencia: Se obtiene al excitar el material con ayuda de una corriente eléctrica.
- Bioluminiscencia: Es aquella emisión obtenida por la combinación de enzimas tales como la luciferina y luciferasa.

### 2.4.2 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia se divide de acuerdo con el tiempo de decaimiento de la emisión. Para largos tiempos, se conoce como fosforescencia, mientras que para tiempos cortos se le llama fluorescencia [50,51]. Algunas de las características de estos tipos de fotoluminiscencia son:

#### **Fluorescencia:**

- Emite luz en frío (por debajo de la radiación térmica  $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) de forma espontánea.
- La duración media de la emisión es del orden menor a  $1 \times 10^{-6}$  s.

#### **Fosforescencia:**

- Su tiempo de emisión es mayor a  $1 \times 10^{-6}$  s.
- Sus transiciones electrónicas dependen de la temperatura.
- Su emisión de fotones es paulatina.

### 2.5 Tipos de materiales luminiscentes

Los ML se dividen en dos grandes grupos: inorgánicos y orgánicos. Los materiales luminiscentes orgánicos están formados por enlaces de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Estos presentan una gran intensidad lumínica y presentan una facilidad para adaptarse a superficies flexibles, lo





cual lo hace versátil en distintas aplicaciones tecnológicas [52]. Sin embargo, aún existen retos para la síntesis orgánica de fósforos compatibles en la estructura del dispositivo LED para la emisión de la luz azul [53]. Los ML inorgánicos muestran mayor pureza en la emisión de colores así como una mayor durabilidad a los ML orgánicos [53]. Los ML inorgánicos se clasifican en silicatos, aluminatos, óxidos y vidrios. Dentro de los ML más estudiados están los silicatos y aluminatos debido a su estabilidad química [37,54]. Los ML fluorescentes son clasificados de acuerdo con su mecanismo de emisión, como los ML downconversion y los upconversion.

## 2.6 Mecanismo de luminiscencia downconversion (DC)

El proceso de DC implica que al excitar el ML con luz UV o azul, dentro de su red cristalina ocurra una promoción de un electrón desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). En este proceso, los niveles superiores de energía son saturados por los electrones y estos decaen de nuevo a la BV para emitir luz visible en periodos del orden de microsegundos, a este proceso se le domina luminiscencia por fluorescencia como se muestra esquemáticamente en la Figura 6 [55].

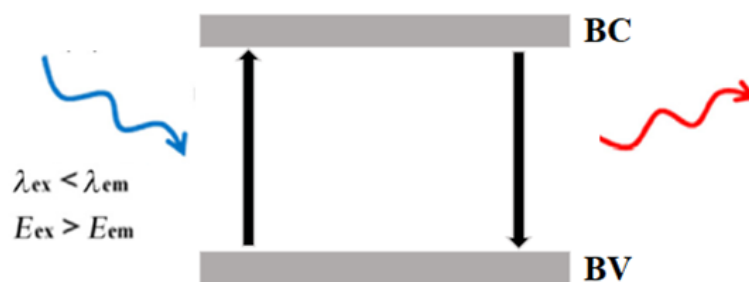


Figura 6. Esquema de proceso downconversion, tomada de la referencia [55].

El ML más utilizado para producir luz blanca es el YAG:  $Ce^{3+}$  que emite en amarillo, cuando es excitado con luz azul. Esta luz azul, proviene de un LED de InGaN que excita al YAG:  $Ce^{3+}$  y que en su combinación azul + amarillo conforman una luz pseudo-blanca [56,57]. En el esquema de la Figura 7 se muestra el espectro del que está constituido la emisión de un diodo, siendo un pico de luz azul debido al LED InGaN y un espectro amplio debido al YAG: Ce, la suma de estas longitudes de onda producen la luz blanca, el espectro que se muestra tiene una gran emisión en el rango de



la luz azul (460 nm). Estos diodos son comúnmente empleados en monitores, laptops, celulares, y en diversos dispositivos que tengan una pantalla tipo LED.

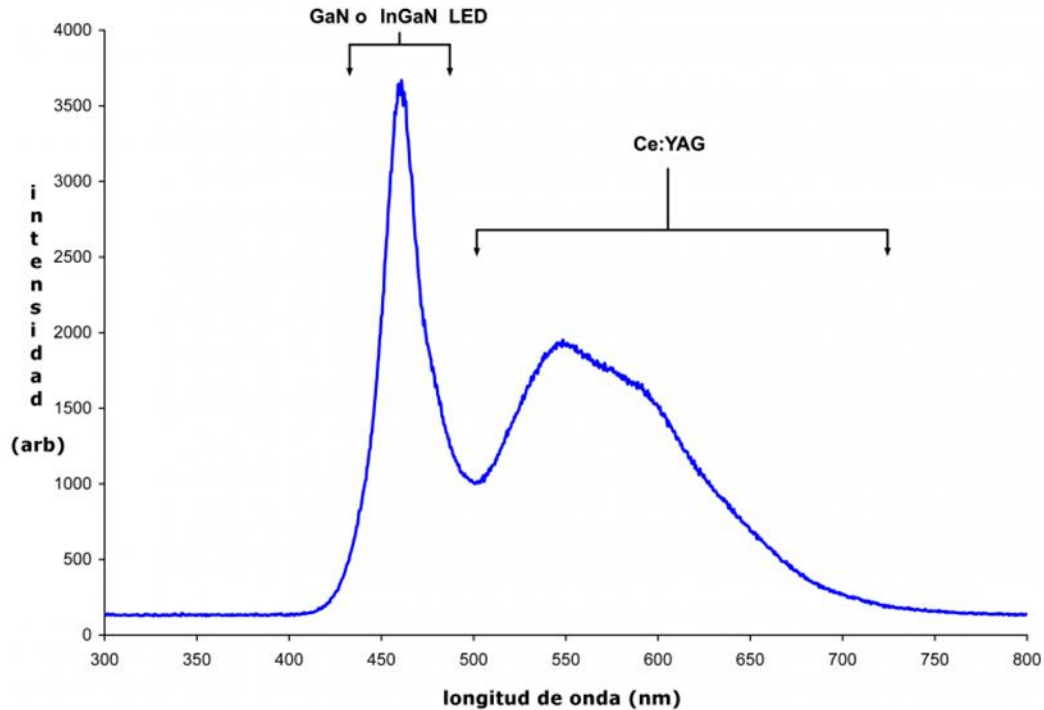


Figura 7. Espectro de emisión LED InGaN-YAG: Ce extraída de la referencia [32].

## 2.7 Mecanismo Upconversion

El fenómeno de upconversion implica a menudo la excitación de dos o más electrones para obtener una emisión de energía mayor, este se puede subclasificar en 3 distintos mecanismos [6] :

- Absorción de estado excitado (AEE).
- Avalancha de fotones (AF).
- Transferencia de energía upconversion (TEU).

A continuación, explicaremos brevemente cada uno de estos mecanismos de luminiscencia.



### 2.7.1 Absorción de estado excitado (AEE)

La AEE funciona bajo el principio de promoción de energía de un electrón desde un estado base a un nivel de energía superior debido a un fotón de infrarrojo (IR), y consecuentemente la absorción de un segundo fotón promoviendo nuevamente al electrón a un nivel de energía mayor conocido como estado superexcitado, después ocurre una relajación obteniendo la emisión de luz visible siendo excitada con luz infrarroja, como se muestra en la Figura 8.

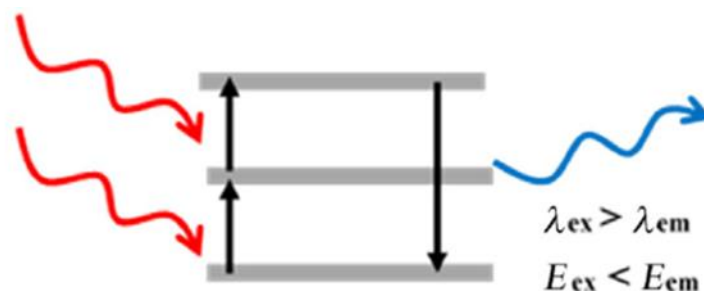


Figura 8. Esquema de proceso upconversion extraído de la referencia [55].

### 2.7.2 Avalancha de fotones (AF)

El mecanismo de AF cuenta con 3 comportamientos diferentes, los cuales son: transmisión, emisión y tiempo de subida de la intensidad. Se representa con un estado base de energía, estados intermedios y estados excitados superiores como se muestra en la Figura 9.

Un electrón o ion es excitado del estado basal  $E_0$  hasta un estado intermedio pasando el estado  $E_2$ , a través de la relajación cruzada cae al estado  $E_2$ , al no entrar en resonancia, el ion regresa a un nivel  $E_1$  y  $E_0$  de forma no radiativa por convención (líneas punteadas), posteriormente al recibir una segunda excitación con un fotón de frecuencia igual a la de la primera excitación, el ion accede a un nivel de energía superior  $E_3$ , aunque eventualmente regresará a un nivel  $E_0$  y  $E_1$ , posteriormente podrá acceder al nivel más alto de energía, esta vez emitiendo fotones con frecuencia  $F'$  los cuales poseen un nivel de energía mayor al del haz incidente  $F$ . En este mecanismo podemos encontrar relajaciones cruzadas que a su vez producen emisiones que pueden ser de diferentes energías.

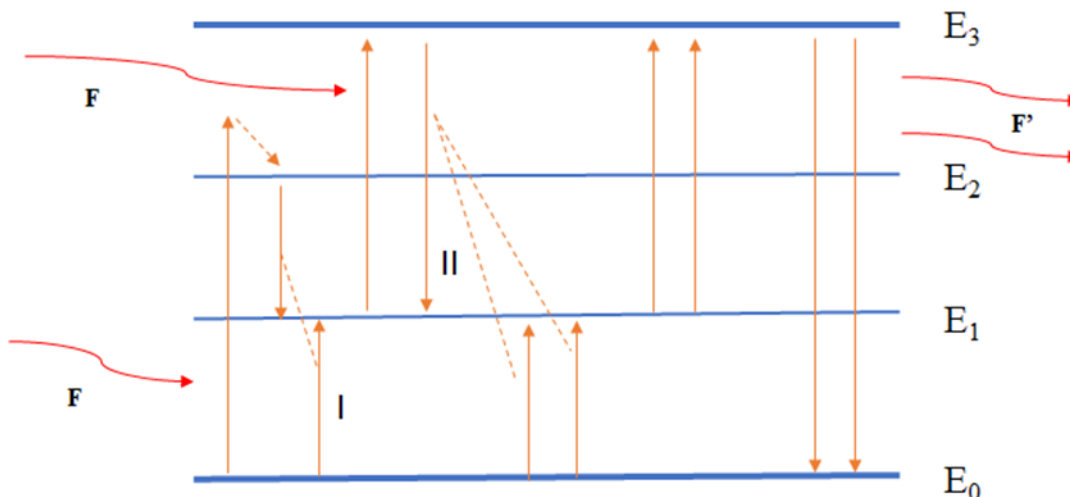


Figura 9. Diagrama de emisión por avalancha de fotones

### 2.7.3 Transferencia de energía upconversion (TEU)

El TEU es el mecanismo UC más eficiente en ML dopados con TR [6]. En este proceso se llevan al cabo dos situaciones, la transferencia no radiativa resonante y la transferencia no radiativa asistida por fonones en un sistema con dos iones. Cuando las energías excitadas del sensibilizador (S) y el activador (A) como aparece en la Figura 10 son casi iguales y la distancia entre ellas es lo suficientemente cercana, la energía puede transferirse de S a A, haciendo que A pase de su estado fundamental al estado excitado antes de que S emita fotones. En la transferencia no radiativa asistida por fonones, existe una diferencia de energía entre los iones S y A, por lo que la asistencia por fonones es necesaria para completar el proceso de transferencia de energía.

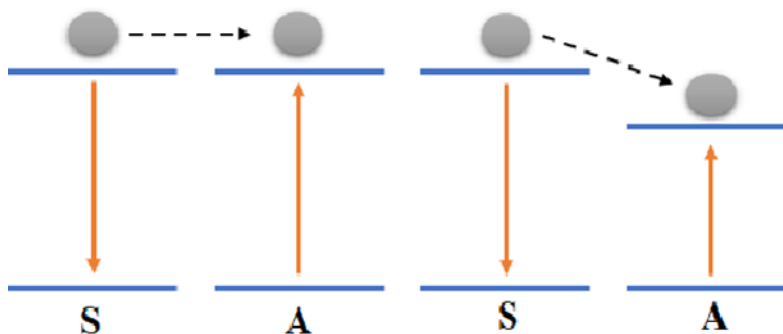


Figura 10. Diagrama de transferencia de energía por resonancia y por fonones.



Un ejemplo de estas transiciones entre sensibilizador y activador son los iones de tierras raras (TR) como lo son el  $\text{Tm}^{3+}$  y el  $\text{Yb}^{3+}$ . Como se muestra en la Figura 11 las transiciones electrónicas llevadas por estos dos iones.

El ion de  $\text{Yb}^{3+}$  es excitado por una fuente de 980nm y en lugar de dar el proceso de emisión de fotones por relajación, este pasa energía mediante resonancia fonónica no radiativa al  $\text{Tm}^{3+}$ , esto produce una serie de absorciones de fotones en el ion como lo son las transiciones  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$  y  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$  siendo el nivel  $^3\text{G}_4$  el de más alta energía, este ejemplo se detallará más adelante en la sección de resultados.

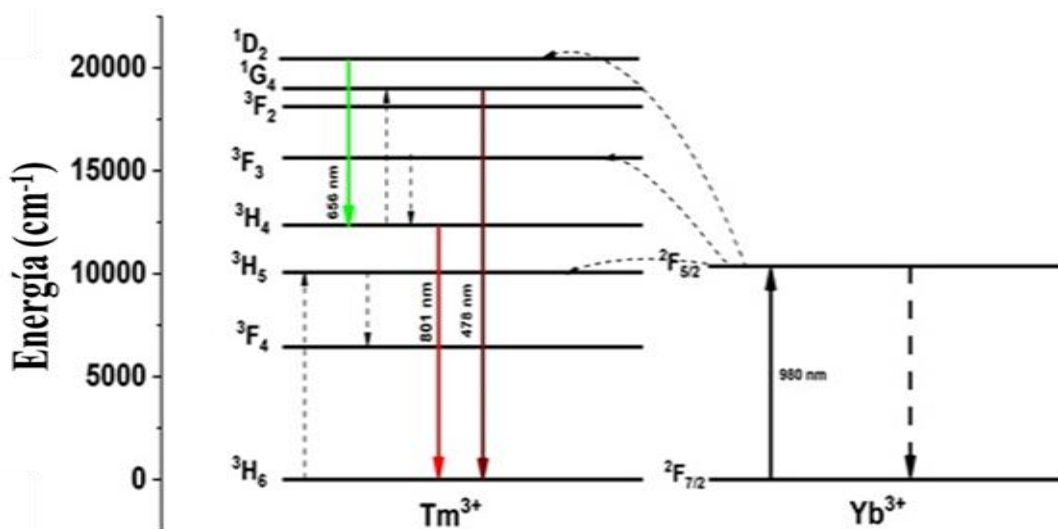


Figura 11. Diagrama de absorción de estado excitado del sistema  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ .

## 2.8 Iones de tierras raras (4f)

Los materiales comprendidos entre los números atómicos  $Z=58$  y  $Z=71$  se les denominan como “tierras raras”, esto por dos razones. La primera se debe a que en la naturaleza estos elementos se encuentran en forma de óxidos, y a los compuestos óxidos extraídos de la mina se les asociaba la palabra de “tierras”. La segunda razón es que su estado de oxidación en combinación con otros elementos es +3, lo que hace difícil aislarlos sin que reaccionen con el oxígeno del ambiente, a esto se le añade que hay poca concentración de estos elementos en nuestro planeta.



Las tierras raras son de interés ya que su configuración es semi-ocupada en los niveles basales 4f, que están apantallados por los orbitales 5s, 5p y 6s. Los electrones dentro de los orbitales 4f pueden ser excitados por absorción de energía y ser promovidos a niveles excitados 4f<sup>n</sup> dando lugar a transiciones prohibidas. Estas pueden llevarse a cabo cuando el ion de tierra rara se introduce como un dopaje dentro de una red cristalina en un sitio donde el campo cristalino no es homogéneo causando la sustitución de un átomo en la red cristalina, lo cual provoca una relajación de las reglas de selección para las transiciones electrónicas [7]. Los dopajes de estas tierras raras se llevan de acuerdo a la solubilidad entre sólidos, para tener una solución sólida total se deben establecer las siguientes condiciones conocidas como las reglas de Hume-Rothery [58], estas son:

1. Tamaños relativos: establece que no debe haber una diferencia muy grande entre los radios atómicos entre el soluto y el solvente.
2. Igualdad entre estructura cristalina: los componentes del soluto y del solvente deben tener estructura cristalina igual o similar para tener una solubilidad total.
3. Electronegatividad: La electronegatividad de los átomos del soluto y del disolvente deben ser lo más cercanas.
4. Similitud entre valencias: Las valencias entre los átomos deben ser parecidas, de lo contrario se favorecerá creación de compuestos en lugar de obtenerse una solución completa entre el soluto y solvente.

En la Tabla 2 se muestran distintas propiedades de los elementos que conforman el compuesto del BaLaAlO<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>.

Tabla 2. Listado de propiedades de los elementos que conforman el BaLaAlO<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>.

Elemento	Radio iónico (Å)	Valencia	Electronegatividad
Ba	1.35	2	0.9
La	1.06	2	1.1
Al	0.5	3	1.61
O	1.4	6	3.44
Tm	0.95	2	1.25
Yb	1.13	2	1.06



## 2.9 Lantano aluminatos de bario ( $\text{BaLaAlO}_4$ )

La red anfitriona de lantano aluminatos de bario ( $\text{BaLaAlO}_4$ ) ha sido estudiada recientemente y desarrollado para diversas aplicaciones, como superconductores, láseres de estado sólido, entre otros. Se reportan distintos dopajes con iones lantánidos para obtener diferentes emisiones de luz. En una revisión cuidadosa de la literatura, no se encontraron trabajos publicados sobre la estructura cristalina y luminiscencia del  $\text{BaLaAlO}_4$ : Tm por la síntesis por combustión. Sin embargo, se han reportado trabajos del  $\text{BaLaAlO}_4$  dopado con iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  mediante esta misma síntesis [59,60].

En la Figura 12 se representa la estructura ortorrómbica del  $\text{BaLaAlO}_4$  simulada por el software Diamond 4.5 utilizando como números de coordinación del  $\text{La}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$  igual a 8 y iones de  $\text{Al}^{3+}$  con número de coordinación de 4.

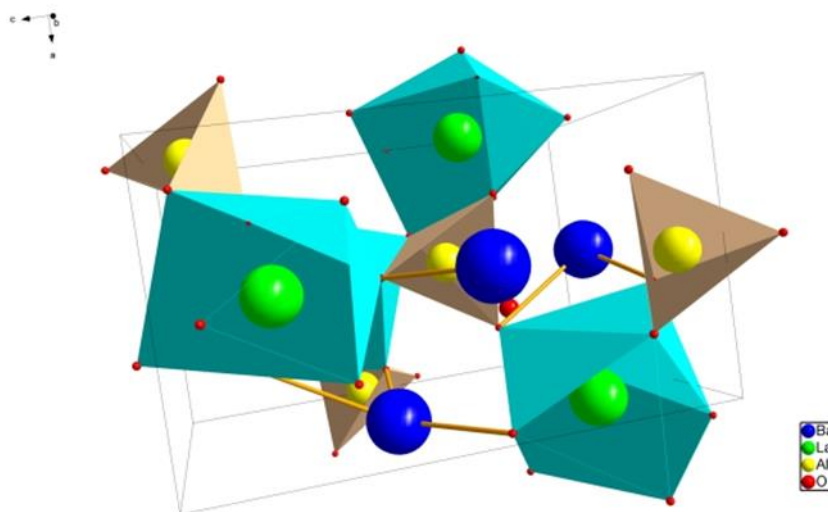


Figura 12. Estructura cristalina 3D del  $\text{BaLaAlO}_4$  obtenida de la referencia [32]. En esta imagen se representa a los átomos de bario en color azul, el lantano en verde, el aluminio en amarillo y los de oxígeno en color rojo.

### 2.9.1 $\text{BaLaAlO}_4$ : $\text{Eu}^{3+}$

En una investigación sobre el  $\text{BaLaAlO}_4$ , se reportan muestras cristalinas sintetizadas a  $1000^\circ\text{C}$ , a esta temperatura el material posee una fase cristalina ortorrómbica que al doparse con Eu tienen una emisión en el espectro del rojo (626 nm) bajo excitaciones del UV cercano (296 y 395 nm), lo cual tiene aplicación como diodo emisor rojo [59].



### 2.9.2 BaLaAlO<sub>4</sub>: Sm<sup>3+</sup>

Recientemente, se reporta el uso de nanomateriales de BaLaAlO<sub>4</sub> sintetizados por el método de combustión dopado con Sm<sup>3+</sup> y calcinada a 1300°C por 3 horas obteniendo nano cristales de un tamaño que va en el rango de 34-50 nm, manteniendo una fase ortorrómbica. Estos materiales tienen una fuerte absorción en las longitudes de onda de 375 y 404 nm correspondientes al UV y azul. Se reporta una concentración óptima de dopante del 3 mol% con una emisión rojo coral (600 nm) [60].

### 2.9.3 Trabajos anteriores

El cuerpo académico de física aplicada de la Facultad de Ciencias Físico - Matemáticas (FCFM) de la UAdeC y el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Politécnico Nacional (CINVESTAV) han publicado trabajos con diversos materiales luminiscentes mediante mecanismos DC y UC. Estos materiales se han realizado mediante la síntesis por combustión, un proceso simple, rápido y escalable que permite tener una gran reproducibilidad de distintos óxidos. En la Tabla 3 se listan los materiales luminiscentes que han sido producidos exitosamente en el laboratorio de la FCFM.

Tabla 3. Lista de trabajos anteriores en materiales luminiscentes realizados por el laboratorio de la FCFM.

Material	Excitación (nm)	Emisión (nm)	Referencia
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Ce	320-355	427-520	[61]
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy	360-380	530-550	[62]
Sr <sub>2</sub> CeO <sub>4</sub> : Er, Yb	980	532-556	[63]
BaLaAlO <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	980	535-560	[22]

El interés del BaLaAlO<sub>4</sub> radica en sus propiedades luminiscentes mediante UC, anterior a este proyecto ya se habían realizado pruebas con el BaLaAlO<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> encontrando emisiones en la región del verde bajo fuente de excitación infrarroja de 980 nm [22].





### 2.9.4 BaLaAlO<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>

Haciendo una búsqueda profunda en la literatura, se encontró que no existe información sobre el uso de BaLaAlO<sub>4</sub> con otros iones para producir luz azul. Por ejemplo, no se ha explorado el codopaje con Tm e Yb. Se ha reportado codopajes con Er, Yb mostrando emisión en verde [22] y se espera que, al variar las concentraciones de Tm, Yb obtener emisión en el azul.

En este trabajo se explora la siguiente propuesta de codopaje para el sistema BaLaAlO<sub>4</sub> como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Lista de Dopantes utilizados en la matriz de BaLaAlO<sub>4</sub> y su color de emisión.

Sistema	Ion dopante o co-dopante	Color de emisión esperado
BaLaAlO <sub>4</sub>	Tm <sup>3+</sup>	Azul
BaLaAlO <sub>4</sub>	Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>	Azul-rojo

### 3. Justificación.

El desarrollo y síntesis de nuevos ML que sean activados con longitudes de onda distinta a las de UV o azul son un reto en la actualidad. La excitación con luz UV y azul conlleva distintos riesgos en el sistema ocular como lo es la degradación de la córnea y retina. Además, se sabe que los ML excitados por el fenómeno de UC mantienen un bajo consumo energético. También, el tipo de radiación para la activación de tales ML implica un menor factor de riesgo. Por otra parte, cerca del 76% de los focos utilizados actualmente son del tipo fluorescente que contienen mercurio, lo cual es un riesgo de salud por la inhalación de vapores de mercurio y ambiental por la mala disposición de estos focos. Por lo que esta propuesta de ML excitados con luz IR es una iniciativa para el desarrollo de componentes que sean más ambientalmente viables para la emisión de luz azul como alternativa a la obtenida mediante excitación UV.

### 4. Hipótesis.

Por medio de la excitación infrarroja cercana, es posible lograr la emisión de luz azul con codopaje de Yb y Tm en matrices de BaLaAlO<sub>4</sub> con potenciales aplicaciones en iluminación por estado sólido.



## 5. Objetivo General.

Obtener materiales fotoluminiscentes excitados por luz infrarroja basados en  $\text{BaLaAlO}_4$  co-dopados y dopados con Yb y Tm para la generación de los componentes básicos de color rojo y azul con aplicaciones en diodos emisores de luz.

### Objetivos específicos

- Investigar el estado del arte de los sistemas luminiscente upconversion a estudiar, así como el uso de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  para la emisión de luz azul mediante excitación del tipo infrarroja.
- Desarrollar las formulaciones para la síntesis por combustión del  $\text{BaLaAlO}_4:\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{BaLaAlO}_4:\text{Tm}^{3+}$  así como la fase ortorrómbica pura para comparar diferentes cambios en la fotoluminiscencia al codopar.
- Estudiar el análisis de concentraciones óptimas de codopajes de Yb, y Tm que maximice la intensidad en la emisión del  $\text{BaLaAlO}_4$  mediante un diseño experimental.
- Analizar por medio de Difracción de rayos- X los materiales luminiscentes para corroborar la obtención de la fase ortorrómbica y determinar el porcentaje de presencia de otros óxidos.
- Estimar las variaciones en el tamaño de partícula y la morfología de los materiales luminiscentes a través de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).
- Encontrar los ML con mejores intensidades luminiscentes mediante mediciones de fotoluminiscencia por upconversion bajo excitación de infrarrojo de 980 nm.
- Determinar la eficiencia energética de los materiales mediante una medición de fotoluminiscencia como función de la potencia del diodo IR, y la elaboración de curva I (corriente) vs P (potencia óptica).
- Estudiar los mapas de color, en el sistema CIE (por sus siglas en francés Commission Internationale de l'Éclairage).



## 6. Metodología científica

### 6.1 Diseño experimental

De la búsqueda en la literatura se encontraron diversos ML con propiedades UC, Amitava Patra et al, realizaron codopajes de  $Tm^{3+}$  y  $Yb^{3+}$  en cristales de  $ZrO_2$  con ello obtuvieron la emisión azul (490 nm) al excitar con luz IR de 980 nm, los porcentajes que maximizaban dicha emisión son 0.25 mol% Tm y 2.5 mol% Yb [27]. Dongyu Li et al obtuvieron emisión azul (476-488 nm) al dopar óxido de itrio  $Y_2O_3$  con iones de  $Tm^{3+}$  y  $Yb^{3+}$  al ser excitado mediante una fuente IR de 976 nm teniendo la máxima emisión en 0.25 mol% Tm y 5 mol% Yb [23].

Teniendo en cuenta pruebas preliminares de codopaje con Tm en el sistema  $BaLaAlO_4$  hechas por el grupo de la FCFM y mostradas en la Tabla 5. Ellos encontraron que existe una emisión luminiscente muy baja con concentraciones entre 0.1-0.3 mol%, observando una intensa emisión con la concentración de 0.5 mol% de Tm. Por lo que en este trabajo se decidió fijar la concentración de Tm en 0.5 mol% en la red  $BaLaAlO_4$ , variando únicamente el porcentaje de Yb en un rango de 0.5-7 mol%.

Tabla 5. Concentraciones de codopaje empleadas en las pruebas preliminares.

Tm, mol%	Yb, mol%
0.1	0
0.3	0
0.3	1
0.5	0.5
0.5	5

El diseño experimental se basó en una optimización lineal entre lo reportado en la literatura [25,26,28,29,64–66], más lo obtenido en las pruebas preliminares, los tratamientos realizados se muestran en la siguiente tabla con variación de Yb entre de 0.5-7 mol%. Con este modelo se espera encontrar un incremento en la intensidad lumínica en función de la concentración de Yb% molar, así mismo de un posible quenching de luminiscencia donde al incrementar aún más la concentración de Yb se produzca un decremento de intensidad.



Los materiales fueron sintetizados mediante el método de combustión con dopaje y codopaje en base a las variaciones mostradas en la Tabla 6 con un valor fijo de 0.5% mol Tm y diferentes cantidades mol% Yb.

Tabla 6. Variaciones realizadas con diferentes concentraciones molares de Yb.

Muestras						
0.5 mol% Tm, X mol% Yb						
0.5	2	3	4	5	6	7

## 6.2 Síntesis de combustión

La síntesis de combustión es usada para preparar un gran número de materiales de óxidos útiles (refractarios, magnéticos, fósforos, etc.) y materiales sin óxido (carburos, nitruros, boruros) mediante el proceso de reacción de estado sólido entre metales y no metales.

La síntesis de combustión también es conocida como síntesis de alta temperatura auto propagante, en el proceso se ocupa de un oxidante, un combustible y una temperatura acorde. Durante el proceso se generan reacciones químicas tipo Redox que son altamente exotérmicas que se dan entre un combustible y un oxidante. La reacción redox involucra simultáneos procesos de oxidación y reducción. El proceso de oxidación consiste en la adición de oxígeno o de algún otro elemento electronegativo (no metal), y la reducción implica la adición de hidrógeno u otro elemento electropositivo (metal). Como combustibles, la urea es comúnmente utilizada para la síntesis de óxidos a alta temperatura ( $T < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) como la alúmina o los aluminatos de metales alcalinotérreos.

En el proceso se produce alúmina a partir de la combustión del nitrato de aluminio, el mecanismo inicia con una mezcla contiene  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y urea, la estequiometría adecuada es 1:2.5 respectivamente. Esta es calentada rápidamente hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , entonces el nitrato de aluminio se descompone y se deshidrata en los primeros 2 minutos. Después se descompone en una espuma como resultado de la formación de un gel de  $\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ , junto a otros productos de reacción como nitrato de urea, HNCO y  $\text{NH}_3$ . Esta mezcla posteriormente se convierte en espuma debido a la generación de productos gaseosos como intermediarios, lo que lleva a que esta espuma se infle. Estos gases son óxidos de nitrógeno,  $\text{NH}_3$  y HNCO. La espuma se compone principalmente de ácido cianurico, nitrato polimérico, que son combustibles, lo que ocasiona que al minuto 3, la espuma hace ignición con una llama debido a la mezcla hipergólica de gases (Se inflaman



espontáneamente al entrar en contacto dichos gases). Ahora con una temperatura in situ acumulada de aproximadamente 1350 °C, la espuma se infla aún más y se quema hasta la incandescencia. A esta temperatura la espuma se descompone y produce un 100% de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 6.3 Síntesis por combustión del BaLaAlO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>

La síntesis de los materiales se llevó a cabo a partir de nitratos metálicos como son el nitrato de bario (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), nitrato de aluminio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), nitrato de lantano (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), nitrato de iterbio (Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), nitrato de tulio (Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Se espera obtener como productos el lantano-aluminato de bario y además los compuestos típicos de una síntesis por combustión: dióxido de carbono, nitrógeno, agua y gases. Tratamiento térmico de las muestras para la obtención de la fase de BaLaAlO<sub>4</sub>.

El procedimiento de síntesis por combustión con urea empleado conlleva las siguientes etapas:

1. Pesado y mezclado.
2. Combustión.
3. Fabricación de comprimidos.
4. Tratamiento térmico posterior.

En la Figura 13 se muestra el procedimiento general en el cual se lleva al cabo la síntesis por combustión.

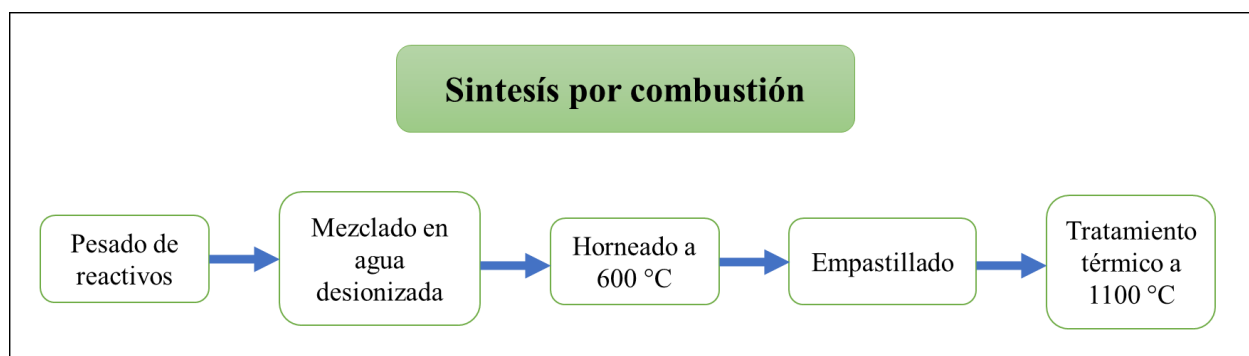


Figura 13. Diagrama del procedimiento para la realización de la síntesis por combustión.

#### 6.3.1 Pesado y Mezclado



La síntesis del material inicia con la mezcla de nitratos los cuales se muestran en la Tabla 7 estos son pesados según las formulaciones hechas para cada codopaje del diseño experimental mediante una balanza. Los reactivos son disueltos uno a uno en un vaso de precipitado con 15 ml de agua destilada, los reactivos se incorporan cada 5 minutos en el vaso con agitación constante mediante un agitador magnético.

Tabla 7. Reactivos para la síntesis de combustión del  $\text{BaLaAlO}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ .

Marca	Compuesto	Nomenclatura
Sigma Aldrich (99%)	Nitrato de bario	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$
Aldrich sigma (99.99%)	Nitrato de lantano	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Reactivos Meyer (98%)	Nitrato de aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Jalmek (99%)	Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
Aldrich sigma (99.9%)	Nitrato de tulio	$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Aldrich (99.999%)	Nitrato de iterbio	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Una vez que los reactivos están disueltos completamente en el agua desionizada, se procede a calentar el recipiente en una mufla precalentada a una temperatura de 600 °C.

### 6.3.2 Síntesis por combustión

Los nitratos mezclados en el vaso de precipitado se ingresan a un horno en el cual se calientan hasta los 600° C durante media hora. Posteriormente se dejan enfriar durante una hora dentro del horno para extraer el vaso de precipitado. La muestra extraída forma una espuma como se observa en la Figura 14. Esta espuma se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.



Figura 14. Aspecto de la muestra después de la síntesis por combustión luego de enfriarse.

### 6.3.3 Elaboración de pastillas

La espuma obtenida de la combustión es molida durante 10 minutos en un mortero de ágata hasta pulverizar. El polvo obtenido se mezcla con 1 ml de polivinil alcohol en el mismo mortero y se tritura durante 5 minutos adicionales. Como resultado de esto, se obtiene una mezcla pastosa la cual se vierte en un troquelador metálico de 13 mm de diámetro.

El troquelador se introduce en una prensa de tornillo como se ve en la Figura 15, la presión estimada es de 20 psi. Después de 10 minutos se extrae la pastilla y se empaqueta en una bolsa plástica resellable tal como se muestra en la Figura 16.



Figura 15. Imagen de prensa metálica ejerciendo presión sobre polvos.

Figura 16. Fotografía de las pastillas comprimidas obtenidas



### 6.3.4 Tratamiento térmico

Una vez obtenidas las pastillas se ingresan a un tratamiento térmico posterior esto con el fin de mejorar la fase cristalina del material. Las pastillas se montan sobre un crisol tipo lancha de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) hasta un máximo de 6 pastillas separadas dentro del crisol y se ingresan a un horno inicialmente en temperatura ambiente como se muestra en la Figura 17. Gradualmente a una tasa de  $12^\circ\text{C}/\text{min}$  se eleva la temperatura hasta los  $1100^\circ\text{C}$ . Una vez a esta temperatura, el tiempo transcurrido del tratamiento térmico es de 6 h. Finalmente, se deja enfriar el horno hasta temperatura ambiente antes de extraer las pastillas.



Figura 17. Horno utilizado para el tratamiento térmico.

El tratamiento térmico pudo realizarse para varias muestras simultáneamente, esto con la finalidad de aprovechar la energía requerida por el horno durante un prolongado periodo de tiempo, durante el desarrollo de la presente investigación, se realizaron dos procesos post-térmicos con los cuales se obtuvieron 8 muestras luminiscentes para su caracterización.

Para una mejor facilidad de lectura se estableció la siguiente nomenclatura de las muestras en la Tabla 8.





Tabla 8. Nomenclatura empleada para las muestras.

Dopaje fijo	Codopaje	Nomenclatura
Tm, mol%	Yb, mol%	
0.0	0.0	BAL0
0.5	0.5	BAL2
0.5	2.0	BAL2
0.5	3.0	BAL3
0.5	4.0	BAL4
0.5	5.0	BAL5
0.5	6.0	BAL6
0.5	7.0	BAL7

#### 6.4 Microscopio de fluorescencia

Para la medición de la luminiscencia mediante el proceso UC se elaboró un ensamble óptico semejante a un microscopio de fluorescencia. Este ensamble es necesario para recolectar de manera uniforme la luz proveniente de la muestra disminuyendo el ruido generado por el reflejo de la luz de excitación que en este caso sería el IR. En la Figura 18 se ejemplifica mediante un esquema como la luz IR pasa a través de una lente focalizadora antes de llegar al filtro.

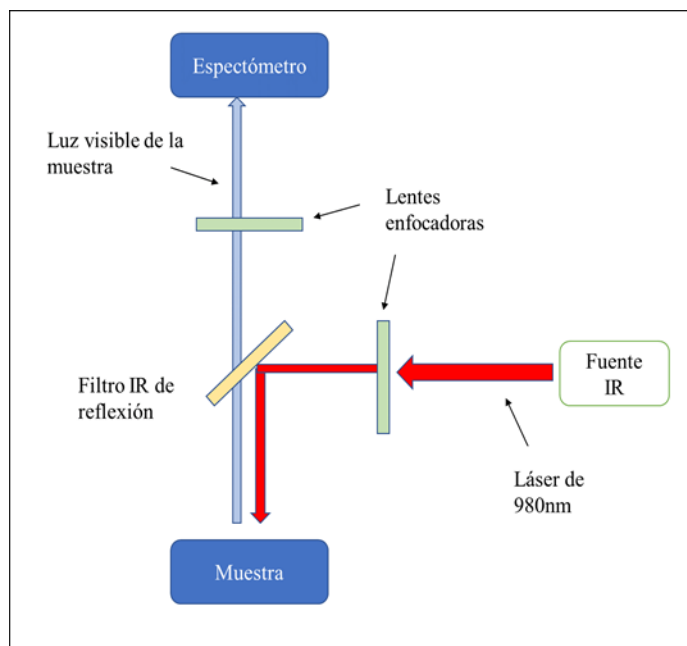


Figura 18. Esquema representativo de un microscopio de fluorescencia.



Este filtro marca Thorlabs refleja la luz IR en un ángulo de  $45^\circ$  y lo manda hacia la muestra donde es excitada, posteriormente la luz visible proveniente de la muestra atraviesa el filtro de IR y es focalizado nuevamente por un lente. Al final del recorrido la luz es capturada por una fibra óptica marca Oceanoptics (diámetro =  $500\mu\text{m}$ ) la cual transporta el haz hasta un espectrofotómetro en el cual se estudia la intensidad de luz recolectada. El espectrómetro utilizado es marca Oceanoptics serie usb2000 como se muestra en la Figura 19.



Figura 19. Imagen de espectrómetro USB2000 marca Ocean Optics.

### 6.5 Técnica de difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es usada comúnmente para identificar fases de materiales cristalinos como lo es el  $\text{BaLaAlO}_4$  como un ejemplo. En esta técnica de caracterización, un haz de rayos X incide sobre una muestra anteriormente preparada en forma de polvo. Los rayos X al momento de incidir sobre la muestra objetivo interactúan con los cristales del material y difractan el haz de rayos X de acuerdo con su arreglo estructural. El haz difractado posteriormente es capturado por medio de un detector de rayos X. La difracción capturada del haz de rayos X corresponden a los planos cristalinos presentes en la estructura cristalina de la muestra. Bajo las condiciones de difracción de los rayos X que presentan interferencia constructiva se puede cumplir la ley de Bragg, la cual obedece la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$



En donde  $n$ , es el orden de difracción el cual asume el valor de  $n=1$ .  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos, ' $d$ ' es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

El arreglo experimental comúnmente empleado es la técnica de Bragg-Brentano. La cual consiste en la incidencia de un haz de rayos X que incide a un ángulo  $\theta$  respecto a la dirección del plano normal a la muestra y el detector se encuentra en un ángulo de  $2\theta$  respecto al plano en cuestión. En la Figura 20 se muestra un esquema representativo del fenómeno ocurrido.

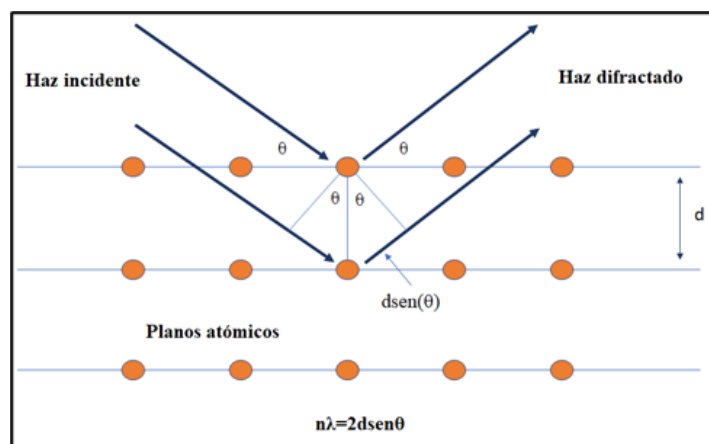


Figura 20. Esquema del proceso de difracción de rayos X

### 6.6 Técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) nos sirve para conocer la morfología del  $\text{BaLaAlO}_4$ , esta fue llevada al cabo en la facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC. A continuación, se describe brevemente la técnica.

El principio de operación del MEB consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados con energías desde unos cientos de eV hasta 30 KeV sobre las muestras analizadas. El haz se enfoca sobre la superficie de una muestra con la ayuda de lentes magnéticas, y empieza a realizar un barrido siguiendo una trayectoria en líneas paralelas sobre la muestra.

Durante el proceso ocurren múltiples colisiones de los electrones acelerados con la muestra lo cual provoca la emisión de varios elementos como lo son: electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X y catodoluminiscencia según el caso.



Estas emisiones son recolectadas por un detector y amplificadas según la posición del haz. Finalmente, del barrido sobre la variación de la intensidad de la señal genera una imagen topográfica de la muestra [67,68]. Las partes del MEB se muestran en la

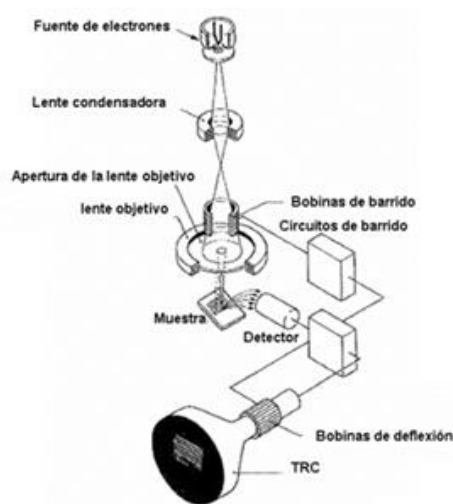


Figura 21.

Figura 21. Esquema representativo de las partes de un microscopio electrónico de barrido, tomada de la referencia [67].

## 6.7 Técnica de espectrometría de absorbancia

Los espectros de absorbancia fueron obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de absorbancia difusa. Esta espectroscopía estudia la radiación reflejada por la muestra, la cual puede ser especular o difusa. La reflectancia especular es descrita por la ley de Fresnel y predomina cuando el material sobre el cual se produce la reflexión tiene bajo valores en su coeficiente de absorción para una longitud de onda incidente. La reflectancia difusa tiene lugar en todas las dispersiones de la superficie como consecuencia de procesos de absorción y dispersión, esta predomina cuando los materiales son absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación con su longitud de onda, se muestra un esquema representativo de la reflectancia especular y difusa en la Figura 22. En general la reflectancia especular contiene muy escasa información en comparación a la componente difusa, que a medida es la que aporta información útil de la muestra [69].

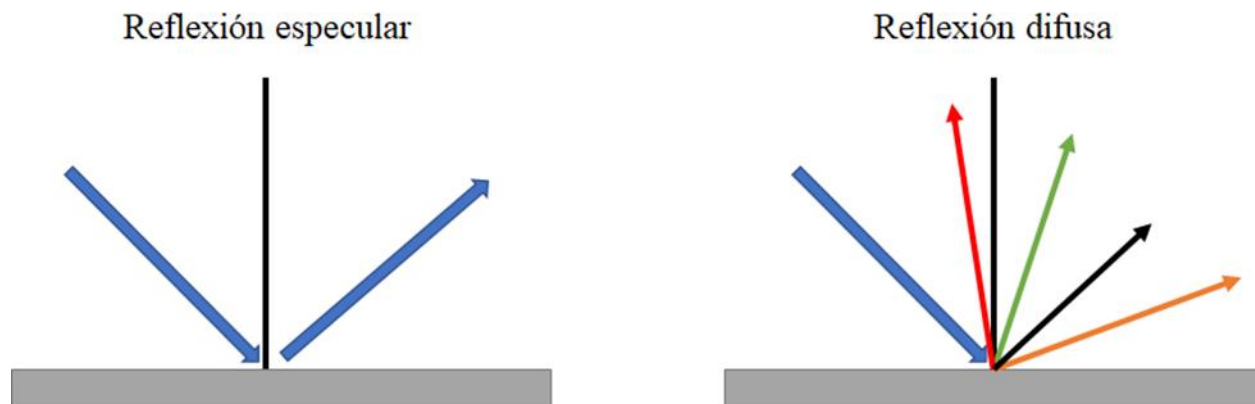


Figura 22. Diagrama representativos de la reflexión especular y reflexión difusa.

El equipo utilizado para llevar al cabo esta técnica se trata de un CARY-5000 Agilent equipado con esfera integradora, la caracterización para el  $\text{BaLaAlO}_4$  fue llevado al cabo en las instalaciones de la Universidad de Guanajuato campus León.

## 6.8 Técnica de espectroscopía downconversión

Esta técnica se usa principalmente para capturar la emisión de un cuerpo cuando está expuesto a una fuente de excitación. Este dispositivo consiste principalmente en una fuente de luz como lo es una lámpara de xenón, la cual pasa a través de un monocromador para seleccionar un rango de longitud de onda específico el cual va a incidir sobre la muestra.

Después se captura la emisión de la muestra mediante un detector y se determina tanto la intensidad como la longitud de onda. El equipo utilizado para el estudio del  $\text{BaLaAlO}_4$  es un fluorómetro RF-6000 Shimadzu con tamaño de paso de 1nm.

## 7. Resultados y discusión

### 7.1 Propiedades estructurales del $\text{BaLaAlO}_4$ y $\text{BaLaAlO}_4$ : $\text{Tm}$ , $\text{Yb}$

Para verificar que el método de síntesis y tratamiento térmico fue el apropiado para la obtención de la fase cristalina del  $\text{BaLaAlO}_4$  codopados con  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  se realizaron mediciones de DRX con ángulo de difracción ( $2\theta$ ) variando el rango de  $10 - 80^\circ$ . Además, se realizaron estudios de



fotoluminiscencia para encontrar la concentración de Tm y Yb que maximice la emisión de luz bajo excitación IR.

Los patrones de difracción de rayos X se presentan en la Figura 23, en la cual se muestran las distintas concentraciones de codopaje de Yb (manteniendo fija la concentración de 0.5mol% Tm) para el BaLaAlO<sub>4</sub> con la nomenclatura propuesta. Se observa que en todos los patrones exhibidos tienen los mismos picos que coinciden con el patrón de difracción JCPDS 44-0164. Se aprecia la presencia completa de la fase cristalina sin picos difractados atribuibles a otras fases.

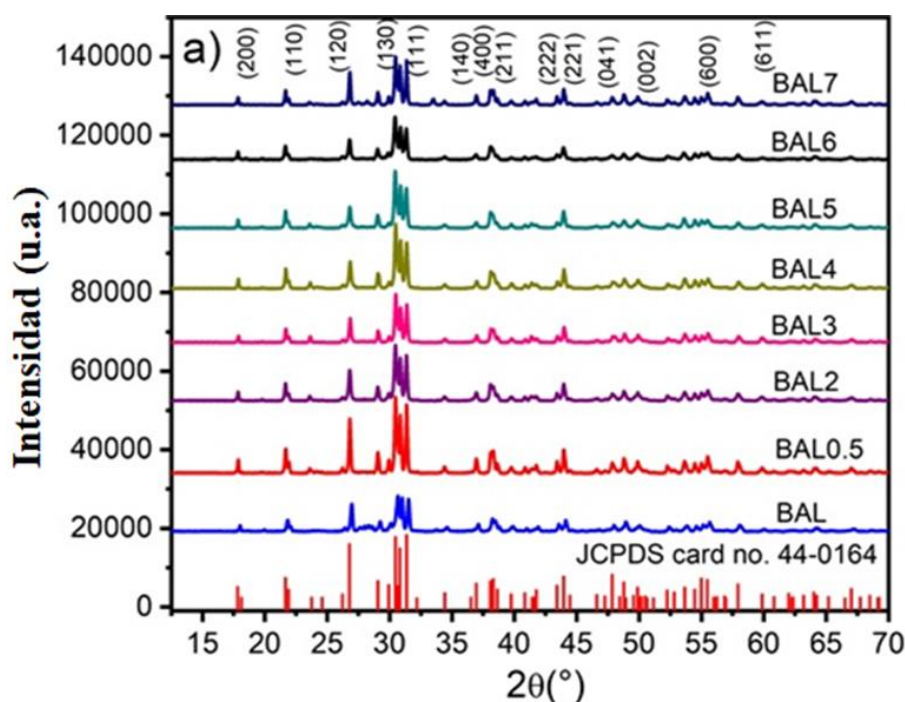


Figura 23. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras después de tratamiento térmico. En líneas verticales se grafica el patrón estándar de la fase ortorrómbica BaLaAlO<sub>4</sub>.

La red hospedante BaLaAlO<sub>4</sub> muestra una estructura ortorrómbica con grupo espacial P212121 que tiene parámetros de red  $a = 9.875 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.285 \text{ \AA}$  y  $c = 5.830 \text{ \AA}$  [22]. La fase ortorrómbica se mantiene a medida que la concentración aumenta hasta un 7mol % y los picos de difracción más intensos corresponden a las orientaciones (211), (002) y (301) entre 27 – 31° en 2θ.



La estructura se visualizó y simuló cuidadosamente utilizando el software Diamond 4.5 y se presenta en la Figura 24. Las esferas de color azul claro, verde, amarillo y rojo representan átomos de bario, lantano, aluminio y oxígeno, respectivamente. La estructura  $BaLaAlO_4$  está formada por poliedros de  $BaO_{10}$ ,  $LaO_{10}$  como muestran las subestructuras azul claro y negro en una estructura cristalina en la Figura 24 y el tetraedro de  $AlO_4$  se observó como subestructura gris en un co-enlace de ordenadas con tetraedros de  $O^{2-}$  conectado con el poliedro adyacente en la celda cristalina.

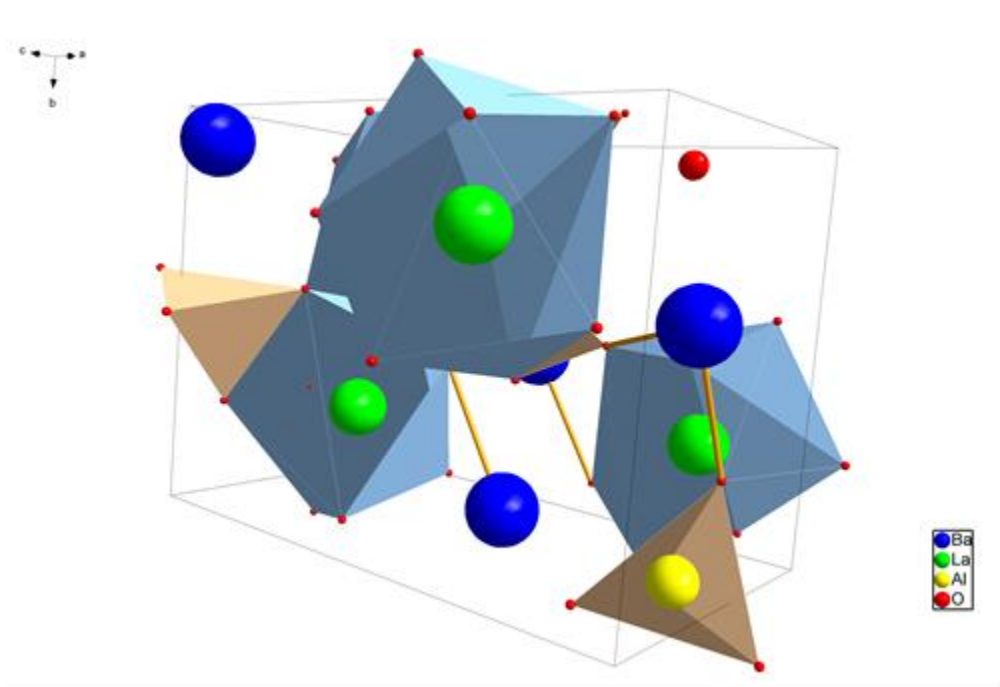


Figura 24. Estructura simulada de la celda unitaria con fase ortorrómbica del  $BaLaAlO_4$ .

Se calcularon los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la fase ortorrómbica del  $BaLaAlO_4$ . Para los cálculos se utilizaron los picos de difracción  $2\theta = 30.64^\circ$ ,  $36.76^\circ$  y  $37.87^\circ$  que corresponden a los planos (002), (320) y (212), respectivamente.

Para esta tarea se parte de la ecuación para un plano de la red ortorrómbica la cual es:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$



donde h, k y l representan los índices de Miller, estos pueden obtenerse fácilmente de los planos identificados por la tarjeta JCPDS número 44-0164. Los valores a, b y c son los parámetros de la red ortorrómbica, y d es la distancia interplanar. El valor de d se puede calcular mediante la ecuación de Bragg que es:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4)$$

donde n es el orden de difracción el cual se fija como n=1 (difracción de primer orden),  $\lambda$  es la longitud de onda, la cual corresponde a los rayos X empleado en el dispositivo de DRX utilizado, este es de 1.5406 Å. Finalmente  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Despejando para d, tenemos:

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (5)$$

Cabe mencionar que el ángulo de difracción debe ser previamente dividido entre 2 del valor del pico que se analiza en la gráfica de DRX.

Se ubican 3 picos característicos de la gráfica de la Figura 23 para los patrones de DRX de todas las muestras (BAL0-BAL7), cuyos planos cristalinos son: (002), (320) y (212). Estos se sustituyen en la ecuación 2.

Planos

$$(002) \quad \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} = \frac{0^2}{a^2} + \frac{0^2}{b^2} + \frac{4}{c^2} \quad (6)$$

$$(320) \quad \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} = \frac{9}{a^2} + \frac{4}{b^2} + \frac{0^2}{c^2} \quad (7)$$

$$(212) \quad \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} = \frac{4}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{4}{c^2} \quad (8)$$





Para determinar los valores a, b y c se resuelve el sistema de ecuaciones anteriormente descrito, el resultado se exhibe en la Tabla 9 para las distintas concentraciones molares de Yb cuyo resultado para la muestra sin dopar el volumen es de  $419.94 \text{ \AA}^3$  lo cual es un valor cercano a lo reportado por *Sehrawat et al* [20].

Tabla 9. Parámetros de red y volumen calculados a distintas concentraciones.

Muestra	mol% Yb	Parámetros de red			Volumen ( $\text{\AA}^3$ )
		a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	
BAL0	0	9.2866	7.7604	5.8271	419.9459
BAL0.5	0.5	9.9067	7.1829	5.7895	411.9741
BAL2	2	9.9338	7.1493	5.7942	411.5024
BAL3	3	9.9116	7.1681	5.7847	410.9875
BAL4	4	9.8623	7.2	5.7847	410.7632
BAL5	5	9.9227	7.1587	5.7895	411.2492
BAL6	6	9.9729	7.1274	5.7895	411.5226
BAL7	7	9.9254	7.1661	5.7917	411.9428

Para elucidar mejor el cambio de volumen en función de la concentración de Yb se muestra la gráfica de estos datos en la Figura 25

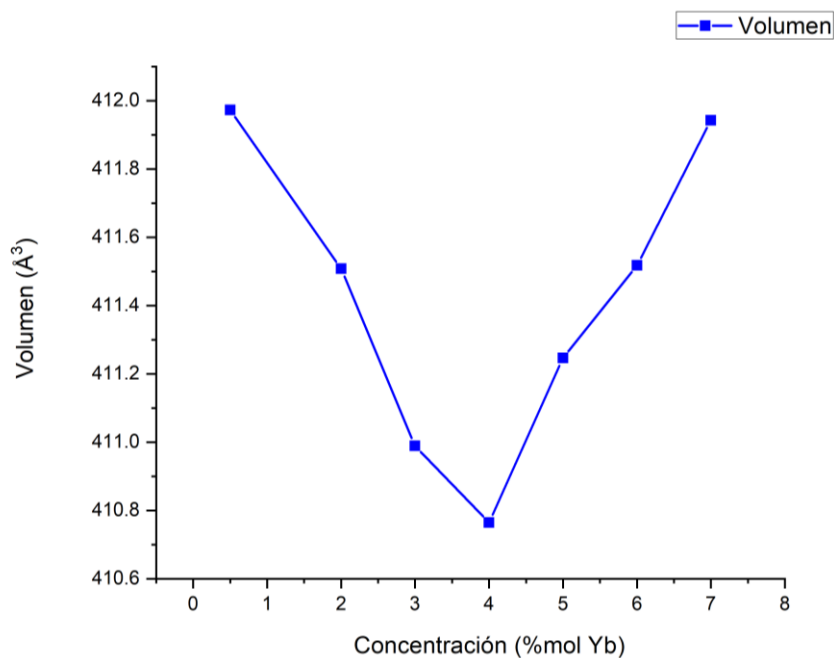


Figura 25. Gráfica de volumen de red vs concentración Yb.



Se puede apreciar de la Figura 25 como el volumen calculado de los parámetros de red decrece desde un 0.5% al 4 mol% Yb. Esto indica un estrechamiento en la red cristalina, posteriormente al seguir aumentando desde un 4 mol% al 7 mol% Yb podemos apreciar nuevamente un incremento, lo cual representa indica una expansión en la red.

Esto puede deberse a que el radio iónico del  $Tm^{3+}$  (1.134 Å) y del  $Yb^{3+}$  (1.125 Å) que actúan como dopantes son ligeramente menores a la red anfitriona  $La^{3+}$  (1.30 Å) y la electronegatividad del ion  $La^{3+}$  (1.10) es cercana a la del  $Tm^{3+}$  (1.25) mientras que la del  $Yb^{3+}$  no está disponible.

El tamaño de cristalito fue determinado mediante la ecuación de Scherrer [70], la cual es la siguiente:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

Donde K es la constante de Scherrer,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X incidente (0.154 nm),  $\beta$  es el ancho a una altura media de un pico característico de rayos X. La constante K usualmente se le considera un valor de 0.9 sin tener unidades [71]. De la ecuación 9 se puede apreciar que la parte inferior de la ecuación  $\beta \cos\theta$  se tratan de unidades sin medida, por lo que las unidades del tamaño de cristalito (D) son las mismas que las de longitud de onda (nm).

Se calculó el tamaño de cristalito utilizando datos del plano (210) como punto de partida y se midieron los anchos a altura media de este plano en base a la Figura 23 para cada una de las muestras. Los resultados obtenidos para el tamaño de cristalito se enlistan en la Tabla 10.

Tabla 10. Tamaños de cristalito por concentración %mol Yb calculados a partir del plano (210).

Formulación	%mol Yb	Tamaño cristalito (nm)
BAL0	0	45.55
BAL0.5	0.5	54.62
BAL2	2	47.25
BAL3	3	51.18
BAL4	4	51.34
BAL5	5	47.78
BAL6	6	42.16
BAL7	7	54.56

De los tamaños de cristalitas obtenidos se observa una serie de incrementos y una disminución secuencial de tamaño entre los 42.2 – 54.6 nm. Por lo que se muestra una serie de expansión y contracción de la red cristalina del BaLaAlO<sub>4</sub> a medida que la concentración de codopaje de Yb se incrementa, teniendo un promedio de 49.3 nm, indicando una ligera tendencia a incrementarse su tamaño.

## 7.2 Emisión fotoluminiscente upconversion del BaLaAlO<sub>4</sub>: Tm, Yb

Se presentan en la Figura 26 los espectros de emisión de las muestras co-dopadas de BaLaAlO<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>. La excitación fue llevada al cabo empleando un diodo laser IR de alta potencia (0.5W) de 980 nm. La fotografía insertada es una imagen de la muestra BAL6 siendo excitada con luz 980 nm.

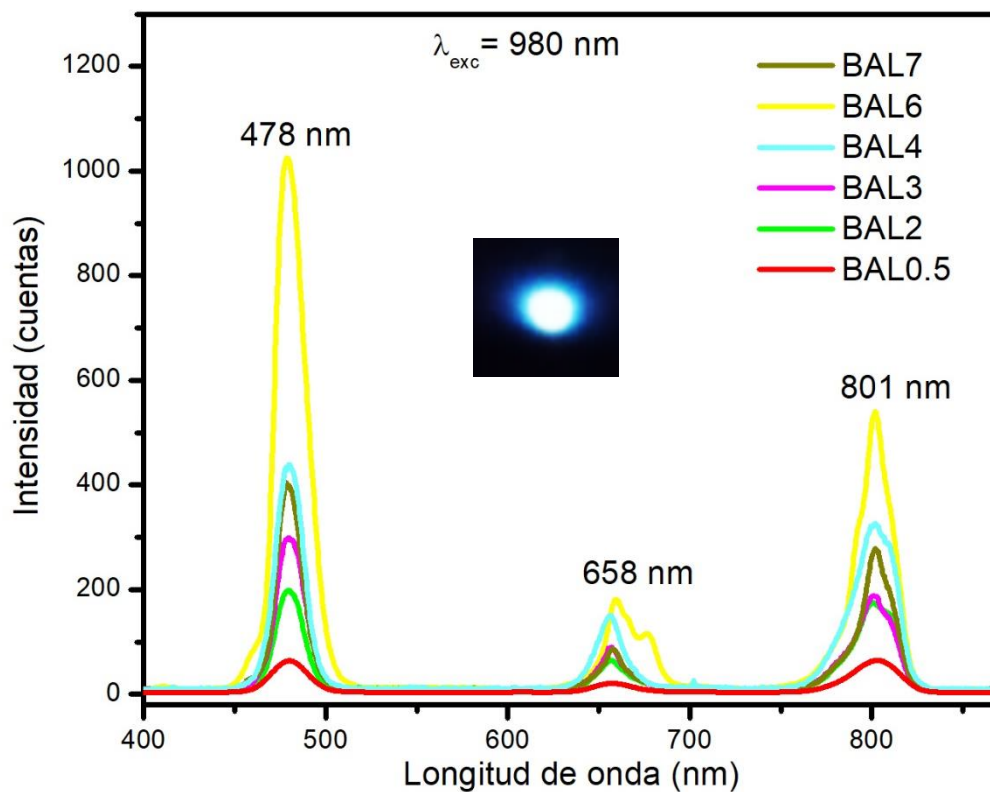


Figura 26. Espectros de fotoluminiscencia upconversion de las muestras excitadas con 980 nm (0.5W).

Se puede notar que las emisiones fueron similares en todas las concentraciones, siendo aquellas sin %Yb las que presentaron la menor intensidad como la muestra pura y la BAL0.5.



Por otro lado, aquellas dopadas con iones de Yb exhibieron los picos de intensidad más altos, siendo la muestra BAL6.0 la que presenta mayor intensidad en la región de 480 – 800 nm con distintos picos de emisión.

En los espectros de la Figura 26. Se observa la emisión azul de 478 nm la cual corresponde a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  seguido por la emisión en 800 nm correspondiente a la transición  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  del ion  $Tm^{3+}$  lo cual reportan *Zhang et al* [72]. Mientras tanto, la emisión de 658 nm es la transición ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ) [37,73,74]. La emisión azul de 478 nm  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  tiene excitación que se sugiere de la siguiente manera y se representa en el diagrama de energía de la Figura 27:

El ion excitado  $Yb^{3+}$  ( $^2F_{7/2}$ ) se produce cuando hay una absorción de un fotón de 980 nm lo cual lo hace pasar al estado excitado ( $^2F_{5/2}$ ), este interactúa con el estado base cercano  $Tm^{3+}$  ( $^3H_6$ ) y esto provoca una excitación mediante una transferencia de energía resonante ET1 (por sus siglas en inglés *energy transfer*) no radiativa. Después de esta transferencia de energía los electrones del estado base  $^3H_6$  migran hacia el nivel  $^3H_5$  donde se empieza a llenar. Posteriormente, los electrones del nivel  $^3H_5$  se relajan hacia el nivel  $^3F_4$  mediante transiciones multifonónicas. En este nivel, los electrones absorben otro fotón de un segundo  $Yb^{3+}$  mediante una relajación no radiativa (ET2), por consiguiente, los electrones son excitados hasta el nivel  $^3F_2$ . Aquí ocurre nuevamente una serie de relajaciones no radiativas desde el nivel  $^3F_2$  y empiezan a poblar el nivel  $^3H_4$ , aquí un tercer fotón es absorbido por el  $Yb^{3+}$  ocurriendo la transferencia de energía ET3, promoviendo así a los electrones en el nivel  $^3H_4$  hacia el estado excitado  $^1G_4$  [37].

Finalmente los electrones se relajan radiativamente desde el estado excitado  $^1G_4$  hacia el estado base  $^3H_6$ , durante este proceso el ión  $Yb^{3+}$  es excitado durante el tiempo de vida del estado excitado del  $Tm^{3+}$  ( $\sim 160 \mu s$ ) [75,76]. En el estado excitado  $^1G_4$  también ocurre una serie de relajaciones cruzadas donde ocurre las transiciones  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$  y  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ .

La emisión de 656 nm ocurre cuando el ion  $Tm^{3+}$  en el nivel  $^1G_4$  se encuentra sobrepoblado por la transferencia de energía del  $Yb^{3+}$  ET1, ET2 y ET3, durante la relajación sufre una desintegración no radiativa hacia el nivel  $^3F_4$  donde resulta la emisión de un fotón de 656 nm [77].

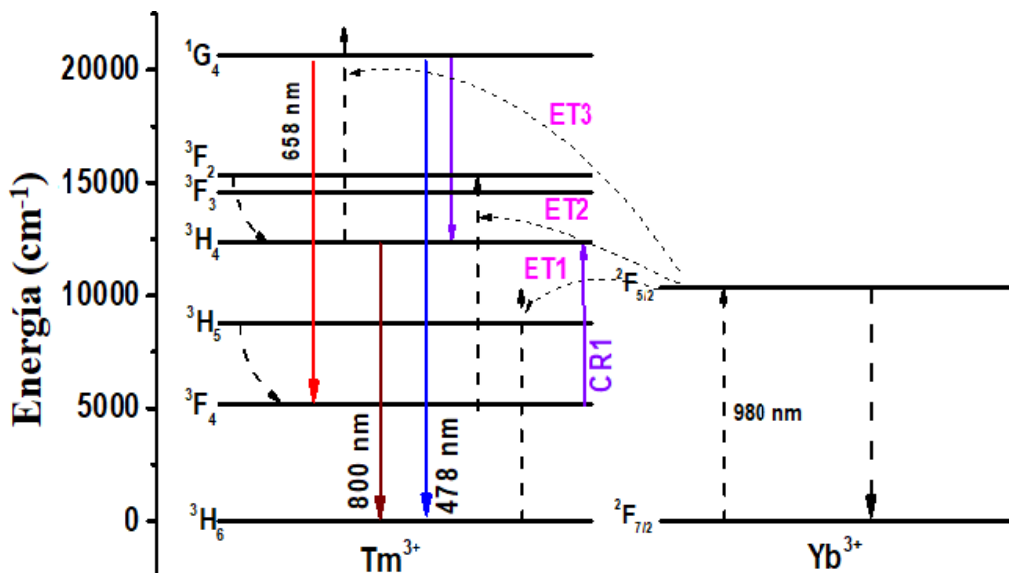


Figura 27. Diagrama de energía de estado excitado del sistema  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  del material  $\text{BaLaAlO}_4$ .

Por último, conforme al diagrama de energía de la Figura 27, la emisión registrada en 800 nm del  $\text{Tm}^{3+}$  ocurre por una transferencia de energía no resonante que resulta por la relajación del estado excitado  $^1\text{G}_4$  hacia un menor estado excitado  $^3\text{H}_4$ [37].

A continuación, se muestra en la Figura 28, la luz observada durante las pruebas de fotoluminiscencia de la concentración de 0.5 mol% Tm y 6.0 mol% Yb siendo excitadas con un diodo laser IR de 980 nm con 0.5W de potencia, donde en conjunto con la gráfica de FL mostrada en la Figura 26 se muestran 4 picos de intensidad en 478, 656, 680 y 800 nm, los cuales representan los colores básicos (azul y rojo).

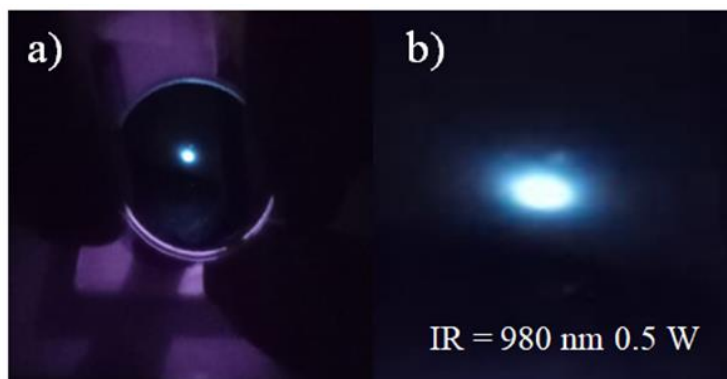


Figura 28. a) Fotografía de la muestra BAL6 bajo excitación de un láser IR de 500 mW. b) Fotografía de emisión azul de luminiscencia UC del BAL6.



En la Figura 29 se muestra el espacio cromático de color CIE (por sus siglas en francés Commission Internationale de l'Éclairage) de la luminiscencia UC de cada muestra (BAL 0-7%). Las muestras tienen una emisión con tendencia hacia la banda azul (460-490 nm) siendo BAL6 la más cercana a esta banda.

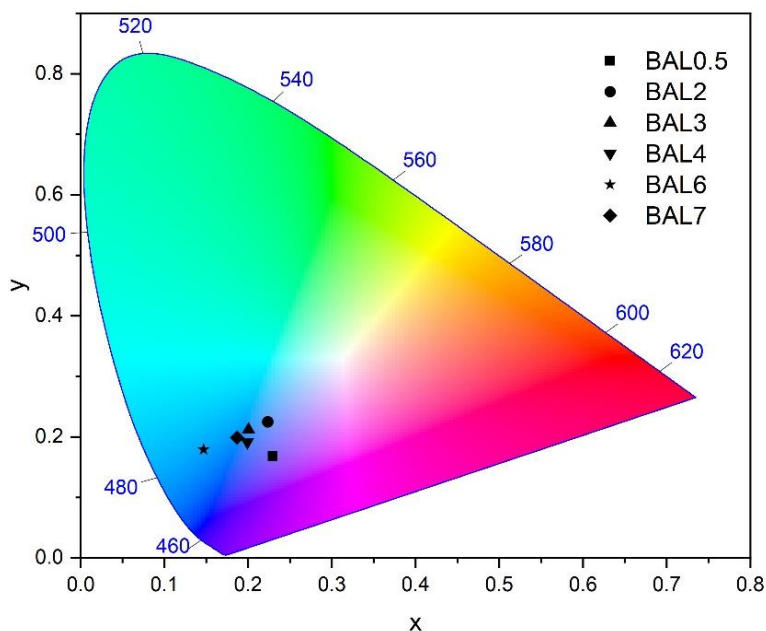
**CIE 1931**

Figura 29. Diagrama del espacio de color CIE de la emisión UC para las muestras BAL0.5-BAL7.

### 7.3 Emisión fotoluminiscente downconversion del BaLaAlO<sub>4</sub>: Tm, Yb

También se realizó un estudio de luminiscencia bajo excitación UV de 355 nm, lo que representa la emisión por downconversion. Los espectros se presentan en la Figura 30.

Se muestra dos principales bandas de emisión en el espectro azul correspondientes a 438 nm y 463 nm que corresponden a las transiciones  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$  y  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  del  $Tm^{3+}$  lo cual corresponde a lo reportado por Xue *et al* [78] y Kabalci *et al.* [79] respectivamente.

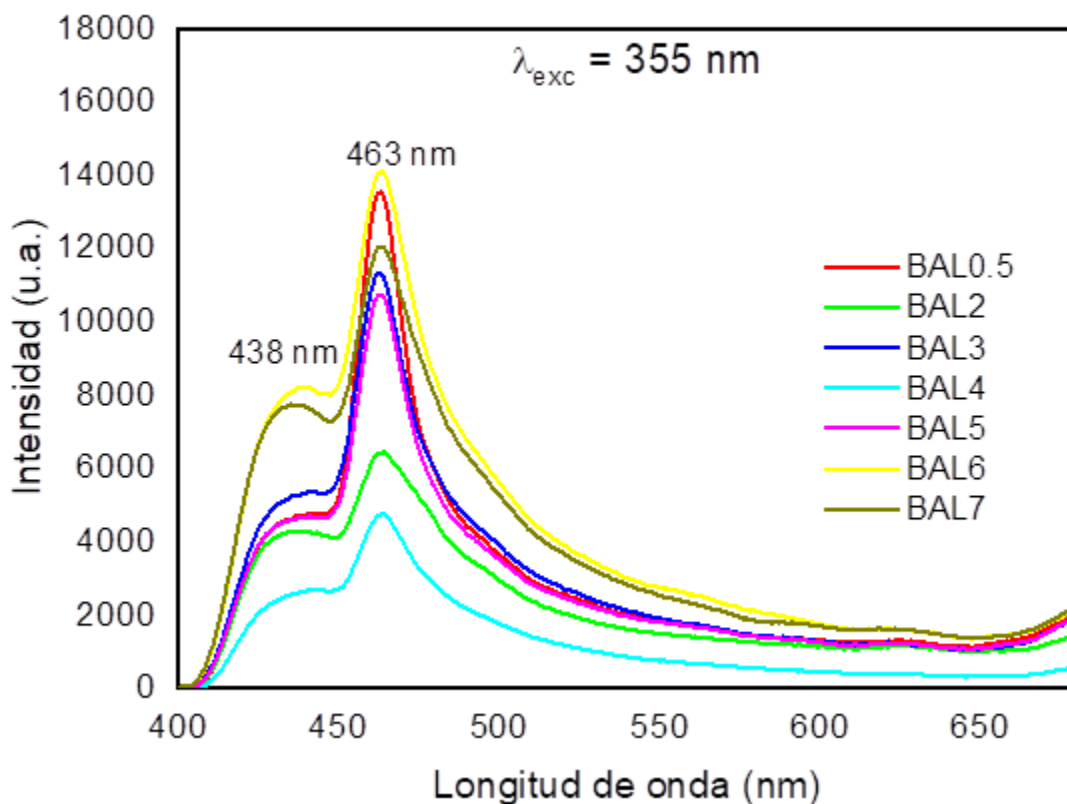


Figura 30. Espectro de luminiscencia downconversion de las muestras BAL0.5-BAL7 bajo excitación UV de 355 nm.

La emisión azul de 438 nm mostró una banda ancha que se debe a la transferencia de carga del ligando de oxígeno al átomo de aluminato central presente en el ion  $AlO_4^{3-}$  [80] mientras que la emisión azul de 463 nm mostró una banda estrecha que se debe a la transferencia efectiva de energía del  $Tm^{3+}$  hacia el  $Yb^{3+}$  [24].

Los espectros de emisión observados muestran que la intensidad de la emisión azul aumenta a medida que la concentración de Yb también lo hace (0.5 – 7 mol%). Se muestra un aumento gradual siendo el 6 mol% Yb la que mayor intensidad presenta. Sin embargo, después de esta concentración la intensidad comienza a decaer a partir del 7 mol% lo cual se refiere a un efecto de extinción de luminiscencia posiblemente debido a la presencia de relajaciones cruzadas [21].



La principal banda de excitación observada es la banda azul en 463 nm que corresponde a la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  del  $Tm^{3+}$  lo cual es reportado por *Du et al* [81].

#### 7.4 Análisis morfológico por MEB del $BaLaAlO_4$ y $BaLaAlO_4:Tm,Yb$

Para el estudio de MEB las muestras se les volvió a aplicar el proceso de molienda, y se utilizó la cantidad de 0.05 gramos de cada muestra, las muestras analizadas son aquellas dopadas con Tm y Yb la cuales se muestran en la Figura 31.

Se puede apreciar que la morfología en las micrografías muestra granos irregulares aglomerados y cuyo tamaño está en el rango de 0.7 – 2  $\mu m$ . En la imagen del BAL0 que es la muestra sin codopajes mantiene granos gruesos de forma irregular que van desde 0.35  $\mu m$  hasta 1.12  $\mu m$  manteniendo un promedio de 0.63  $\mu m$ . Con el BAL2 se aprecian granos más pequeños y con tendencia a mostrar una forma más uniforme con una ligera aglomeración, con tamaños que oscilan entre 0.22 y 0.58  $\mu m$  manteniendo un promedio de 0.43  $\mu m$ .

La muestra BAL4 presenta granos más grandes y una mayor aglomeración presentado formas irregulares, sus tamaños van desde los 0.24  $\mu m$  hasta 0.46  $\mu m$  con un promedio de 0.39  $\mu m$ . La muestra BAL6 presenta una mayor aglomeración con granos de forma irregular que varían entre 0.30 – 0.60  $\mu m$  con una media de 0.34  $\mu m$ , en esta micrografía muestra que las aglomeraciones pueden formar un grano más grande superando las 2.0  $\mu m$ .

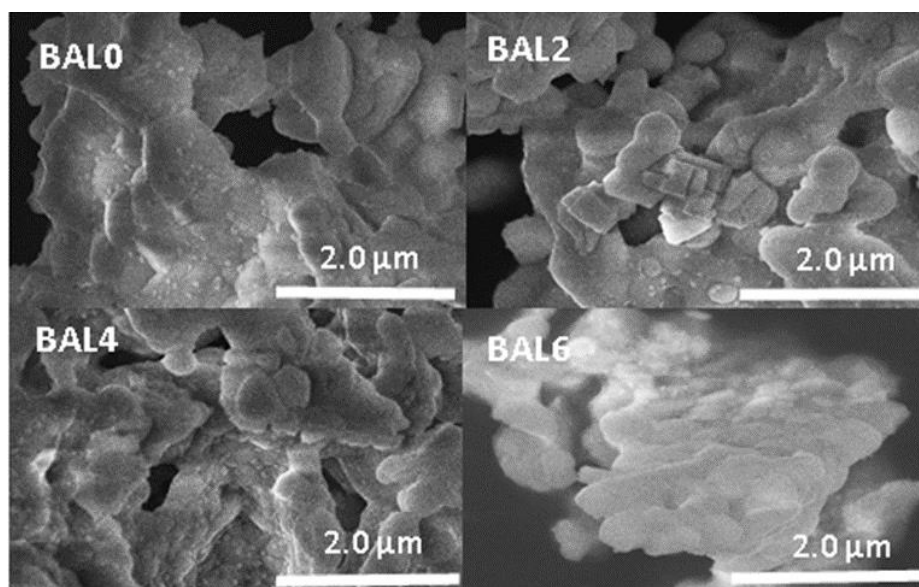


Figura 31. Imagen de las micrografías de las muestras BAL0, BAL2, BAL4 y BAL6.





Se midieron los agregados en cada micrografía y se calculó un promedio por cada 10 granos en cada imagen, esto se realizó mediante el software auxiliar ImageJ el cual se calibró con respecto a la escala presente en cada micrografía. Los promedios se listan en la Tabla 11.

Tabla 11. Mediciones obtenidas mediante ImageJ sobre las micrografías.

Granos	BAL0 ( $\mu\text{m}$ )	BAL0.5 ( $\mu\text{m}$ )	BAL2 ( $\mu\text{m}$ )	BAL3 ( $\mu\text{m}$ )	BAL4 ( $\mu\text{m}$ )	BAL5 ( $\mu\text{m}$ )	BAL6 ( $\mu\text{m}$ )
1	0.416	0.314	0.571	0.485	0.461	0.294	0.313
2	0.35	0.511	0.414	0.277	0.409	0.313	0.248
3	0.641	0.404	0.575	0.65	0.341	0.308	0.304
4	0.287	0.289	0.479	0.368	0.359	0.289	0.334
5	0.622	0.432	0.475	0.574	0.362	0.256	0.184
6	0.672	0.409	0.48	0.471	0.24	0.296	0.49
7	0.696	0.457	0.241	0.41	0.49	0.235	0.594
8	0.886	0.341	0.22	0.369	0.471	0.266	0.285
9	1.121	0.706	0.433	0.363	0.177	0.299	0.321
10	0.505	0.585	0.553	0.306	0.648	0.289	0.357
Promedio	0.6196	0.4448	0.4441	0.4272	0.3958	0.2845	0.343

En la Figura 32 se muestra de manera representativa la variación de los agregados en función de la concentración molar de Yb. Se aprecia una disminución de tamaño a medida que la concentración de Yb% aumenta, siendo la muestra BAL5 la que muestra menor tamaño. Sin embargo, en las imágenes también se muestra que a medida que la concentración de Yb aumenta también los agregados tienden a aglomerarse en una sola partícula llegando a tener tamaño de hasta 2 micras.

### 7.5 Espectro de absorbancia y brecha energética óptica

La Figura 33 muestra los espectros de absorbancia de las muestras BAL0-BAL7. El espectro de absorbancia muestra una alta absorción en la región del UV y una menor absorción en la parte de la luz visible y de igual forma en la región del infrarrojo. Esto concuerda con lo revisado en la literatura para la red anfitriona BAL [82].

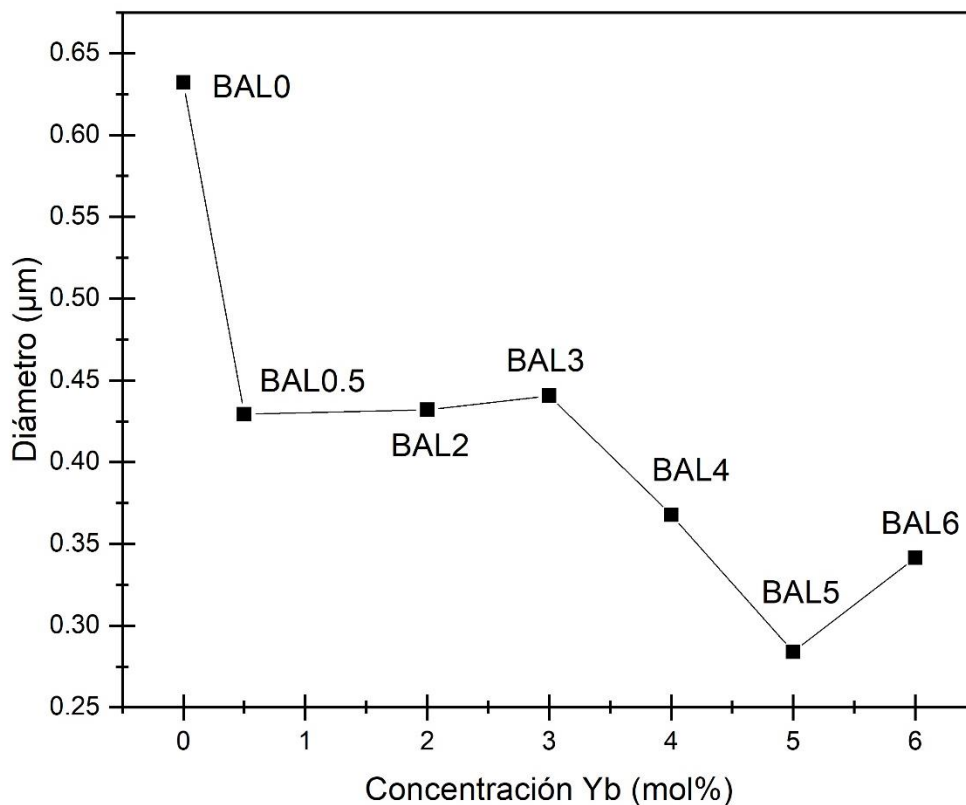


Figura 32. Gráfica de tamaño de grano versus concentración de Yb.

El espectro de absorbancia del BAL:Tm,Yb exhiben picos característicos de las transiciones prohibidas f-f del  $Tm^{3+}$  localizadas en 683 nm ( $^3F_3$ ) y 1210 nm ( $^3H_5$ ) reportado por . Además, las líneas de absorción detectadas a 895 nm, y 975 nm son atribuidas a las transiciones electrónicas  $^2F_{5/2}$  del  $Yb^{3+}$ [83]. Se puede observar además que a medida que la concentración de codopaje de %mol Yb incrementa (0.5-7 mol%) produce una mayor intensidad de absorción en los picos (895 y 975 nm), lo que representa la correcta incorporación del  $Yb^{3+}$  a la red cristalina.

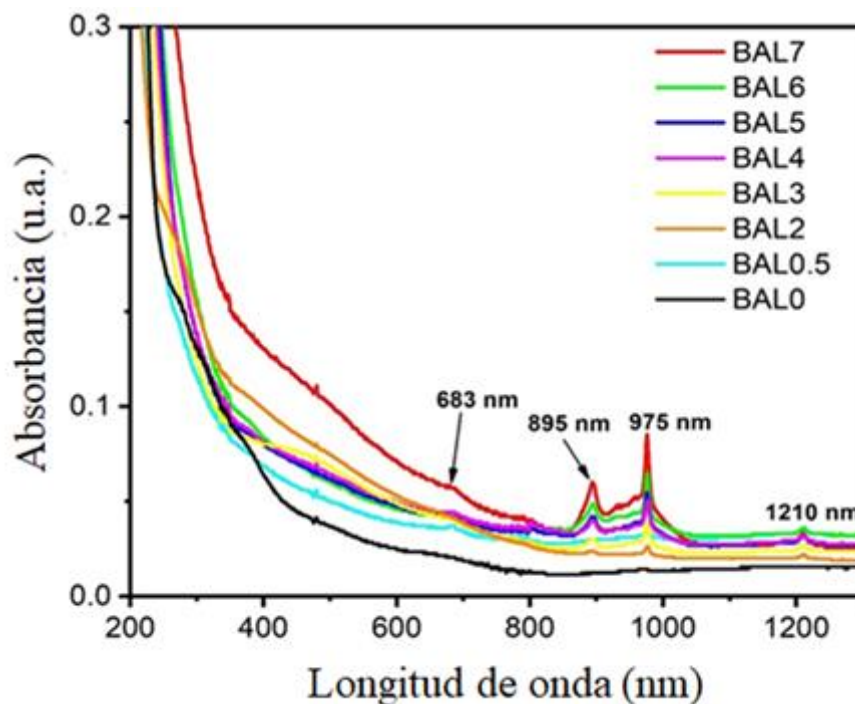


Figura 33. Espectros de absorbancias del BaLaAlO<sub>4</sub> y BaLaAlO<sub>4</sub>: Tm, Yb

Para determinar la energía de brecha prohibida ( $E_g$ ) para las muestras BAL 0-7 se utilizó el método de Tauc, que emplea la información del espectro de absorción y cuya ecuación es:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1(h\nu - E_g) \quad (10)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la frecuencia multiplicada por la constante de Planck o bien la energía de un fotón con frecuencia  $\nu$ , el valor de  $n$  toma valores de  $1/2$ ,  $3/2$ ,  $2$  o  $3$ , según el tipo de transición, que pueden ser; directas permitidas, directas prohibidas, permitidas indirectas y prohibidas indirectas respectivamente [84]. Para este caso, se tomó  $n=1/2$  dado que el BaLaAlO<sub>4</sub> es una red hospedante con brecha prohibida directa permitida [85–87].

Se calcularon los valores de  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  a partir de las absorbancias obtenidas de las muestras BAL0-BAL7 y se graficaron versus la energía (eV).



La gráfica de Tauc para la muestra BAL0 se muestra en la Figura 34. La línea punteada en rojo se superpone a la parte lineal de la curva de la gráfica de Tauc (línea sólida negra) en la que la intersección con el eje x (eje de energía) determina la brecha prohibida, por lo tanto, esta es para la muestra pura  $\text{BaLaAlO}_4$   $E_g = 5.24$  eV, lo que concuerda con lo reportado en la literatura [83].

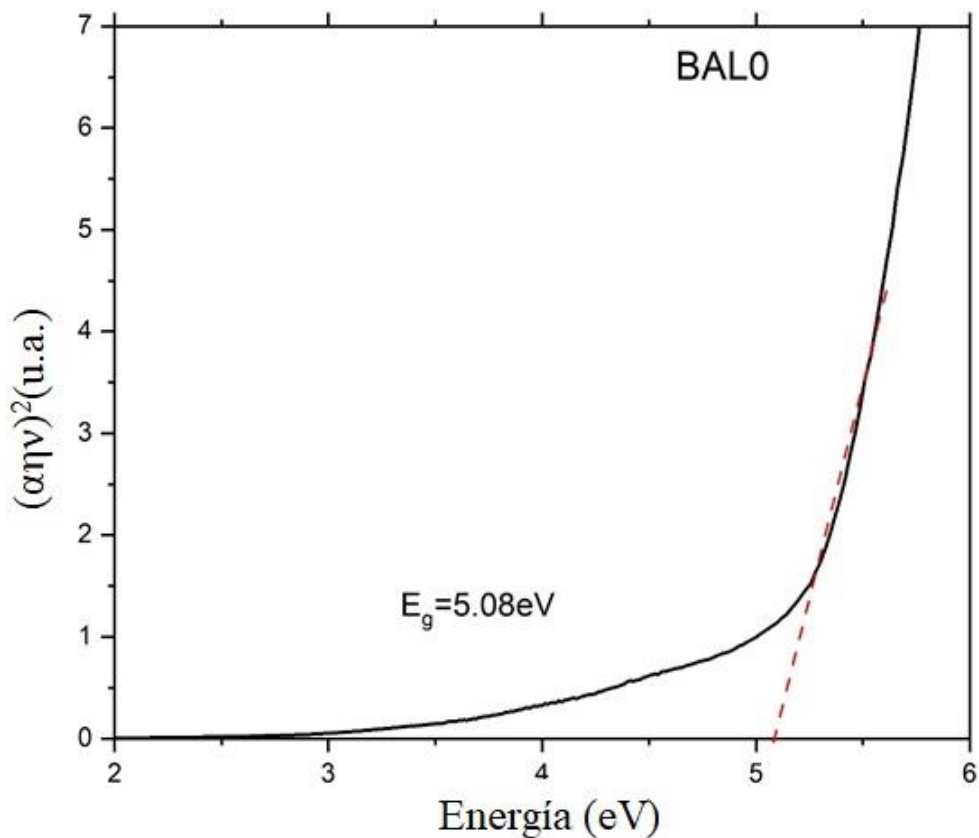


Figura 34. Gráfica de Tauc para la muestra pura BAL0.

Si la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  se incrementa desde 0 hasta 6 mol%, la energía de brecha energética prohibida de las muestras tiende a disminuir tal como se observa en la Figura 35. Por lo que la energía requerida para excitar a un electrón es menor en el material luminiscente BAL6 (4.5 eV) que la muestra pura BAL0 (5.18 eV).

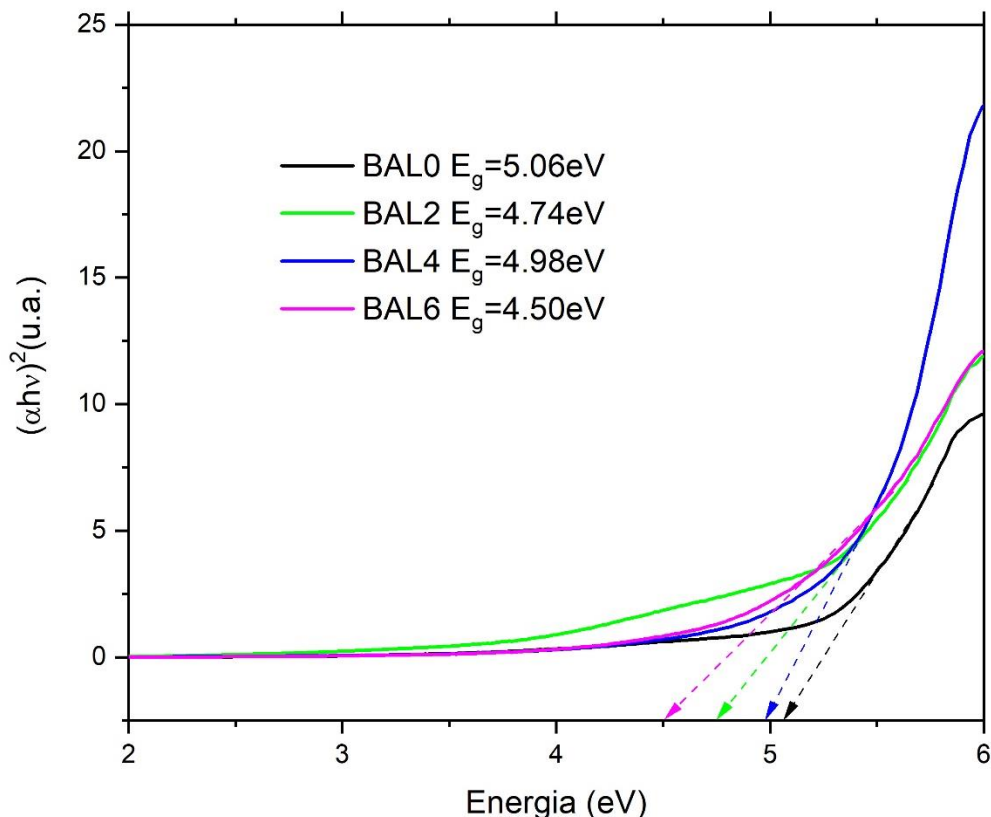


Figura 35. Gráficas de Tauc para las distintas muestras de BAL0, BAL2, BAL4 y BAL6.

### 7.6 Eficiencia energética de luminiscencia

Se realizaron mediciones de luminiscencia UC para la muestra BAL6 a distintas potencias (de 100 a 500 mW) del láser de IR de 980 nm, tal como se muestra en la Figura 36. Se puede apreciar como la intensidad de la luminiscencia aumenta a la par que la potencia también lo hace para los 3 picos observables en la gráfica. El pico de mayor emisión se encuentra en el rango de 450-500 nm correspondiente a la luz azul y que comparado con las otras emisiones como lo son de 650 – 680 nm (emisión roja) y 780-830 nm (emisión infrarroja), representa aproximadamente un 75% de la emisión total a una potencia de 500 mW. Para la potencia de 400 mW la emisión en la banda azul (450-500 nm) representa un 74.6% del total, para 300 mW presenta un 72.2%, para 200 mW un 68% y finalmente para 100 mW la emisión azul es un 62.5%.

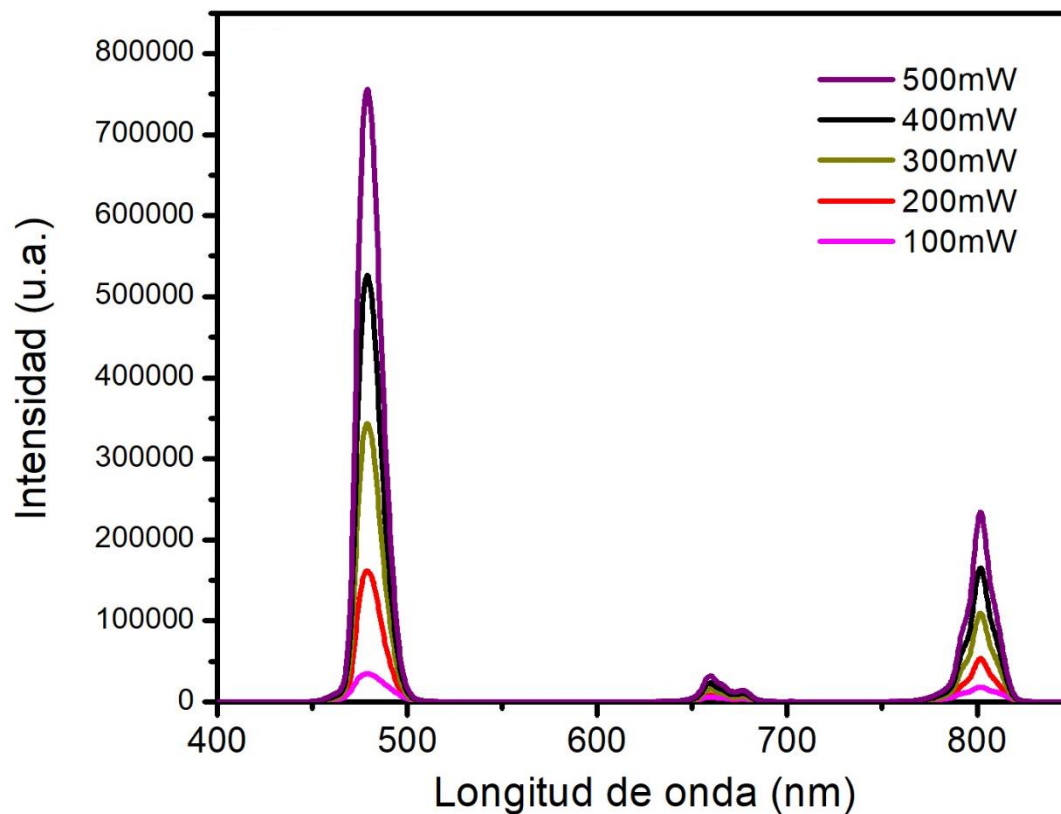


Figura 36. Gráfica luminiscencia upconversion de la muestra BAL6 a diferentes potencias en mW.

Con base a lo anterior, notamos que existe una proporción entre la intensidad y la potencia, por lo que es posible graficarla en una base logaritmo donde ‘ $\propto$ ’ es el signo de proporcionalidad:

$$Intensidad \propto Potencia^n \quad (11)$$

$$\log(Intensidad) \propto n * \log(Potencia) + cte \quad (12)$$

Con base en esto, se obtiene el logaritmo de la intensidad y la potencia para las dos regiones del azul y del IR (460 – 500 nm y 800nm) y se graficaron en un esquema de  $\log(Intensidad)$  vs  $\log(Potencia)$  como se muestra en la Figura 37

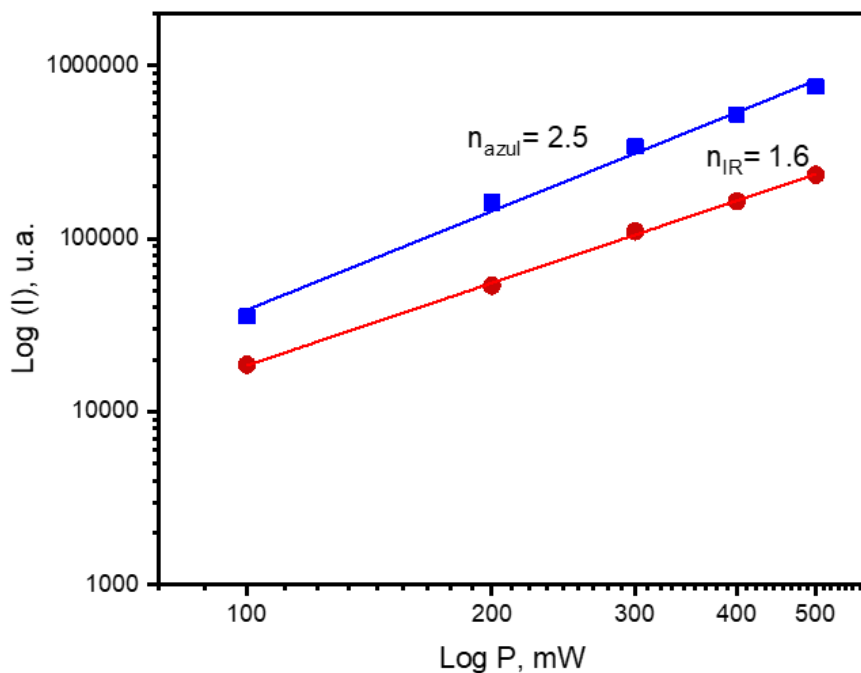


Figura 37. Gráfica de intensidad vs potencia en escala logarítmica para la emisión azul y de IR 800 nm.

De la ecuación 12, observamos una similitud a la ecuación de la recta  $y = a * x + b$ , donde 'a' es la pendiente de la recta y 'b' la ordenada al origen, que, en comparación a la proporción del logaritmo de intensidad vs potencia, 'a' sería n y 'b' sería una constante. Por lo que de esta forma podemos encontrar el valor de 'n' y de la constante. Sin embargo, el valor que más nos interesa encontrar en este trabajo es el valor de 'n' ya que representa el número de fotones necesarios para producir una emisión en determinada región.

Con los resultados obtenidos en la Figura 37, calculamos la pendiente de ambas rectas y tenemos que los valores para 'n' de la región del azul e IR del material estudiado ( $\text{BaLaAlO}_4$ ) los cuales son  $n_{\text{azul}}=2.5$  y  $n_{\text{IR}}=1.6$ . Por lo cual para la emisión de luz azul son necesarios 2.5 fotones de IR (980 nm) y para la emisión de un fotón de IR (800 nm) son necesarios 1.6 de IR (980 nm). Para términos prácticos esto significa que el proceso de emisión de azul (480 nm) se requiere una absorción de 3 fotones y la emisión IR (800 nm) requiere una absorción de 2 fotones. En comparación con los



procesos DC (que cuentan con una mayor eficiencia con valores de  $n < 1$ ), el mecanismo UC requiere de mayor cantidad de fotones para producir uno de la emisión deseada.

Pese a que se requiere mayor cantidad de cuentas de IR para producir luz azul, de los resultados de luminiscencia UC se aprecia que la emisión azul se encuentra por encima del 60% para las distintas potencias estudiadas, esto es debido a que la red hospedante favorece la emisión azul que de la IR. También la emisión de 800 nm es de interés para otras aplicaciones.

## 8. Conclusiones

- La síntesis por combustión y post tratamiento térmico de los materiales luminiscentes de  $\text{BaLaAlO}_4$ : Tm, Yb fue efectuada de forma exitosa logrando una emisión luminiscente azul al ser excitados con luz infrarroja de 980 nm.
- La caracterización por medio de la técnica de Difracción de rayos-x determino que se obtuvo la fase ortorrómbica de  $\text{BaLaAlO}_4$  en todas las muestras ya que los picos de difracción detectados coinciden con el patrón estándar (JCPDS # 44-0164).
- Del análisis de fotoluminiscencia se detectó que el aumento en las concentraciones de Yb a 0.5% molar de Tm se incrementa la intensidad luminiscente, por otra parte, se aprecia la emisión azul (478 nm) así mismo como la emisión de banda roja (650 - 680 nm). Las transiciones observadas en el espectro están siendo analizadas para su asignación espectroscópica, no obstante, corresponden a las líneas del Yb y Tm, respectivamente.
- Del MEB se concluye que el aumento en codopaje de Yb del  $\text{BaLaAlO}_4$  promueve la formación de aglomerados a partir del 4 mol%. Las muestras con 0 mol% de Yb muestran granos más grandes y sin forma definida, mientras que concentraciones de 3 – 4 mol% de Yb con 0.5 mol% de Tm mostraron tener formas esféricas más definidas, así mismo, el incremento del % Yb disminuyo el tamaño de partícula para concentraciones entre 0-6% mol.
- De las gráficas de absorbancia se determinó que a medida que la concentración mol% de Yb, la energía de band gap (brecha energética) disminuye. Con base en esto, la adición de codopantes reduce la energía del gap del  $\text{BaLaAlO}_4$ , observando un comportamiento aislante también en los materiales codopados.





- De los mapas de color elaborados, se encontró que las muestras caían dentro de la región del color azul, lo cual indica que la emisión azul es predominante en la emisión con codopaje de  $Tm^{3+}$ .
- Se encontró que el material  $BaLaAlO_4: Tm^{3+}, Yb^{3+}$  posee propiedades DC y UC como lo son las emisiones de banda azul y banda roja para UC además de su emisión en IR mediante DC, lo cual lo hace un material versátil para diferentes aplicaciones.
- Finalmente se concluye que los materiales basados en  $BaLaAlO_4$  dopados con Tm y Yb producen emisión de luz azul y verde al ser excitados con una fuente de IR de 980 nm. Es posible aumentar la intensidad de la emisión al establecer una concentración fija de 0.5 mol% de Tm e incrementar hasta 6.0 mol% la cantidad de Yb.

## 9. Referencias

- [1] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, T. Mukai. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010).
- [2] Y. Hu, H. Cheng. Mercury risk from fluorescent lamps in China: Current status and future perspective. *Environ. Int.* 44 (2012) 141–150.
- [3] E. Bolívar Villagómez. El Sistema Eléctrico Nacional. *An. Ing.* (2017) 58. [http://www.cigre.org.mx/uploads/media/SIN\\_Mexico-CIGRE.pdf](http://www.cigre.org.mx/uploads/media/SIN_Mexico-CIGRE.pdf).
- [4] SENER. Estudio De Mercado Sobre Diodos Emisores De Luz (Led'S). *Estud. En Mater. Efic. Energética.* (2015) 1–76. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/315524/5\\_LED.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/315524/5_LED.pdf).
- [5] INEGI. Primera encuesta nacional sobre consumo de energéticos en viviendas particulares (ENCEVI). *Comun. Prensa Núm.* 541/18. (2018) 28. <http://www.beta.inegi.org.mx/contenidos/saladeprensa/boletines/2018/EstSociodemo/ENCEVI2018.pdf>.
- [6] J. Chen, J.X. Zhao. Upconversion nanomaterials: Synthesis, mechanism, and applications in sensing. *Sensors.* 12 (2012) 2414–2435.
- [7] G. Blasse. *Luminiscent Materials*, Springer-Verlag, 2008.
- [8] J. Cho, J.H. Park, J.K. Kim, E.F. Schubert. White light-emitting diodes: History, progress, and future. *Laser Photonics Rev.* 11 (2017).
- [9] J. Oliva, E. De La Rosa, L.A. Diaz-Torres, A. Torres, P. Salas, O. Meza. White light generation from YAG/YAM: $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  nanophosphors mixed with a blue dye under 340 nm excitation. *J. Lumin.* 154 (2014) 185–192.
- [10] T. Okuno, H. Saito, J. Ojima. Evaluation of blue-light hazards from various light sources.



- Dev. Ophthalmol. 35 (2002) 104–112.
- [11] T. Narimatsu, Y. Ozawa, S. Miyake, S. Kubota, K. Yuki, N. Nagai, K. Tsubota. Biological effects of blocking blue and other visible light on the mouse retina. *Clin. Exp. Ophthalmol.* 42 (2014) 555–563.
- [12] I. Jaadane, P. Boulenguez, S. Chahory, S. Carré, M. Savoldelli, L. Jonet, F. Behar-Cohen, C. Martinsons, A. Torriglia. Retinal damage induced by commercial light emitting diodes (LEDs). *Free Radic. Biol. Med.* 84 (2015) 373–384.
- [13] A. Khan, F. Song, A. Zhou, X. Gao, M. Feng, M. Ikram, H. Hu, X. Sang, L. Liu. Tuning white light upconversion emission from  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  triply doped  $\text{CaZrO}_3$  by altering  $\text{Tm}^{3+}$  concentration and excitation power. *J. Alloys Compd.* 835 (2020) 155286.
- [14] Z. Meng, S. Zhang, S. Wu. Power density dependent upconversion properties of  $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}@/\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}@/\text{NaYF}_4$  nanoparticles and their application in white-light emission LED. *J. Lumin.* 227 (2020).
- [15] E. Viesca-Villanueva, J. Oliva, D. Chavez, C.M. Lopez-Badillo, C. Gomez-Solis, A.I. Mtz-Enriquez, C.R. Garcia. Effect of  $\text{Yb}^{3+}$  codopant on the upconversion and thermoluminescent emission of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphors. *J. Phys. Chem. Solids.* 145 (2020) 109547.
- [16] M.A. Hassairi, A. Garrido Hernández, M. Dammak, D. Zambon, G. Chadeyron, R. Mahiou. Tuning white upconversion emission in  $\text{GdPO}_4:\text{Er}/\text{Yb}/\text{Tm}$  phosphors. *J. Lumin.* 203 (2018) 707–713.
- [17] M. Sato, S.W. Kim, Y. Shimomura, T. Hasegawa, K. Toda, G. Adachi. *Rare Earth-Doped Phosphors for White Light-Emitting Diodes*, 1st ed., Elsevier B.V., 2016.
- [18] N. Kourkoumelis, M. Tzaphlidou. Eye safety related to near infrared radiation exposure to biometric devices. *ScientificWorldJournal.* 11 (2011) 520–528.
- [19] D. Samaniego Rascón, A.D. Ferreira, M.C.G. da Silva, C. Iriarte. Ocular risks assessment in a central receiver solar power facility based on measured data of direct solar radiation. *Sol. Energy.* 164 (2018) 77–88.
- [20] P. Sehrawat, A. Khatkar, P. Boora, S. Singh, M. Kumar, R.K. Malik, S.P. Khatkar, V.B. Taxak. Structural, spectroscopic and optical analysis of green-glowing  $\text{BaLaAlO}_4:\text{Er}^{3+}$  nanomaterials for photonic applications. *Chem. Phys. Lett.* 760 (2020) 138004.
- [21] P. Sehrawat, A. Khatkar, P. Boora, M. Kumar, R.K. Malik, S.P. Khatkar, V.B. Taxak. Combustion derived color tunable  $\text{Sm}^{3+}$  activated  $\text{BaLaAlO}_4$  nanocrystals for various innovative solid state illuminants. *Chem. Phys. Lett.* 758 (2020) 137937.
- [22] J. Oliva, D. Chávez, A. González-Galván, E. Viesca-Villanueva, L.A. Díaz-Torres, J. Fraga, C.R. García. Tunable green/yellow upconversion emission and enhancement of the NIR luminescence in  $\text{BaLaAlO}_4:\text{Er}^{3+}$  phosphors by codoping with  $\text{Yb}^{3+}$  ions. *Optik (Stuttg).* 241 (2021).
- [23] D. Li, Y. Wang, X. Zhang, K. Yang, L. Liu, Y. Song. Optical temperature sensor through infrared excited blue upconversion emission in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *Opt. Commun.* 285 (2012) 1925–1928.



- [24] W. Liu, J. Zhang, Z. Hao, G. Xiang, L.L. Zhang, X. Zhang, G. Pan, Y. Luo, H. Zhao, H. Wu. Near-infrared quantum cutting and energy transfer mechanism in  $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  phosphor for high-efficiency photovoltaics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 8017–8022.
- [25] M. Zhang, J. Yu, X. Pan, Y. Cheng, Y. Liu. Increase of the blue upconversion emission in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  + co-doped titanate glass-ceramics. *J. Non. Cryst. Solids.* 378 (2013) 106–109.
- [26] M. Ma, C. Xu, L. Yang, G. Ren, J. Lin, Q. Yang. Intense ultraviolet and blue upconversion emissions in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  codoped stoichiometric  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  powder. *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 3256–3260.
- [27] A. Patra, S. Saha, M.A.R.C. Alencar, N. Rakov, G.S. MacIel. Blue upconversion emission of  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals: Role of  $\text{Yb}^{3+}$  ions. *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 477–481.
- [28] Y. Yang, Y. Chu, Z. Chen, Y. Ma, L. Liao, H. Li, J. Peng, N. Dai, J. Li, L. Yang. Blue upconversion luminescence for  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped borosilicate glasses. *J. Lumin.* 195 (2018) 247–251.
- [29] M.M. Upadhyay, S. Kumar, S.K. Maurya, K. Kumar. Intense blue upconversion emission in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  phosphor. *Mater. Today Proc.* 46 (2019) 6429–6432.
- [30] L.A. Diaz-Torres, P. Salas, J. Oliva, E. Resendiz-L, C. Rodriguez-Gonzalez, O. Meza. Tuning from green to red the upconversion emission of  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  nanophosphors. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 123 (2017) 1–8.
- [31] D. Chavez, C.R. Garcia, J. Oliva, E. Montes, A.I. Mtz-Enriquez, M.A. Garcia-Lobato, L.A. Diaz-Torres. Effect of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on the green-yellow upconversion emission of  $\text{SrGe}_4\text{O}_9: \text{Er}^{3+}$  phosphors. *Ceram. Int.* 45 (2019) 16911–16917.
- [32] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt. Inorganic luminescent materials: 100 Years of research and application. *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 511–516.
- [33] H.S. Virk. History of Luminescence from Ancient to Modern Times. *Defect Diffus. Forum.* 361 (2015) 1–13.
- [34] F.S. Alemany, J.L.D. Blanco, J.M. Torregrosa. La introducción del concepto de fotón en bachillerato. *Rev. Bras. Ensino Fis.* 35 (2013).
- [35] B. Fontal, B. Fontal, T. Suárez, M. Reyes, F. Bellandi. EL espectro electromagnético y sus aplicaciones, VII Escuela Venezolana Para la Enseñanza de la Química, Los andes, Mérida, 2005.
- [36] J.L. Ordóñez. Espectro electromagnético y espectro radioeléctrico. *Acta.* (n.d.) 17–31.
- [37] A. de Bettencourt-Dias. Luminescence of Lanthanide Ions. (2014).
- [38] Índice de Reproducción Cromática (IRC) - Aprender a iluminar en fotografía. (n.d.). <https://www.aprenderailuminar.com/2016/10/indice-de-reproduccion-cromatica-irc.html> (accessed March 2, 2022).



- [39] D. Liu, W. Zhu, L. Huang, Z. Wang, J. Li. Multiple emission mechanism based four-peak tuning strategy to achieve ultra-high color rendering index and chromatic-stable white organic light emitting diodes. *Opt. Mater. (Amst)*. 113 (2021).
- [40] V. Bass, Michael. M.Enoch, Jay. Lakshminarayanan. *Handbook of optics*, Third Edit, Mc Graw Hill, Orlando, Florida, 2010.
- [41] W.T. Ham, H.A. Mueller, D.H. Sliney. Retinal sensitivity to damage from short wavelength light. *Nature*. 260 (1976) 153–155.
- [42] R. Karlicek, C.C. Sun, G. Zissis, R. Ma. *Handbook of Advanced Lighting Technology*, 2017.
- [43] J.K. Sheu, S.J. Chang, C.H. Kuo, Y.K. Su, L.W. Wu, Y.C. Lin, W.C. Lai, J.M. Tsai, G.C. Chi, R.K. Wu. White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 15 (2003) 18–20.
- [44] D. Yao, S. Xu, Y. Wang, H. Li. White-emitting phosphors with high color-rendering index based on silver cluster-loaded zeolites and their application to near-UV LED-based white LEDs. *Mater. Chem. Front.* 3 (2019) 1080–1084.
- [45] K. Kim, J.Y. Woo, S. Jeong, C. Han. Photoenhancement of a Quantum Dot Nanocomposite via UV Annealing and its Application to White LEDs. (2011) 911–914.
- [46] T. Kim, S. Kang. Potential red phosphor for UV-white LED device. *J. Lumin.* 122–123 (2007) 964–966.
- [47] H.S. Roh, S. Hur, H.J. Song, I.J. Park, D.K. Yim, D.W. Kim, K.S. Hong. Luminescence properties of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  green phosphor for near UV-based white LED. *Mater. Lett.* 70 (2012) 37–39.
- [48] F. bin Cao, Y. wen Tian, Y. jie Chen, L. jiu Xiao, Q. Wu. Luminescence investigation of red phosphors  $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34-1.5x}\text{Eu}_{0.08}\text{Sm}_x(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}$  for UV-white LED device. *J. Lumin.* 129 (2009) 585–588.
- [49] N. Exposure. *Photobiological Effects of IEC-62471 : Photobiological*. (2016) 1–12.
- [50] C. Ronda, R. Baxter, N. Hastings, A. Law, E.J.. *Glass.Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH, Aachen, Germany, 2008.
- [51] G.M. Escandar. *Fotoluminiscencia Molecular*. (n.d.). <http://slideplayer.es/slide/154853/>.
- [52] H. Fu, Y.M. Cheng, P.T. Chou, Y. Chi. Feeling blue? Blue phosphors for OLEDs. *Mater. Today*. 14 (2011) 472–479.
- [53] R. Grover, R. Srivastava, O. Rana, A.K. Srivastava, K.K. Maurya, K.N. Sood, D.S. Mehta, M.N. Kamalasanan. Electroluminescence from hybrid organicinorganic LEDs based on thermally evaporated CdS thin films. *J. Lumin.* 132 (2012) 330–336.
- [54] P.F. Smet, K. Van den Eeckhout, O.Q. De Clercq, D. Poelman. *Persistent Phosphors*, 1st ed., Elsevier B.V., 2015.
- [55] A. Ivaturi, H. Upadhyaya. *Upconversion and Downconversion Processes for Photovoltaics*, Elsevier Inc., 2018.



- [56] W. Peng, T. Qi, Z. Zhang, S. Kong, W. Dai, Z. Huang. Improved thermal stability of  $Y_3Al_5O_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor by  $\text{SiO}_2$  coating. *Solid State Sci.* 89 (2019) 156–160.
- [57] V. Țucureanu, D. Munteanu. Enhanced optical properties of YAG:Ce yellow phosphor by modification with gold nanoparticles. *Ceram. Int.* 45 (2019) 7641–7648.
- [58] U. Mizutani, T. Physical. Surface Properties and Engineering of Complex intermetallics, Nagakute, Japan, 2010.
- [59] A. Azhagiri, V. Ponnusamy, R. Satheesh Kumar. A development of new red phosphor based on europium doped as well as substituted Barium Lanthanum Aluminate ( $\text{BaLaAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ). *Opt. Mater. (Amst)*. 90 (2019) 127–138.
- [60] P. Sehrawat, A. Khatkar, P. Boora, M. Kumar, R.K. Malik, S.P. Khatkar, V.B. Taxak. Combustion derived color tunable  $\text{Sm}^{3+}$  activated  $\text{BaLaAlO}_4$  nanocrystals for various innovative solid state illuminants. *Chem. Phys. Lett.* (2020) 137937.
- [61] L.A. Diaz-Torres, J. Oliva, D. Chavez, C.R. Garcia. Enhancing the white light emission of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$  phosphors by codoping with  $\text{Li}^+$  ions. *Ceram. Int.* 42 (2016) 16235–16241.
- [62] D. Chávez, C.R. Garcia, J. Oliva, L.A. Diaz-Torres. A review of phosphorescent and fluorescent phosphors for fingerprint detection. *Ceram. Int.* 47 (2021) 10–41.
- [63] E. Viesca-Villanueva, J. Oliva, D. Chavez, C.M. Lopez-Badillo, C. Gomez-Solis, A.I. Mtz-Enriquez, C.R. Garcia. Effect of  $\text{Yb}^{3+}$  codopant on the upconversion and thermoluminescent emission of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphors. *J. Phys. Chem. Solids*. 145 (2020) 109547.
- [64] Z. Liu, Y. Zhu, W. Wang, D. Ma, B. Wang. Probing energy transfer mechanism via the upconversion spectra of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  by tri-doping with  $\text{Ba}^{2+}$  in different site occupations. *J. Alloys Compd.* 825 (2020) 153990.
- [65] Y. zhu, Y. Ji, Q. Chen, C. Wang, X. Lu, Y. Mei, P. Xu, L. Li, T. Tan, J. Wang. The modification of upconversion emissions by photonic band gap in  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  inverse opal structures. *J. Lumin.* 194 (2018) 420–423.
- [66] P. Haro-González, I.R. Martín, S. González-Pérez, M. Liu, S.W. Wang, N. Capuj, F. Lahoz. Increase of the blue upconversion emission in  $\text{YAG}:\text{Tm}^{3+}$  nanopowders by codoping with  $\text{Yb}^{3+}$  ions. *J. Lumin.* 128 (2008) 924–926.
- [67] P. López, I. Cartajena, G. Olivares, O. López, D. Carabias, C. Morales. Aplicación de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) para distinguir alteraciones térmicas en restos osteofaunísticos de un sitio sumergido del Pleistoceno. *Temas Arqueol. Estud. Tafonómicos y Zooarqueológicos*. 1 (2012) 25–44.
- [68] K.W. Kang, J.M. Echarri, C.L. Llorente. Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del limf – facultad de ingeniería – unlp. *Segundas Jornadas Investig. y Transf.* 35 (2013) 660–665.
- [69] P. Campins, F.M. Querol. Aplicaciones del uso de la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa en química forense para la caracterización de autenticidad de sellos de correos de España. *Gac. Int. Cienc. Forense*. 5 (2012) 48–75.



- [70] S. Kadyan, S. Singh, S. Sheoran, A. Samantilleke, B. Mari, D. Singh. Optical and structural investigations of  $\text{MLaAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Ba}^{2+}$ ) nanophosphors for full-color displays. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 414–422.
- [71] V.S. Vinila, R. Jacob, A. Mony, H.G. Nair, S. Issac, S. Rajan, A.S. Nair, J. Isac. XRD Studies on Nano Crystalline Ceramic Superconductor  $\text{PbSrCaCuO}$  at Different Treating Temperatures. *Cryst. Struct. Theory Appl.* 03 (2014) 1–9.
- [72] Y.Y. Zhang, Y. Wang, J.Q. Deng, J. Wang, S.C. Ni. Highly efficient  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{NaYF}_4$  nanotubes: Synthesis and intense ultraviolet to infrared up-conversion luminescence. *Opt. Commun.* 312 (2014) 43–46.
- [73] D. Wang, M. Yin, S. Xia, V.N. Makhov, N.M. Khaidukov, J.C. Krupa. Upconversion fluorescence of  $\text{Er}^{3+}$  trace impurity ions and Raman study in  $\text{K}_2\text{YF}_5:0.1 \text{ mol\% Tm}^{3+}$  single crystal. *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 337–341.
- [74] H.T. Amorim, M. V.D. Vermelho, A.S. Gouveia-Neto, F.C. Cassanjes, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq. Red-green-blue upconversion emission and energy-transfer between  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions in tellurite glasses excited at  $1.064 \mu\text{m}$ . *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 278–281.
- [75] A. Brenier, J. Rubin, R. Moncorge, C. Pedrini. Excited-state dynamics of the  $\text{Tm}^{3+}$  ions and  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  energy transfers in  $\text{LiYF}_4$ . *J. Phys.* 50 (1989) 1463–1482.
- [76] J.W. Szela, J.I. Mackenzie. Excited-state absorption measurements of  $\text{Tm}^{3+}$  -doped crystals . *Laser Sources Appl.* 8433 (2012) 84331O.
- [77] M.E. Camilo, E.D.O. Silva, T.A.A. De Assumpção, L.R.P. Kassab, C.B. De Araújo. White light generation in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{PbO-GeO}_2$  glasses excited at 980 nm. *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 3–7.
- [78] X. Xue, M. Thitsa, T. Cheng, W. Gao, D. Deng, T. Suzuki, Y. Ohishi. Laser power density dependent energy transfer between  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ : tunable upconversion emissions in  $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  microcrystals. *Opt. Express.* 24 (2016) 26307.
- [79] I. Kabalci, T. Tay, G. Özen. Optical absorption and spectroscopic properties of thulium doped  $(\text{TeO}_2)(\text{Nb}_2\text{O}_5)(\text{TiO}_2)$  glasses. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 8 (2011) 2625–2628.
- [80] L.A. Jacob, S. Sisira, K.P. Mani, K. Thomas, D. Alexander, P.R. Biju, N. V. Unnikrishnan, C. Joseph. High purity blue photoluminescence in thulium activated  $\alpha\text{-Na}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$  nanocrystals via host sensitization. *J. Lumin.* 223 (2020) 117169.
- [81] P. Du, J. Ma, Q. Zhu, J.G. Li. Phase evolution, structure, and up-/down-conversion luminescence of  $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{RE}^{3+}$  phosphors ( $\text{RE} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ). *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 2674–2685.
- [82] C. Duan, L. Liang, L. Li, R. Zhang, Z.P. Xu. Recent progress in upconversion luminescence nanomaterials for biomedical applications. *J. Mater. Chem. B.* 6 (2018) 192–209.
- [83] A. Das, K. Bae, W. Park. Enhancement of upconversion luminescence using photonic nanostructures. *Nanophotonics.* 9 (2020) 1359–1371.





- [84] J. Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37–46.
- [85] D. Deng, S. Xu, S. Zhao, C. Li, H. Wang, H. Ju. Enhancement of upconversion luminescence in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped glass ceramic containing  $\text{LiYF}_4$  nanocrystals. *J. Lumin.* 129 (2009) 1266–1270.
- [86] J.F. Suyver, J. Grimm, M.K. Van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, H.U. Güdel. Upconversion spectroscopy and properties of  $\text{NaYF}_4$  doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and/or  $\text{Yb}^{3+}$ . *J. Lumin.* 117 (2006) 1–12.
- [87] J.E. Moreno. "Determinación de la energía de brecha prohibida de compuestos presentes en mezclas de polvos: Sistemas bifásicos". (2019) 87.



## 10. Apéndice

Posiciones cristalográficas del BaLaAlO<sub>4</sub> del PDF #44-0146

#	2-Theta	d(Å)	I(f)	h	k	l	Theta	1/(2d)	2pi/d
1	17.641	5.0234	19	1	0	1	8.82	0.0995	1.2508
2	17.942	4.9398	2	2	0	0	8.971	0.1012	1.272
3	21.468	4.1357	33	1	1	1	10.734	0.1209	1.5192
4	21.717	4.0889	15	2	1	0	10.858	0.1223	1.5367
5	23.568	3.7718	2	2	0	1	11.784	0.1326	1.6658
6	24.395	3.6457	2	0	2	0	12.198	0.1371	1.7234
7	26.047	3.4181	7	1	2	0	13.023	0.1463	1.8382
8	26.601	3.3482	86	2	1	1	13.3	0.1493	1.8766
9	28.871	3.0899	28	0	2	1	14.435	0.1618	2.0335
10	29.745	3.0011	22	3	1	0	14.873	0.1666	2.0937
11	30.286	2.9487	97	1	2	1	15.143	0.1696	2.1308
12	30.472	2.9311	20	2	2	0	15.236	0.1706	2.1436
13	30.641	2.9153	79	0	0	2	15.32	0.1715	2.1552
14	31.164	2.8676	100	3	0	1	15.582	0.1744	2.1911
15	31.978	2.7964	1	1	0	2	15.989	0.1788	2.2469
16	34.233	2.6172	9	2	2	1	17.117	0.191	2.4007
17	36.341	2.4701	2	4	0	0	18.17	0.2024	2.5437
18	36.754	2.4432	24	3	2	0	18.377	0.2046	2.5717
19	37.878	2.3733	28	2	1	2	18.939	0.2107	2.6474
20	38.126	2.3584	31	1	3	0	19.063	0.212	2.6641
21	38.453	2.3391	15	4	1	0	19.226	0.2138	2.6861
22	39.537	2.2775	7	0	2	2	19.768	0.2195	2.7589
23	40.64	2.2181	9	1	2	2	20.32	0.2254	2.8326
24	41.24	2.1872	2	1	3	1	20.62	0.2286	2.8726
25	41.38	2.1802	2	2	3	0	20.69	0.2293	2.882
26	41.565	2.1709	14	4	1	1	20.782	0.2303	2.8943
27	43.232	2.091	21	3	1	2	21.616	0.2391	3.0049
28	43.752	2.0673	35	2	2	2	21.876	0.2419	3.0393
29	44.272	2.0442	5	4	2	0	22.136	0.2446	3.0736
30	46.419	1.9546	6	3	3	0	23.209	0.2558	3.2146
31	47.068	1.9291	4	4	2	1	23.534	0.2592	3.257
32	47.645	1.9071	38	5	1	0	23.823	0.2622	3.2947
33	48.259	1.8842	3	4	0	2	24.13	0.2654	3.3346
34	48.589	1.8722	26	3	2	2	24.294	0.2671	3.356
35	48.756	1.8662	1	0	3	2	24.378	0.2679	3.3669





#	2-Theta	d(†)	I(f)	h	k	l	Theta	1/(2d)	2pi/d
36	49.366	1.8446	5	1	1	3	24.683	0.2711	3.4064
37	49.683	1.8335	18	1	3	2	24.842	0.2727	3.4268
38	49.926	1.8252	3	4	1	2	24.963	0.2739	3.4425
39	50.008	1.8224	3	0	4	0	25.004	0.2744	3.4478
40	50.312	1.8121	4	5	1	1	25.156	0.2759	3.4674
41	50.447	1.8075	1	2	0	3	25.224	0.2766	3.4761
42	50.963	1.7904	1	1	4	0	25.482	0.2793	3.5093
43	52.063	1.7552	13	2	1	3	26.032	0.2849	3.5798
44	52.629	1.7376	10	0	4	1	26.315	0.2878	3.616
45	53.469	1.7123	18	1	4	1	26.734	0.292	3.6695
46	54.252	1.6894	15	1	2	3	27.126	0.296	3.7192
47	54.803	1.6737	32	4	2	2	27.402	0.2987	3.754
48	55.29	1.6601	30	4	3	1	27.645	0.3012	3.7848
49	55.792	1.6464	2	6	0	0	27.896	0.3037	3.8164
50	56.057	1.6392	3	2	4	1	28.028	0.305	3.8331
51	56.652	1.6234	4	3	3	2	28.326	0.308	3.8704
52	56.759	1.6206	1	2	2	3	28.379	0.3085	3.8771
53	57.734	1.5955	23	5	1	2	28.867	0.3134	3.938
54	59.668	1.5483	7	6	1	1	29.834	0.3229	4.058
55	60.621	1.5263	3	1	4	2	30.31	0.3276	4.1167
56	61.79	1.5002	8	6	2	0	30.895	0.3333	4.1883
57	62.043	1.4947	2	4	1	3	31.021	0.3345	4.2038
58	62.166	1.492	2	5	2	2	31.083	0.3351	4.2113
59	62.991	1.4744	5	2	4	2	31.496	0.3391	4.2615
60	63.809	1.4575	10	0	0	4	31.904	0.3431	4.311
61	64.035	1.4529	5	6	2	1	32.017	0.3441	4.3247
62	65.002	1.4336	3	6	0	2	32.501	0.3488	4.3829
63	66.313	1.4084	1	4	2	3	33.156	0.355	4.4613
64	66.837	1.3986	16	3	4	2	33.419	0.3575	4.4925
65	67.54	1.3857	2	7	1	0	33.77	0.3608	4.5342
66	68.304	1.3721	5	7	0	1	34.152	0.3644	4.5793
67	68.944	1.3609	1	5	1	3	34.472	0.3674	4.6169
68	69.043	1.3592	2	2	5	1	34.522	0.3679	4.6227
69	70.159	1.3403	2	1	2	4	35.079	0.3731	4.6879
70	70.547	1.3339	7	6	2	2	35.274	0.3749	4.7105
71	70.937	1.3275	3	6	3	1	35.469	0.3767	4.7332
72	71.594	1.3169	5	1	4	3	35.797	0.3797	4.7712
73	71.976	1.3109	4	3	1	4	35.988	0.3814	4.7932



#	2-Theta	d(Å)	I(f)	h	k	l	Theta	1/(2d)	2pi/d
74	72.338	1.3052	10	5	4	1	36.169	0.3831	4.814
75	73.132	1.293	9	4	3	3	36.566	0.3867	4.8595
76	73.763	1.2835	4	7	2	1	36.882	0.3896	4.8955
77	75.361	1.2602	2	2	5	2	37.68	0.3968	4.986
78	75.723	1.255	4	4	0	4	37.861	0.3984	5.0064
79	75.967	1.2516	8	3	2	4	37.984	0.3995	5.0201
80	76.924	1.2384	5	6	1	3	38.462	0.4037	5.0736
81	77.191	1.2348	2	8	0	0	38.596	0.4049	5.0885
82	77.767	1.2271	2	4	5	1	38.884	0.4075	5.1205
83	78.277	1.2204	4	7	3	0	39.138	0.4097	5.1487
84	78.738	1.2143	3	0	6	0	39.369	0.4117	5.1741
85	78.941	1.2117	6	3	5	2	39.471	0.4126	5.1853
86	80.233	1.1954	2	6	4	1	40.116	0.4183	5.2559
87	80.535	1.1917	2	8	1	1	40.267	0.4196	5.2723
88	80.881	1.1875	3	6	2	3	40.44	0.4211	5.2911
89	82.149	1.1724	2	5	5	0	41.074	0.4265	5.3595
90	82.459	1.1687	2	3	3	4	41.229	0.4278	5.3761
91	83.392	1.158	12	5	1	4	41.696	0.4318	5.4258
92	83.884	1.1525	2	4	5	2	41.942	0.4339	5.452
93	84.804	1.1423	2	7	0	3	42.402	0.4377	5.5005
94	85.295	1.137	3	8	0	2	42.647	0.4398	5.5263
95	85.537	1.1344	1	2	5	3	42.768	0.4408	5.5389
96	86.345	1.1258	5	7	3	2	43.172	0.4441	5.581
97	86.804	1.121	10	2	1	5	43.402	0.446	5.6048
98	87.121	1.1178	3	3	6	1	43.561	0.4473	5.6212
99	87.301	1.1159	4	6	3	3	43.651	0.4481	5.6304
100	87.958	1.1093	2	2	4	4	43.979	0.4507	5.6642
101	88.534	1.1035	3	1	2	5	44.267	0.4531	5.6936
102	88.979	1.0992	4	3	0	5	44.489	0.4549	5.7162
103	89.978	1.0896	2	4	6	0	44.989	0.4589	5.7668
104	90.173	1.0877	2	5	5	2	45.086	0.4597	5.7766
105	90.442	1.0852	2	9	1	0	45.221	0.4608	5.7901
106	91.468	1.0756	2	3	4	4	45.734	0.4648	5.8413
107	91.816	1.0725	1	6	5	1	45.908	0.4662	5.8586
108	94.929	1.0454	4	6	2	4	47.464	0.4783	6.0105



## Elementos químicos en disponibilidad y/o riesgo según la Sociedad Europea de Química

