

**RAPPORTO FINALE SUI RISULTATI DEL PROGETTO COMUNE DI RICERCA  
FINAL REPORT ON RESULTS OF JOINT RESEARCH PROJECT**

<p><b>1. Accordo /Agreement</b></p> <p>CNR / CONACyT (Italia – Messico)</p> <p>anni/ years 2009 - 2011</p>	
<p><b>2. Titolo del progetto</b> Generazione di luce bianca in ossidi nanocristallini attivati con ioni metallici</p>	
<p><b>2. Title of the project</b> White light generation in nanocrystalline oxides activated with metallic ions</p>	
<p>Parole chiave (massimo 3) Fotoluminescenza, ioni metallici, luce bianca</p>	
<p>Key words (max. 3) Photoluminescence, metallic ions, white light</p>	
<p>(solo per parte italiana) Area scientifica / Scientific area (tabella 1/ table1)    7</p>	
<p><b>3. Responsabili del progetto</b> <b>Project leaders</b></p>	
<p><b>Responsabile italiano</b></p> <p>Massimo Brenci</p>	<p><b>Mexican project leader</b></p> <p>Ulises Caldiño Garcia</p>
<p>istituto di appartenenza</p> <p>IFAC CNR</p> <p>indirizzo via Madonna del Piano, 10 50019 Sesto Fiorentino</p>	<p>affiliation</p> <p>Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Iztapalapa</p> <p>address Col. Vicentina, Iztapalapa, Mexico D.F. 09340</p>
<p><b>4. Obiettivi del progetto</b></p>	
<p>1) Preparazione di un materiale vetroso ossido attivato da uno o piu' ioni di elementi metallici e terre rare</p> <p>2) Caratterizzazione ottica e spettroscopica dei vetri preparati</p> <p>3) Ottimizzazione della composizione chimica per ottenere un vetro in grado di emettere luce bianca tramite l'emissione simultanea nelle bande corrispondenti ai tre colori principali (RGB: rosso, verde, blu)</p> <p>4) Realizzazione e caratterizzazione di guide ottiche nei materiali sviluppati.</p> <p>5) Realizzazione di vetroceramiche mediante trattamento termico dei vetri ottimizzati; loro caratterizzazione spettroscopica; prove di fabbricazione di guide ottiche nelle vetroceramiche.</p>	

6) Progetto di un dispositivo ottico integrato con emissione in luce bianca basato sui materiali sviluppati nell'ambito del progetto ed utilizzando un diodo laser commerciale per il pompaggio ottico

#### 4. Aims of the project

- 1) Preparation of an oxide based glass material activated with lanthanide and transition metal ions
- 2) Optical and spectroscopic characterization of the prepared glasses
- 3) Optimization of the chemical composition in order to obtain a white light emitting glass through the simultaneous emission of the bands corresponding to the three base colours (RGB: red, green and blue)
- 4) Preparation and optical characterization of optical waveguides in the developed materials
- 5) Preparation of glass-ceramics through thermal treatment of the optimized glasses and their spectroscopic characterization
- 6) Design of an integrated optical device with white light emission based on the developed materials, employing a commercial uv laser diode for the optical excitation.

#### 5. Risultati ottenuti per obiettivo (1 pagina)

1) Si è scelto di lavorare su vetri sodio-zinco-alluminati, che hanno caratteristiche di elevata resistenza chimica e sono quindi adatti anche a processi di scambio ionico per la fabbricazione di guide ottiche. La composizione base adottata era la seguente:  $60\text{SiO}_2-18\text{Na}_2\text{O}-12\text{K}_2\text{O}-5\text{ZnO}-5\text{Al}_2\text{O}_3$  (percentuali molari), con elevata concentrazione di ossidi alcalini proprio in funzione dei processi di scambio ionico. Diversi vetri sono stati sintetizzati per fusione degli ossidi componenti aggiungendo alla matrice base ossidi di terre rare ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  - da soli o in combinazione), variando la percentuale di ZnO in maniera da mantenere il 100%.

2) L'indice di rifrazione dei campioni vetrosi realizzati è stato misurato a 4 lunghezze d'onda comprese fra 635 e 1550 nm, utilizzando uno strumento realizzato in IFAC (Compasso), basato sulla spettroscopia modale (*dark line spectroscopy*). È stata quindi calcolata la dispersione cromatica dei campioni.

Le misure di fotoluminescenza sono state effettuate mediante uno spettrofluorimetro J-Y Horiba Fluorolog 3-22, ed i dati sono stati analizzati, in particolare per verificare la presenza dei processi di trasferimento di energia attesi nei vetri co-drogati  $\text{Ce}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ . Dagli spettri di emissione sono state calcolate le coordinate cromatiche CIE. Su alcuni campioni sono state anche effettuate misure di tempi di vita del decadimento radiativo e misure di spettroscopia Raman, che hanno aggiunto utili informazioni.

3) Partendo da vetri drogati con solo  $\text{Tb}^{3+}$ , che, eccitati a 351 nm, producono luce blu-bianca con coordinate cromatiche  $x=y=0,24$ , si è passati a preparare campioni codrogati Ce-Tb. In questi ultimi, eccitati a 320 nm, è stato osservato trasferimento di energia non radiativo fra le due specie e sono state ottenute (variando le due concentrazioni) emissioni di luce ancora nella zona blu-bianca e blu-verde. Si è allora passati a sintetizzare vetri drogati con ioni  $\text{Sm}^{3+}$  e codrogati  $\text{Tb}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ , che, eccitati a 318 nm, hanno prodotto emissione giallo-verde con coordinate CIE  $x=0,37$  e  $y=0,58$ . Si è anche studiato l'effetto della lunghezza d'onda di eccitazione e si è verificato che, usando un diodo a 385 nm, l'emissione si sposta nella zona verde-rossa. Non si è però riusciti ad ottimizzare la composizione in modo da avvicinarsi alle coordinate ottimali ( $x=y=0,36$ ).

4) Guide ottiche planari multimodo sono state prodotte in maniera efficiente nei vetri citati, utilizzando un processo di scambio ionico  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ . La scelta di fabbricare guide multimodo è legata sia alla maggiore precisione con cui possono essere misurati i parametri caratteristici dello

scambio (coefficiente di diffusione ionica e variazione di indice di rifrazione) sia alla opportunità di usare guide multimodali in applicazioni nelle quali si ha interesse a trasportare energia e non solo informazioni.

In alcuni campioni, ad esempio i vetri drogati con  $Tb^{3+}$ , misure di fotoluminescenza effettuate dopo lo scambio ionico hanno mostrato una notevole riduzione dell'intensità di emissione. In attesa di capire qual è il meccanismo che induce il quenching dell'emissione, si è anche iniziato a produrre guide planari utilizzando lo scambio ionico  $Na^+ \leftrightarrow K^+$ , anche se questo induce una minore variazione d'indice e richiede tempi di scambio più lunghi.

5) – 6) Questi due obiettivi non sono stati raggiunti nel corso del progetto perchè si è ritenuto più conveniente continuare a focalizzarsi sulle proprietà fotoluminescenti dei vetri disponibili e capire quali strade seguire per raggiungere l'ottimizzazione delle coordinate cromatiche della radiazione emessa. A tale scopo, anche in collaborazione con gruppi di ricerca non partecipanti al progetto, abbiamo studiato soluzioni alternative, utilizzando vetri o film sottili con differenti composizioni e contenuti di terre rare.

## 5. Achieved results (one page)

1) Singly or multiple lanthanide doped sodium-zinc-aluminate glasses have been prepared. The base composition, corresponding to  $60SiO_2-18Na_2O-12K_2O-5ZnO-5Al_2O_3$ , was selected because of the greater chemical resistance respect to phosphate glasses and the consequent suitability for ion-exchange processes. Different glasses were prepared by adding rare earth oxides ( $Ce_2O_3, Tb_2O_3, Sm_2O_3$  – singly or in combination) and varying accordingly the ZnO content so to keep the sum of concentration equal to 100%.

2) The refractive index of the synthesized glasses was measured at four wavelengths, in the range between 635 and 1550, by using a home-made instrument (Compasso), based on *dark line spectroscopy*. It has therefore been possible to calculate the chromatic dispersion of these glasses. The photo luminescence measurements have been performed using a Fluorolog 3-22 J-Y Horiba spectrofluorimeter, and non-radiative energy transfer processes have been investigated in  $Ce^{3+} - Tb^{3+}$  and  $Tb^{3+} - Sm^{3+}$  co-doped glasses. CIE chromatic coordinates were calculated using the emission spectra. In some samples radiative decay lifetimes and Raman spectroscopic curves have been measured as well. A complete characterization of these glasses was thus obtained.

3) We started fabricating and characterizing singly-doped glasses with  $Tb^{3+}$ . These glasses have shown white light emission upon excitation by the 351 nm wavelength, with CIE coordinates of  $x=y=0.24$ .  $Ce^{3+}/Tb^{3+}$  codoped glasses, after excitation at 320 nm, have shown a non-radiative energy transfer between the  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  ions, producing blue and blue-green emissions with different CIE coordinates on changing the lanthanide ions concentrations. Finally, we moved to  $Sm^{3+}$  doped and  $Sm^{3+}/Tb^{3+}$  codoped glasses, producing a yellow-green emission with CIE coordinates equal to  $x=0.37$  e  $y=0.58$ . Investigating the effect of excitation wavelength, we found that light in the green-red region is obtained by pumping at 385 nm. So far, however, we have not been able to reach the target of optimizing the concentration in order to obtain chromatic coordinates  $x=y=0.36$ .

4) Optical multimode planar waveguides have been produced in the synthesized glasses, utilizing a  $Na^+-Ag^+$  ion exchange process. A complete characterization of the ion-exchange process and of the waveguides was performed. A decrease of the luminescence intensity has been observed for the  $Tb^{3+}$  doped glasses after the  $Na^+-Ag^+$  exchange process. For this reason, it was decided to start tests of the  $Na^+-K^+$  ion exchange process.

5) – 6) These objectives have not been pursued because we considered more convenient to focus on the analysis of the results obtained so far and to take advantage of them in order to properly plan the

next optimization designs.

We have therefore, also in collaboration with research groups not participating in the project, explored alternative approaches, using different glass matrix compositions and/or thin films differently doped.

### 6. Prodotti del progetto / Results obtained

	n./no.
Publicaz. scient. su riviste internaz./ scientific publications on international reviews con IF----- senza IF	4/0
Publicaz. in atti congressi internaz./ publications in international congress proceedings	2
Publicazioni in atti congressi nazionali / publications in national congress proceedings	
Pubblicazione libri nazionali / Publication of national books	
Pubblicazione libri internazionali / Publication of international books	
Altre pubblicazioni / other publications	
Brevetti / Patents	
Prototipi / Prototypes	
Strumentazione / Equipment and /or Devices	
Programmi software / Software	
Banche dati / Data bases	
Protocolli / Protocols	
Nuovi Materiali / New Materials	8
Nuovi processi / New processes	
Cataloghi/inventari/repertori / Catalogues/Inventories	
Atlanti/Carte/Mappe / Atlases/Charts/Maps	
Progetti di ricerca / Reserch project	
Trasferimento innovazioni / Knowledge transfer	
Laboratori congiunti / Joint laboratories	
Alta formazione / Training	
Altro / Other	

### 7. Informazioni dettagliate sui risultati indicati sub 6

Publicazioni scientifiche su riviste internazionali con IF:

- U. Caldiño, A. Speghini, E. Álvarez, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, G.C. Righini:  
***Spectroscopic characterization and optical waveguide fabrication in Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses***, *Optical Materials*, vol. 33, 1892-1897 (2011)
- R. Martinez-Martinez, E. Alvarez, A. Speghini, C. Falcony, U. Caldiño:  
**Cold white light emission from hafnium oxide films activated with Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions**  
*Journal of Materials Research*, 25, 484-490 (2010).
- R. Martinez-Martinez, A. Speghini, M. Bettinelli, C. Falcony, U. Caldiño:  
**White light generation through the zinc metaphosphate glass activated by Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions**  
*Journal of Luminescence*, 129, 1276-1280 (2009).
- U. Caldiño, A. Speghini, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, S. Pelli, G.C. Righini:  
***Yellowish-green photoluminescence and optical waveguide fabrication in Sm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses***, submitted to *Optical Materials*

Publicaz. in atti di congressi internazionali:

- S. Berneschi, M. Brenci, G. C. Righini<sup>1</sup>, M. Bettinelli, A. Speghini, U. Caldiño, E. Álvarez, A. Chiasera, S. Valligatta, M. Ferrari:

***Soda-zinc-aluminosilicate glasses doped with Tb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> for frequency conversion and white light generation***

Proc. SPIE Vol. 8011, 801159 (2011).

- G. Alombert Goger, C. Armellini, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, S. Berneschi, M. Brenci, S. Pelli, G. C. Righini, M. Bregoli, A. Maglione, G. Pucker, G. Speranza:

**Frequency converter layers based on terbium and ytterbium activated HfO<sub>2</sub> glass-ceramics**

Proc. SPIE 7725, 77250W (2010)

Nuovi materiali. Otto tipologie di nuovi materiali vetrosi sono stati preparate, con le seguenti composizioni:

ZNS-1: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4.95ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.05Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-22: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4.95ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>↓

ZNS-3: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4.85ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.1Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.05 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-4: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4.0ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-5: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-3ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>↓

ZNS-6: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>↓

ZNS-7: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-2.5ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-8: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-2ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 7. Detailed information on results indicated under point 6

Scientific publications in international Journals with IF:

- U. Caldiño, A. Speghini, E. Álvarez, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, G.C. Righini:

***Spectroscopic characterization and optical waveguide fabrication in Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses***, *Optical Materials*, vol. 33, 1892-1897 (2011)

- R. Martinez-Martinez, E. Alvarez, A. Speghini, C. Falcony, U. Caldiño:

**Cold white light emission from hafnium oxide films activated with Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions**

Journal of Materials Research, 25, 484-490 (2010).

- R. Martinez-Martinez, A. Speghini, M. Bettinelli, C. Falcony, U. Caldiño:

**White light generation through the zinc metaphosphate glass activated by Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions"**

Journal of Luminescence, 129, 1276-1280 (2009).

- U. Caldiño, A. Speghini, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, S. Pelli, G.C. Righini:

**Yellowish-green photoluminescence and optical waveguide fabrication in Sm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses"**, submitted to Optical Materials

Publications in Proceedings of international conferences:

- S. Berneschi, M. Brenci, G. C. Righini<sup>1</sup>, M. Bettinelli, A. Speghini, U. Caldiño, E. Álvarez, A. Chiasera, S. Valligatla, M. Ferrari:

**Soda-zinc-aluminosilicate glasses doped with Tb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> for frequency conversion and white light generation**

Proc. SPIE Vol. 8011, 801159 (2011).

- G. Alombert Goger, C. Armellini, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, S. Berneschi, M. Brenci, S. Pelli, G. C. Righini, M. Bregoli, A. Maglione, G. Pucker, G. Speranza:

**Frequency converter layers based on terbium and ytterbium activated HfO<sub>2</sub> glass-ceramics**

Proc. SPIE 7725, 77250W (2010)

New materials: eight new glasses have been prepared, having the following compositions::

ZNS-1: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4.95ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.05Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-2: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4.95ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-3: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4.85ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.1Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.05 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-4: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4.0ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-5: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-3ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-6: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-4ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-7: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-2.5ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ZNS-8: 60SiO<sub>2</sub>-18Na<sub>2</sub>O-12K<sub>2</sub>O-2ZnO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## **8. Formazione di giovani ricercatori Training of young researchers**

Il dr. Simone Berneschi, con dottorato in Ingegneria delle Telecomunicazioni ed un Grant del Centro Studi Enrico Fermi, ha svolto la sua attività di ricerca presso IFAC CNR ed ha collaborato al progetto CNR-CONACyT negli anni 2009-2011.

Dr. Simone Berneschi, PhD in Telecommunications Engineering and supported by a Grant funded by Centro Studi Enrico Fermi, has performed his research activity at IFAC cnr and has collaborated to the CNR-CONACyT project in the year 2009-2011.

**9. Motivazione degli sviluppi della collaborazione negli anni successivi**  
(eventuali estensione ad altri paesi, collaborazioni multilaterali, contratti nazionali o internazionali)

I risultati raggiunti nella preparazione di nuovi vetri e nella loro caratterizzazione costituiscono una base importante per raggiungere la totalità degli obiettivi proposti nel progetto e per estenderne l'applicazione anche al miglioramento dell'efficienza delle celle solari.

A seguito dei contatti sviluppati nell'ambito del progetto e/o in parallelo ad esso, si propone l'allargamento della collaborazione ad un gruppo italiano (dr. Maurizio Ferrari, IFN CNR, Trento) e ad un gruppo messicano (dr. Ciro Falcony, CINESTAV, Mexico DF). L'esperienza dei due nuovi gruppi – oltre che nella fotoluminescenza e nella spettroscopia Raman - nella deposizione di film vetrosi o vetroceramici, rispettivamente con la tecnica della spray pyrolysis e con quella sol-gel, permetterà di ottenere materiali emettitori di luce bianca via eccitazione UV in forma adatta alla ricopertura di schermi di display o di celle solari.

**9. Reasons for cooperative project developments in the following years, if any**  
(extension to other countries, multilateral collaboration, national or international contracts)

The results obtained in the three years of the project concerning the design and synthesis of new glasses and their full characterization represent a very important background to fully achieve the initial goals and to extend their application to the management of the solar spectrum in order to increase the efficiency of silicon solar cells.

Due to the collaborations with other research groups in the frame of the present project or in parallel to it, we propose now to involve two new groups in the next CNR- CONACyT project, namely an Italian group (dr. Maurizio Ferrari, IFN CNR, Trento) and a Mexican group (dr. Ciro Falcony, CINESTAV, Mexico DF). Their expertise (besides photoluminescence and Raman spectroscopy) in the deposition of passive and active films by spray pyrolysis and by sol-gel, respectively, would allow the consortium to produce frequency converter materials in a form fully suitable for coating of displays or solar cells.



(firma del responsabile italiano del progetto)



(signature of the mexican project leader)  
(anche fax)



(firma del direttore)

date:

28/10/2011