



**CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN OPTICA, A.C.**

---

Estudio de la dinámica luminiscente en nanocristales de  $ZrO_2$  y  $Y_2O_3$  dopados con  $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$  por medio de ecuaciones de razón con un enfoque macroscópico y microscópico

---

Para el grado de

Doctor en ciencias (Óptica)

Presentada por

**Luis Octavio Meza Espinoza**

Asesor

**Dr. Luis Armando Díaz Torres**

---

# Agradecimientos

---

Me gustaría expresar mi gratitud al Dr. Luis Armando Díaz Torres por su asistencia, dirección, experiencia y por ser parte muy importante en mi formación profesional. Al Dr. Elder de La Rosa, por compartir sus conocimientos y su tiempo en del desarrollo de este trabajo. Al los Dr. Pedro Salas , el Dr. Carlos Angeles Chávez y a la Dra. Tzarara López por ser parte muy importante en la caracterización y apoyo en la síntesis de las muestras. Al David Solís por soporte en la parte experimental y sobre todo por su gran amistad brindada. A todos mis amigos del CIO, en especial a Josué del Valle por su amistad y apoyo en momentos difíciles.

Agradezco al centro de investigaciones en óptica, al CONACYT por el soporte recibido durante mi preparación.

A mi Esposa Susana Vargas por formar parte en todas mis etapas de desarrollo profesional, por su amor, su paciencia y cuidados.

A mis padres José Meza y Juanita Espinoza por su amor, confianza y sacrificios además de ser una inspiración en todas las áreas de la vida. A mis hermanos, Juan, Claudia y Fabiola por su amistad, cariño y alientos.

A la memoria de mi Padre

---

## ABSTRACT

Recently has been an increasing interest in the investigation of nanocrystalline oxides for both fundamental and applied research.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals doped with  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  present favorable physical properties, such as a wide band gap between 4.6 and 7.0 eV, and ease of synthesis in the nanometer regime. In particular, the intensity and lifetime of luminescence depends on dopant concentrations, surface contaminants, crystalline phase, shape and size of the nanocrystals. In this thesis, we studied these dependences using the rate equations that govern the luminescence emission. The rate equations have two approaches, in its macroscopic and microscopic form. The *macroscopic rate equations* consider the average population density of each energy state and the number of ODEs (Ordinary differential equations) is equal to the number of energy states, using this model is not possible to study the effect of the crystalline phase. On the other side, *the microscopic rate equations* consider the individual probability of each ion to be in an energy state, in this case, it is possible to study the discrete nature of the nanocrystals. The number of ODEs is equal to the ions number inside of the nanocrystal multiplied by the number of energy states of each ion. By using the rate equations, we show that: (i) It is possible to control the emission color between red and green by adjusting the Er and Yb dopant concentrations. In addition, this model allows the facile quantification of the upconversion mechanisms responsible of the visible color emission in these nanophosphors under 970nm excitation. (ii) A microscopic model is used to approach the dynamics of upconversion and downconversion emission in  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  nanocrystals. This model takes into account the crystalline phase of nanocrystals. (iii) In addition, by using the microscopic rate equation we show that the crystallite size and nonradiative relaxation mechanisms to different surface contaminants, such as residual  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_2$  anions, are very important to explaining the observed luminescence quenching. The excellent agreement between simulated and experimental decay suggests that the energy transfer mechanisms responsible of the visible emission depend on dopant concentration, surface contaminants, crystalline phase, shape and size of the nanocrystals.

---

## RESUMEN

Recientemente ha existido un creciente interés en la investigación de óxidos nanocristalinos, tanto en la investigación básica como aplicada. Los nanocristales de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  dopados con  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  presentan propiedades físicas favorables, como un band gap ancho entre 4.6 y 7 eV, además de su facilidad de síntesis en el régimen nanométrico. En particular, la intensidad y tiempo de vida luminiscente dependen de la concentración de dopantes, contaminantes superficiales, la fase cristalina, forma y tamaño de nanocristal. En esta tesis estudiamos estas dependencias usando ecuaciones de razón que gobiernan la emisión luminiscente. Ecuaciones de razón tienen dos enfoques, en su forma macroscópica y microscópica. Ecuaciones de razón *macroscópicas* consideran la densidad de población promedio de cada nivel, usando este modelo no es posible estudiar el efecto de la fase cristalina. El número de ecuaciones diferenciales ordinarias (Ordinary Differential Equations u ODEs) es igual al número de estados energéticos. Ecuaciones de razón *microscópicas* consideran la probabilidad individual de cada ion de estar en un estado energético, en este caso, si es posible estudiar la naturaleza discreta de los nanocristales. El número de ODEs es igual al número de iones dentro del cristal multiplicado por el número de estados de cada ion. Usando ecuaciones de razón mostraremos que: (i) es posible controlar la emisión entre la banda roja y verde ajustando la concentración de dopante de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$ . Adicionalmente, este modelo nos facilita la cuantificación de los mecanismos de conversión ascendente responsables de la emisión visible bajo una excitación de 970 nm. (ii) Un modelo microscópico fue usado para aproximar la dinámica de conversión ascendente y descendente de nanocristales de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  codopado con iones de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$ . En este caso, el modelo toma en cuenta la fase cristalina. (iii) El tamaño de nanocristal y los mecanismos de relajación norradiativos hacia diferentes contaminantes superficiales, como aniones de  $CO_2$  y  $CH_2$ , son muy importantes para explicar la inhibición de la luminiscencia. El excelente ajuste de los decaimientos simulados y experimentales sugieren que los mecanismos de transferencia de energía responsables de la emisión visible depende de la concentración de dopantes, contaminantes superficiales, fase cristalina, forma y tamaño de nanocristales.

---

## PREFACIO

El estudio de materiales en escala nanométrica es un fenómeno mundial, ya que estos materiales resultan prometedores para su aplicación en diversas áreas tecnológicas. Una de las principales características de los nanomateriales es que estos presentan propiedades totalmente nuevas en contraste con su contraparte macroscópica. De este modo surgió una nueva disciplina llamada nanotecnología, la cual se considera que nos llevara a una **segunda revolución industrial**. El campo de estudio de la nanotecnología es muy amplio. En esta tesis estudiamos las propiedades luminiscentes en nanocristales dopados con tierras raras. En específico estudiaremos sistemas cristalinos,  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$ , los cuales han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades físicas y químicas. A estos dos nanocristales los dopamos con erbio e iterbio, debido a sus excelentes propiedades espectroscópicas que permiten la generación de luz tanto en el visible como en el infrarrojo.

Nuestro estudio lo realizamos por medio de ecuaciones de razón desde dos enfoques; microscópico y macroscópico. Ecuaciones de razón macroscópicas consideran la densidad poblacional de cada nivel energético, por ejemplo si analizamos un sistema con cinco niveles de energía el número de ecuaciones diferenciales acopladas será igual a 5. Ecuaciones de razón microscópicas relacionan una ecuación diferencial por cada nivel de cada ion dentro del nanocristal, por ejemplo si consideramos un nanocristal de 20 nm de diámetro con fase cubica y volumen de la celda unitaria igual a  $5 \times 5 \times 5 = 125 \text{ \AA}^3$ , con 5 sitios disponibles por celda unitaria, dopado al 2% con “un solo” tipo de ion y 5 niveles de energía, el número de ecuaciones diferenciales acopladas es igual a 6400. Es decir, el sistema de ecuaciones de razón microscópicas es 1280 veces más grande que el sistema de ecuaciones macroscópicas. Sin embargo, **el uso de ecuaciones de razón microscópicas nos permite analizar el efecto del tamaño, forma, fase cristalina y tipo de interacción a diferencia de ecuaciones de razón macroscópicas.**

Ecuaciones de razón macroscópicas son ampliamente utilizadas debido a su sencillez. En el caso estacionario, estas ecuaciones son ideales para estudiar la población de iones en cada nivel de energía. Es bien sabido que la población en un nivel de energía es proporcional a la intensidad

de emisión de este. Es decir, entre mas población tenga en un nivel de energía, será mas probable que algunos emitan un fotón. Por lo tanto, ecuaciones de razón macroscópicas en su forma estacionaria nos ayudan al estudio de la intensidad luminiscente. Un cambio en la distribución espectral de la luminiscente el ojo humano lo percibe como un cambio de color. En el capítulo 3, se realizara un análisis para estudiar la razón entre las bandas de emisión roja y verde como una función de la contracción de dopante; encontrando una dependencia lineal de entre la razón rojo/verde y la concentración de dopantes. Estos resultados pueden ser usados para la predicción del comportamiento espectral de muestras dopadas con Er e Yb, sin necesidad de sintetizarlas (**ideal para el proceso de optimización o sintonizabilidad de la coordenada de color**). Adicionalmente, se encontró que el cambio de la fase cristalina en nanocristales de  $ZrO_2$  es extremadamente importante para la simulación y predicción de las propiedades luminiscentes.

Sin embargo, debido al modelo utilizado en el capítulo 3 no es posible realizar este estudio ya que este es insensible a la fase cristalina. En el capítulo 4 y 5 estudiamos la dinámica luminiscente del  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  dopados con  $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$  por medio de ecuaciones de razón microscópicas tomando en cuenta la fase cristalina y tamaño real de los nanocristales, en específico se estudio tanto la emisión de conversión ascendente y la descendente cuando se bombea a 970 nm. Debido a que ecuaciones de razón microscópicas involucran mayor complejidad en su simulación, solo consideramos la transferencia de energía del  $Yb^{3+}$  al  $Er^{3+}$ , es decir la relajación cruzada y transferencias hacia atrás serán despreciadas. Usando las ecuaciones microscópicas encontraremos los microparámetros de interacción que gobiernan la transferencia de energía no radiativa entre el par de iones  $Yb^{3+}$  al  $Er^{3+}$  en nanocristales de  $ZrO_2$ . Nuestros resultados muestran que en primera aproximación, la dinámica luminiscente puede ser modelada solamente considerando la transferencia de energía de iones de  $Yb^{3+}$  al  $Er^{3+}$ . Las pequeñas diferencias de nuestras simulaciones y los datos experimentas son atribuidas a canales de desexcitación adicionales no considerados por nuestro modelo. Los resultados mostrados en el capítulo 4 y 5 nos indican que la presencia de los residuos inhibidores (por ejemplo residuos superficiales) son fundamentales para el estudio de los procesos luminiscentes.

En el capítulo 6 se estudió el efecto del tamaño de nanocrystal así como de la concentración de residuos superficiales en la dinámica luminiscente. Para dicho estudio se usaron tres muestras experimentales dopadas con una baja concentración de  $\text{Er}^{3+}$  y diferentes concentraciones de residuos superficiales. Este estudio fue realizado por medio de ecuaciones de razón microscópicas. El principal problema radica en encontrar los parámetros teóricos que ajusten con los resultados experimentales. Para resolver dicho problema fue necesario usar ingeniería inversa y **algoritmos genéticos** que permitan inferir los parámetros que ajusten simultáneamente las observaciones experimentales provenientes de tres muestras. Del mismo modo estas ecuaciones microscópicas de razón nos permiten predecir los fenómenos de conversión ascendente y descendente de la luminiscencia considerando la naturaleza discreta de los nanocristales.

Es importante señalar que para llevar a buen término este trabajo se desarrolló un software con interfaz gráfica **programado híbridamente** con Fortran-Python. La programación híbrida proporciona un mecanismo por medio del cual podemos aprovechar las ventajas de los lenguajes compilados y de alto nivel, todo esto con el fin de escribir programas más rápidos y eficientes.



---

# ÍNDICE

Página

---

## CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

1

- Motivación
- Tierras raras
- Materiales anfitriones
- Ecuaciones de razón

---

## CAPITULO 2: CONVERSIÓN ASCENDENTE EN MEDIOS FOTOLUMINISCENTES

10

- Tiempo de vida
  - Conversión ascendente, absorción y transferencia de energía.
  - Ecuaciones de razón macroscópicas
  - Ecuaciones de razón microscópicas
  - Dependencia de la transferencia de energía con la distancia interionica
  - Interacción dipolo-dipolo.
  - Ecuaciones de razón microscópicas para un par de iones donante-aceptor
  - Transferencia de energía entre múltiples donantes- aceptores
  - Sistemas cristalinos
  - Distancia interionica
  - Tensor métrico
  - Efecto superficial del nanocrystal con la distancia interionica
  - Efecto de la forma y tamaño en la dinámica luminiscente de la emisión NIR y VIS en nanocristales.
-

- 
- Modelo de Förster-Dexter.
  - Funcionamiento de un algoritmo genético básico
- 

**CAPITULO 3: ECUACIONES DE RAZÓN ESTACIONARIAS PARA NANOCRISTALES DE  $Y_2O_3$  Y  $ZrO_2$  DOPADO CON  $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$ .** 41

- Síntesis
  - Morfología y caracterización luminiscente
  - Discusión y Resultados
  - Análisis de la coordenada de color por medio de ecuaciones de razón macroscópicas
  - Espacio de color del CIE 1931
  - Conclusiones
- 

**CAPITULO 4: DINÁMICA DE LA EMISIÓN VISIBLE E INFRARROJA EN NANOBARRAS DE  $ZrO_2:Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$  POR MEDIO DE ECUACIONES DE RAZÓN MICROSCÓPICAS** 56

- Introducción
  - Diseño experimental
  - Caracterización luminiscente y morfología de la  $ZrO_2:Yb^{3+},Er^{3+}$
  - Ecuación de razón microscópica del la  $ZrO_2:Yr^{3+},Er^{3+}$
  - Conclusión
- 

**CAPITULO 5: DINÁMICA DE LA EMISIÓN VISIBLE E INFRARROJA EN NANOCRISTALES DE  $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$  POR MEDIO DE ECUACIONES DE RAZÓN MICROSCÓPICAS.** 70

- Introducción
  - Método experimental
  - Resultados y discusión
  - Simulación de las curvas de decaimiento de  $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$
  - Conclusiones
-

---

CAPITULO 6: DEPENDENCIA DE LA EMISIÓN VERDE POR CONVERSIÓN ASCENDENTE CON EL TAMAÑO Y LA CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTES SUPERFICIALES EN NANOCRISTALES DE $ZrO_2:Er^{3+}$	94
---	----

- Introducción
- Síntesis
- Morfología y caracterización espectroscópica
- Discusión y resultados
- Morfología de los nanocristales de  $ZrO_2,Er^{3+}$
- Propiedades luminiscentes de  $ZrO_2:Er^{3+}$
- Modelo teórico
- Conclusión

---

CAPITULO 7: CONCLUSIONES GENERALES	95
------------------------------------	----

---

PUBLICACIONES Y CONGRESOS	97
---------------------------	----

---

REFERENCIAS	99
-------------	----

---

## APÉNDICES

A. ECUACIONES MAESTRAS DE TRASFERENCIA DE ENERGIA Y LA SERIE DEL PROVEEDOR PEREZOSO

---

B. SOFTWARE: ECUACIONES DE RAZON

---

C. SOFTWARE: COORDENADA DE COLOR

---

---

# CAPÍTULO 1

## Introducción

### Motivación

En los últimos años gran parte de investigación mundial se ha dedicado al desarrollo de la nanotecnología. La palabra "nanotecnología" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al un nivel de nanoescala, esto es una medida extremadamente pequeña "nanos" que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. La Nanotecnología se puede definir como: el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos funcionales a través del control de la materia a nano escala, la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala. Una comparación de la escala nanométrica se muestra en la Figura 1.1. Cuando se manipula la materia a escalas tan minúsculas de átomos y moléculas, presentan propiedades totalmente nuevas. Esta es una de las principales razones por lo que la nanotecnología se usa para crear materiales, aparatos, sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas. En la actualidad muchas naciones consideran que la nanotecnología nos llevara a una segunda revolución industrial. Por mencionar un ejemplo en la Figura 1.2 se muestra el dinero invertido en el área de la nanotecnología por el gobierno de los Estados Unidos en el 2001. Además del interés gubernamental, en la actualidad existen empresas privadas interesadas en el negocio nanotecnológico. Dos de las empresas privadas más importantes son Nanosys y Altair Nanotechnologies.

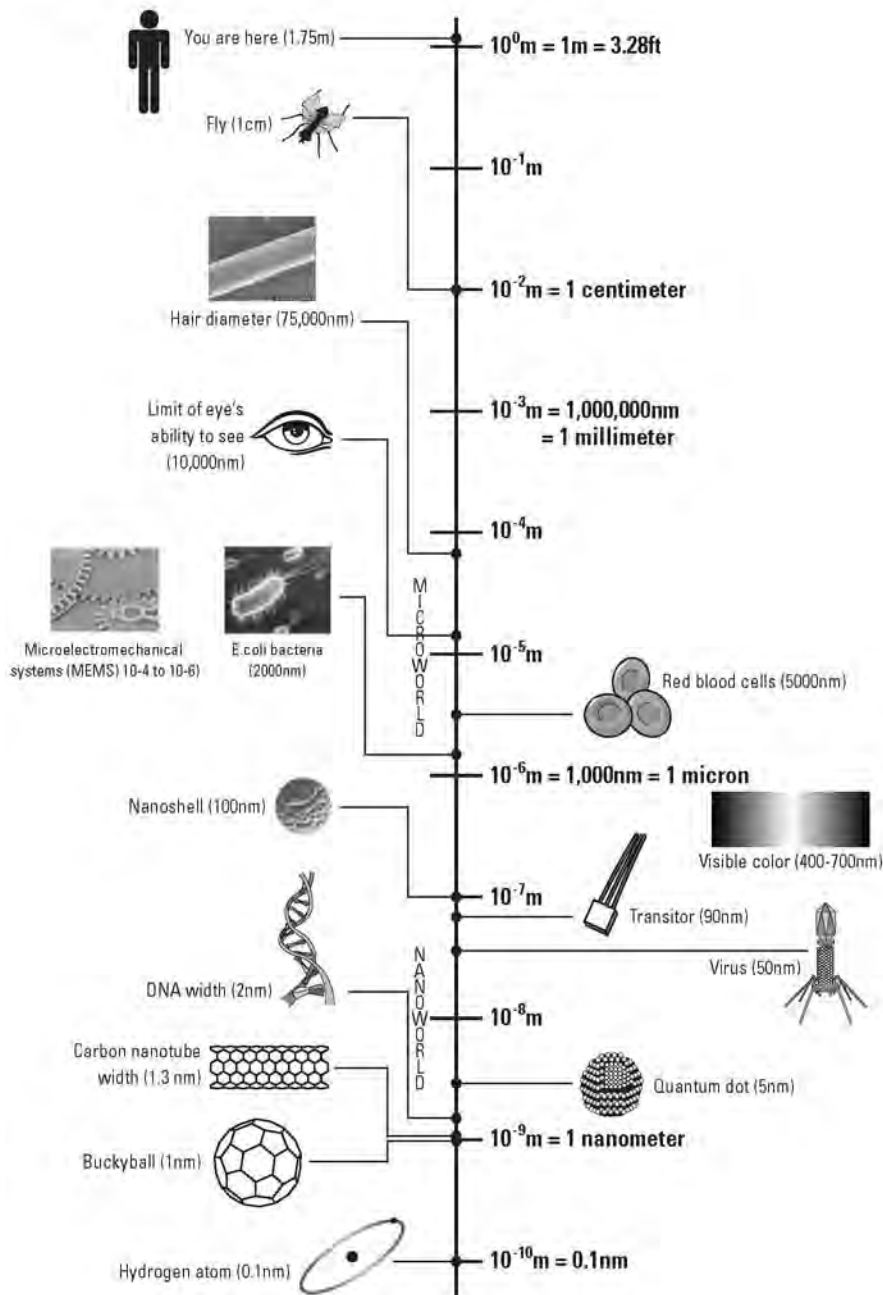
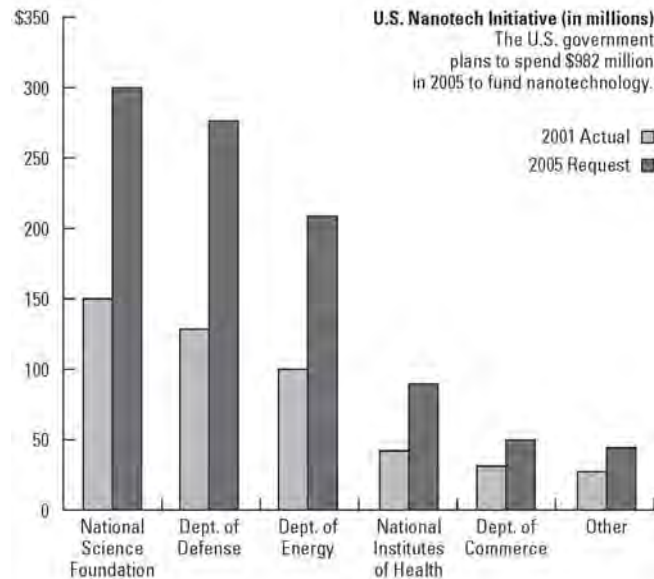


Figura 1.1 Comparación de tamaños del mundo macroscópico al microscópico [Booker and Boysen 2005].



**Figura 1.2 Dinero invertido en el 2001 y requerido para el 2005 para el desarrollo de la nanotecnología [Booker and Boysen 2005]**

Nanosys, es una empresa dedicada a la investigación y comercialización de nanomateriales. En 2004, Nanosys fue evaluada en 115\$ millones de dólares por initial public offering (IPO) y the Securities and Exchange Commission (SEC). Los principales productos ofrecidos son, pantallas, OLEDs, LEDs y baterías. Altair Nanotechnologies es otra empresa líder en baterías de alto rendimiento fabricadas con nanopartículas de oxido de litio y titanio. Esta empresa esta valuada en 75 millones de dólares tomando solo el valor del mercado fechado el 23 de septiembre del 2010.

El estudio de nanomateriales es un fenómeno mundial, en la Tabla 1.1 se muestra inversión económica mundial en el desarrollo de la nanotecnología. Todos los indicadores anteriores son la motivación del presente trabajo. Siendo uno de nuestros objetivos principales ampliar el entendimiento de la dinámica luminiscente de nanocristales dopados con Tierras Raras, los cuales tienen un gran potencial en las áreas de sistemas de iluminación y marcación biológica y anticontrabando. En específico estudiaremos dos materiales anfitriones la  $ZrO_2$  y  $Y_2O_3$ , ambos dopados con erbio e iterbio.

**Tabla 1.1 Inversión mundial en la nanotecnología del 2003 [Booker and Boysen 2005]**

<b>País</b>	<b>Millones de Dólares</b>	<b>% provisto por el gobierno</b>
<b>Japón</b>	1,610	50
<b>USA</b>	1,524	51
<b>China</b>	480	58
<b>Corea del sur</b>	280	71
<b>Alemania</b>	218	54
<b>Australia</b>	193	48
<b>Inglaterra</b>	160	56

## El Problema

Las propiedades luminiscentes de los nanocristales dependen de varios factores físicos en los que destacan:

- Tipos de dopantes (Tipos de tierras raras).
- Concentración de dopantes (Concentración de tierras raras).
- Material anfitrión.
- Fase, tamaño y forma de nanocristal.

Las preguntas fundamentales de esta tesis son: ¿Es posible modelar las propiedades luminiscentes en función de estos parámetros? ¿Es posible predecir las propiedades luminiscentes experimentales en función de este(os) modelo(s) teórico(s)? Estas dos preguntas son elementales para el entendimiento de la física de los procesos luminiscentes en nanocristales.

## Objetivos

Con el fin de responder estas interrogantes, se plantearon los siguientes objetivos:

- Entender y reproducir la transferencia no radiativa responsable de la inhibición en el tiempo de vida en la emisión VIS y aplicar las ecuaciones de razón para iones de más de dos niveles de energía.
- Entender el comportamiento del tiempo de vida e intensidad como una función de la concentración.
- Establecer una estrategia para la optimización de materiales luminiscentes.
- Aplicar el modelo a diferentes redes como el  $ZrO_2$  e  $Y_2O_3$  y diferentes dopantes tales como el Yb y Er (Tierras raras).

## Tierras raras

Las tierras raras corresponden a los elementos del bloque "f" de la tabla periódica, y van del lantano al lutecio, además de escandio e itrio. Estos elementos tienen radios iónicos muy parecidos y muestran comportamientos químicos igualmente parecidos que hacen difícil su separación. El principal estado de oxidación suele ser +3. Aunque el nombre de "tierras raras" podría llevar a la conclusión de que se trata de elementos con escasa abundancia en la corteza terrestre, esto no es así. Algunos elementos, como el cerio, el itrio y el neodimio son más abundantes que el plomo, y el tulio (el más escaso de las tierras raras) es aún más abundante que el oro o el platino. El término "rara" surgió porque a principios del siglo XX, ante la dificultad de separar los elementos constituyentes de los minerales, éstos eran raramente utilizados para algo.

Una particularidad muy importante de las tierras raras, es que sus electrones de valencia (en la capa 4f) se ven poco o nada afectados por el medio ambiente, ya que están protegidos de campos externos por los electrones de las capas 5s2 5p6. Dos de las tierras raras mas usadas



como dopantes en materiales anfitriones para aplicaciones luminiscentes son el  $\text{Yb}^{3+}$  y el  $\text{Er}^{3+}$  [Vetrone, Boyer et al. 2003; Zako, Nagata et al. 2009].

Algunas de las propiedades del  $\text{Yb}^{3+}$  son: (1) Los iones de  $\text{Yb}^{3+}$  solo tienen dos niveles, el estado base  $^2\text{F}_{7/2}$  y un estado excitado  $^2\text{F}_{5/2}$  separados por una energía de  $10\,000\text{ cm}^{-1}$ . Lo que significa que no existe absorción del estado excitado debido al bombeo. (2) Debido al bajo corrimiento Stokes, la generación de calor en procesos de emisión láser es pequeña, lo que convierte a los iones de  $\text{Yb}^{3+}$  en dopantes adecuados para láseres de alta potencia. (3) El radio iónico es relativamente pequeño en comparación con los otros iones de tierras raras favoreciendo su incorporación en cristales como  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , permitiendo mayor concentración de dopante.

Por muchos años los materiales dopados con  $\text{Er}^{3+}$  han sido ampliamente estudiados para aplicaciones láseres alrededor de  $1.6\ \mu\text{m}$ . En específico la transición  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  se utiliza en los llamados eye-safe lasers para la medicina, telecomunicaciones, detección de luz, entre muchas otras aplicaciones. Una de las principales desventajas del  $\text{Er}^{3+}$  es que tiene una sección transversal de absorción que es pequeña cuando se bombea a  $970\text{ nm}$ . En contraste, los iones de  $\text{Yb}^{3+}$  poseen una fuerte sección transversal de absorción que se extiende desde  $900\text{ nm}$  hasta  $1100\text{ nm}$ . La combinación de  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  en cristales favorece los procesos de transferencia de energía y debido a que los iones de  $\text{Er}^{3+}$  tienen más de un estado excitado por lo que es posible generar luz visible con los tres colores primarios y el cercano infrarrojo simultáneamente.

## Materiales anfitriones

Un material anfitrión es un compuesto al cual se le dopa para modificar sus propiedades físicas y químicas. Los cristales de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  han sido repetidamente estudiados debido a sus múltiples aplicaciones [Kaminskii 1996; Sardar, Nash et al. 2007b; Hilderbrand, Shao et al. 2009; Martín-Rodríguez, Valiente et al. 2009]. Además, de sus propiedades físicas favorables, su síntesis en el régimen nanométrico es relativamente sencillo [Dornauf and Heber 1980; Li, Li et al. 2007; Cabello, Lillo et al. 2008; Li, Zhang et al. 2008]. Estos dos cristales son ampliamente utilizados debido a sus propiedades, destacando: (1) Ambos tienen un alto punto de fusión,

superior a los 2400 °C. (2) Tienen una alta resistencia química. (3) Son resistentes al agua. (4) Baja conductividad térmica. (6) Transparentes cuando se les ilumina con radiación infrarroja. (7) Baja energía fonónica. Estas propiedades convierten a estos dos cristales en materiales idóneos para su estudio y aplicación fotónica.

En materia condensada y desde un punto de vista experimental, los sistemas de interés pueden ser cristalinos o amorfos; sin embargo, los modelos fisicoquímicos de tipo teórico pueden ser desarrollados más fortuitamente, tanto desde un punto de vista microscópico como macroscópico en cristales de alta simetría. Un material anfitrión que ha sido dopado frecuentemente será referido como sistema Anfitrión. Al dopante también se le denomina ion activo, debido a que son iones los causantes de las propiedades luminiscentes del sistema anfitrión-dopante. El material anfitrión usualmente es inerte, es decir no produce luz, ni absorbe la energía de excitación.

Una vez que un ion ha alcanzado un cierto estado excitado debido al bombeo, su decaimiento a estados de menor energía ocurre a través de una serie de procesos competitivos, que incluyen las vías radiativas, decaimientos no radiativos y procesos de transferencia de energía entre un ion excitado (que suele denominarse donador de energía) y el conjunto de iones que lo rodea (actuando como aceptores), los que normalmente se encontrarán en el estado basal o algún estado excitado inferior.

En sistemas dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  en diversas matrices cristalinas, los procesos de transferencia de energía han sido el blanco de numerosos estudios. Un ejemplo de interés, lo constituyen los nanocristales de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , en los cuales los iones lantánidos pueden sustituir los sitios Zr e Y, respectivamente. En el caso de los nanocristales de  $\text{ZrO}_2$  tiene tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica. La obtención de alguna de estas fases depende básicamente del método de síntesis (cantidad de dopante, tiempo de calcinado, contenido de agua, etc.). Por otro lado los nanocristales de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  presentan una fase cúbica, única, por lo que se convierte en un sistema ideal para su estudio, sin las complicaciones asociadas con los cambios de fase cristalina.

En los últimos años, se ha producido una interesante reactivación del trabajo fisicoquímico de índole teórica en torno a modelos de los procesos de transferencia de energía. Trabajos de

diferentes autores, referidos a modelos de capas, procesos de varios cuerpos, etc. están ampliando el horizonte de estudio de estos fenómenos y, adicionalmente, han puntualizado las incorrecciones de los modelos comúnmente citados en los trabajos experimentales. En el presente trabajo se han propuesto modelos teóricos, que consideran adecuadamente tanto los aspectos microscópicos de la interacción entre dopantes, forma de nanocristal y fase cristalina, así como la emisión macroscópica de fluorescencia observable y su relación con los procesos microscópicos entre iones dopantes.

En la actualidad mucha de la investigación se ha dedicado al estudio y caracterización de materiales luminiscentes con el fin de aplicarlos a diferentes áreas tecnológicas. Sin embargo gran parte de estos trabajos se realizan casi en su totalidad de manera empírica, suponiendo transferencias de energía, tipos de interacción, efectos superficiales, efectos del tamaño entre muchos otros, con el fin de explicar el comportamiento luminiscente de los materiales de estudio. Estos resultados, en la mayoría de los casos explican satisfactoriamente el comportamiento general de forma cualitativa. En este tipo de investigaciones el costo económico es considerable ya que requiere del equipo, instalaciones adecuadas, materiales y largos procesos de síntesis para su realización. De aquí surge la necesidad de modelos teóricos que reduzcan el número de ensayos experimentales y permitan caracterizar, optimizar y predecir el comportamiento de futuras síntesis sin la necesidad de fabricarlas. En el siguiente capítulo estableceremos conceptos fundamentales para el entendimiento y modelación de los procesos luminiscentes por medio de las ecuaciones de razón.

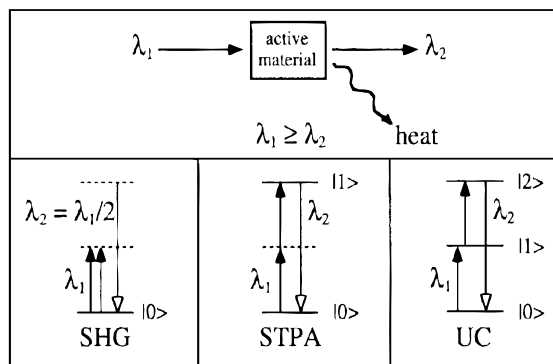
---

# CAPITULO 2

## Conversión ascendente en medios fotoluminiscentes

### Introducción

Los materiales luminiscentes juegan un papel importante en muchas áreas tecnológicas, por ejemplo en la fabricación de pantallas, amplificadores ópticos, lámparas y láseres de estado sólido, por mencionar algunos. En especial se busca elaborar materiales capaces de generar radiación de onda corta a partir de fuentes de bombeo con longitud larga, en el rango de 1000 a 1600 nm. La generación del segundo armónico (SHG) [Armstrong, Bloembergen et al. 1962], la absorción simultánea de dos fotones (Simultaneous two-photon absorption o STPA) [Barros, Capaz et al. 2006], y la conversión ascendente (Upconversion o UC) [Yang, Xu et al. 2004; Ivanova and Pellé 2009; Solís and et al. 2009], son tres métodos bien establecidos para realizar esta generación de radiación de onda corta; ver Figura 2.1. La SHG genera nuevas frecuencias a través de la primera hiperpolarizabilidad y requiere intensas fuentes de excitación coherente. STPA implica la excitación de un nivel energético de mayor energía que la longitud de bombeo, esto se logra a través de la existencia de una sección transversal de absorción no nula posicionada en la longitud de bombeo y densidades de energía localizadas elevadas, por lo regular se logra este fenómeno al focalizar el haz de bombeo. Por último, la conversión ascendente (UC) genera una longitud de onda menor que la longitud de bombeo, este proceso se da de forma secuencial y/o por pasos a través de la excitación sucesiva de niveles de energía metaestables reales del cromóforo. La conversión ascendente depende de la presencia de múltiples estados metaestables, lo cual le diferencia de los dos primeros métodos.



**Figura 2.1: Representación esquemática de tres procesos no lineales que convierten fotones de baja energía en fotones de alta energía: SHG generación del segundo armónico, STAP = absorción simultánea de dos fotones, UC = conversión ascendente**

En este capítulo nos enfocaremos al estudio de la conversión ascendente en nanocristales dopados con tierras raras por medio de ecuaciones de razón tanto macroscópicas como microscópicas. Las ecuaciones de razón macroscópicas han sido aplicadas ampliamente a múltiples materiales, sin embargo son insensibles al tamaño, fase cristalina y forma de cristal. Así, estas ecuaciones de razón son de gran utilidad para materiales de bulto, donde los efectos superficiales son despreciables en comparación con su volumen. Algunas de las ventajas de las ecuaciones macroscópicas son la sencillez con que se plantean y resuelven. Esto es debido principalmente a que las ecuaciones macroscópicas modelan la población promedio de cada nivel energético del conjunto de todos los iones activos. De tal manera, si cada ion en el sistema posee 5 niveles de energía, solo se tendrán 5 ecuaciones de población, una por cada nivel de energía, independientemente del número de iones en el sistema. Por otro lado, las ecuaciones de razón microscópicas son una ampliación de las ecuaciones macroscópicas. El concepto fundamental de las ecuaciones microscópicas es relacionar una ecuación diferencial a cada ion o molécula dentro del nanocristal, considerando la naturaleza discreta de este. No obstante al tomar en cuenta los aspectos discretos de la distribución de iones en el cristal, así como la fase cristalina, dimensiones finitas y discretas del sistema, los resultados compensan la desventaja de complejidad. Con el fin de entender las ecuaciones macroscópicas y microscopias definiremos algunos conceptos básicos.

## TIEMPO DE VIDA

El requerimiento mínimo para la generación de conversión ascendente de la luminiscencia para cualquier material es la presencia de por lo menos dos estados energéticos, sin contar el estado base. Para que la conversión ascendente sea efectiva, el estado inferior debe tener tiempos de vida suficientemente largos para que la probabilidad de emitir un fotón desde el estado inferior sea ligeramente menor a la probabilidad de transferir no radiativamente su energía al estado superior. Adicionalmente se requiere que la probabilidad de relajaciones noradiativas multifonónicas de ambos estados sean mucho menores que la probabilidad de transferencia. Esto último se logra si la mínima energía de vibración fonónica del medio anfitrión es pequeña, regularmente menor a 1/5 de la separación energética entre los dos niveles involucrados en el proceso de conversión hacia arriba. El tiempo de vida de un estado se puede cuantificar monitoreando el decaimiento de la intensidad  $I$  de la fluorescencia debida a la relajación radiativa de dicho estado. En el caso más sencillo se puede considerar que la curva de decaimiento de la intensidad en la fluorescencia tiene un comportamiento exponencial:

$$I(t) = I(0)e^{-k_{tot}t} \quad (2.1)$$

donde la tasa de decaimiento total es constante,  $k_{tot}$ . Esta razón es la suma de contribuciones radiativas (rad) y noradiativas (nr)

$$k_{tot} = k_{rad} + k_{nr} = (\tau_{obs})^{-1} \quad (2.2)$$

Entre los procesos noradiativos posibles, la relajación fonónica, hace la mayor contribución a  $k_{tot}$ . La mayoría de sistemas luminiscentes tienen un solo estado excitado emisor, típicamente el de menor energía. [Wenger, Bénard et al. 2002]. Esto se debe a que la relajación noradiativa tiende a ser muy rápida entre niveles energéticos superiores debido a que la mínima energía de vibración fonónica posee un valor considerable, y por consiguiente se requieren pocos fonones para pasar de un nivel energético al siguiente nivel inferior. Esta situación contrasta con las tierras raras en cristales, debido al alto blindaje de los electrones de la capa  $f$ , los iones

de tierras raras se caracterizan por una falta de sensibilidad a su entorno, en particular, presentan resistencia al acoplamiento electrón-fonón. Esta particularidad permite que más de un estado excitado sea capaz de emitir fotones y por ende la posibilidad de generar una conversión ascendente.

Experimentalmente no todas las curvas de decaimiento tienen un comportamiento exponencial, sin embargo es posible estimar su tiempo de decaimiento (llamado tiempo de vida efectivo) utilizando la siguiente relación [Lakowicz 2006],

$$\tau_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} I_{exp}(t) dt}{I_{exp}(0)} \quad (2.3)$$

Donde  $I_{exp}(t)$  es la curva de tiempo de vida experimental.

## Conversión ascendente, absorción y transferencia de energía.

Una amplia variedad de mecanismos de conversión ascendente se han propuesto y observado. La mayoría de estos implican una combinación de absorción y transferencia norradiativa (ET). La absorción puede venir en dos formas básicas. La absorción de estado base (Ground state absorption o GSA, Figura 2.2a) resulta en la promoción de un ion en su estado fundamental a un estado excitado. En tanto que la absorción de estado excitado (Excited-state absorption o ESA, Figura 2.2b) consiste en la absorción de un fotón por un ion que ya se encontraba excitado, y resulta en la promoción de este ion a un estado superior.

El mecanismo mas sencillo para generar conversión ascendente de la luminiscencia es por medio de GSA seguido de un ESA (ESA/ESA). La tasa de absorción  $R_{a,b}$  (iones/cm<sup>3</sup>s) de una muestra bombeada con una longitud de onda de  $\lambda_p$  esta dada por:

$$R_{a,b} = \frac{\lambda_p}{hc\pi w_p^2} P \sigma_a N_a \quad (2.4)$$

Donde  $P$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) es la potencia incidente de bombeo,  $\lambda_p$  es la longitud de onda,  $w_p$  es el radio de bombeo,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\sigma_a$  es la sección transversal de absorción (absorption cross section) del nivel  $a$  al  $b$  y  $N_a$  (iones/ $\text{cm}^3$ ) es la densidad de población del nivel  $a$ . En un sistema de tres niveles, la tasa constante de un proceso GSA entre niveles 0 y 1 esta definido como  $G = R_{0,1}/N_0$ , y para un proceso ESA entre niveles 1 y 2 está definido como  $E = R_{1,2}/N_1$ .

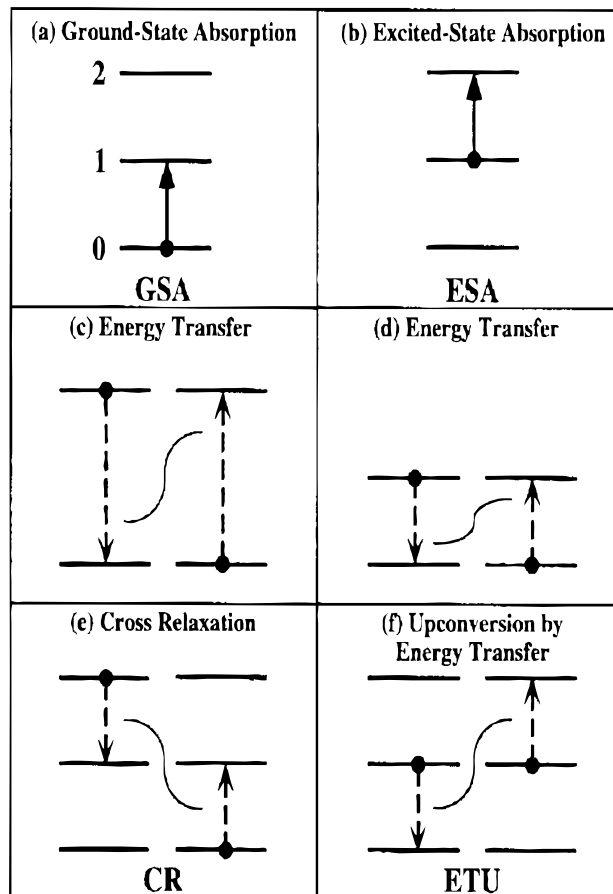


Figura 2.2: Bloques constitutivos del fenómeno de conversión ascendente.

Para el proceso de conversión ascendente por GSA/ESA,  $R_{GSA}$  ( $R_{0,1}$ ) y  $R_{ESA}$  ( $R_{1,2}$ ) deben ser diferentes de cero. En un esquema de tres niveles de energía como el mostrado en las Figura 2.2a) y b) para baja potencia, la población del nivel 1,  $N_1$  es proporcional a la tasa  $R_{0,1}$



$$N_1 \propto P\sigma_0 N_0 \quad (2.5)$$

De la misma forma, en la figura 2.2b,

$$N_2 \propto P\sigma_1 N_1 \quad (2.6)$$

Por lo tanto la conversión ascendente por GSA/ESA, considerando una potencia de bombeo baja, es:

$$N_2 \propto P^2\sigma_0\sigma_1 N_0 \quad (2.7)$$

Ahora bien, la transferencia de energía (ET) puede adoptar diversas formas. La ET entre iones se puede visualizar como un fenómeno de migración de energía (Figura 2.2c, d). La ET entre niveles diferentes se le denomina relajación cruzada (cross relaxation o CR). En la Figura 2.2e se muestra una relajación cruzada, donde el ion se encuentra excitado en el nivel metaestable 2 y transfiere su energía a un vecino que se encuentra en su estado fundamental promoviéndolo a su estado excitado 1. Un proceso inverso de la relajación cruzada puede ocurrir, en la que un vecino transfiere su energía de excitación a un ion vecino excitado que posteriormente es promovido a un estado superior. A este proceso se le conoce como conversión ascendente por transferencia de energía (Energy-transfer upconversion, o ETU) ver Figura 2.2f. Otra forma de generar conversión ascendente es por medio GSA / ETU, es decir primero el ion se excita debido al bombeo y posteriormente un ion vecino excitado le transfiere su energía promoviéndolo a un estado superior. La densidad de población de un nivel excitado que fue poblado vía una conversión ascendente por medio de ET se caracteriza por una dependencia cuadrática de densidades de poblaciones de niveles de energía inferiores, esta dependencia cuadrática se interpreta como la necesidad de dos fotones para generar una conversión ascendente, esto es aplicable solo para potencias de bombeo bajas, así  $N_2$  se puede escribir como

$$N_2 \propto P^2\sigma_0^2 N_0^2 \quad (2.8)$$

Cabe resaltar que ETU, como todos los procesos de ET, es un proceso de pares entre iones y por lo tanto tiene una fuerte dependencia con la concentración de iones. La dependencia de ET entre estos pares de iones depende del inverso a la sexta potencia (en el mejor de los casos) de la distancia de este par de iones. Esta dependencia interionica es una de las principales características que diferencia las ecuaciones microscópicas de las macroscópicas. En contraste, el fenómeno de conversión ascendente por GSA/ESA es dominante para bajas concentraciones de dopante donde la distancia interionica en promedio es mas grande. Para altas concentraciones de dopante la distancia interionica en promedio es más pequeña debido a que existen más iones en el material causando que las ET sean dominantes.

## Ecuaciones de razón macroscópicas

Una de las herramientas tradicionales para estudiar los procesos luminiscentes consiste en el empleo de ecuaciones de razón. En este tipo de métodos, se estudia la densidad de población de cada nivel energético involucrado. Para ser mas explícito, las ecuaciones de razón conforman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, que por lo regular son de carácter no lineal (ODEs). Existen dos formas clásicas de visualizar las ecuaciones de razón, en su forma estacionaria o de forma dinámica.

Las soluciones de las ecuaciones estacionarias son ampliamente utilizadas en la aérea de espectroscopia para estudiar el comportamiento de las poblaciones o intensidades de cada nivel energético. El término “estacionario” indica que de forma deliberada se considera que el cambio en las poblaciones en función del tiempo es cero. Experimentalmente, un sistema estacionario se alcanza cuando a nuestro material se le bombea con un haz continuo hasta que las densidades de población alcanzan un valor constante (estacionario) y por tanto su derivada en el tiempo es cero. Esta aproximación simplifica de maneja considerable la solución de las ODEs convirtiéndolo a un simple sistema de ecuaciones no lineales homogéneas, que en algunos casos puede resolver de forma algebraica. Esta supuesta ventaja limita su uso, es decir, imposibilita el estudio temporal de las densidades poblacionales.

Para estudiar las curvas de decaimiento es necesario estudiar la dinámica temporal de las poblaciones, lo cual se logra resolviendo las ODEs. La solución de las ecuaciones de razón macroscópicas considerando la evolución temporal nos ayuda para estudiar tanto la intensidad como las curvas de decaimiento. Dependiendo del experimento y de las necesidades de investigación se puede seleccionar las ecuaciones dependientes del tiempo o de las ecuaciones estacionarias.

## Ecuaciones de razón microscópicas

En la sección anterior hablamos las ecuaciones de razón macroscópicas, en estas, la dinámica luminiscente se explica gracias al estudio de la población de iones por unidad de volumen. Como explicamos anteriormente las ecuaciones de razón macroscópicas, son un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas no lineales donde el número de ecuaciones es igual al número de niveles energéticos de los iones (tierras raras,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.). Como es de esperar la fase cristalina, tamaño de nanocrystal, forma (de nanocrystal), tipo de interacción (dipolo-dipolo, dipolo-cuádruplo, cuádruplo- cuádruplo o de intercambio) están implícitas dentro de los parámetros de ajuste, imposibilitando diferenciar el efecto individual de cada uno de estos parámetros. En contraste, las ecuaciones de razón microscópicas están basadas en la propuesta de Dexter y Förster [Förster 1948; Dexter 1953]. Numerosos autores han continuado las investigaciones ampliándolo a múltiples materiales, orgánicos e inorgánicos [Inokuti and Hirayama 1965; O. Vásquez 1999; Özen and DiBartolo 2000; Voicescu, Vasilescu et al. 2000; de Sousa and Nunes 2002; J. Thor and J. Hellingwerf 2002; Caldiño, Jaque et al. 2008; Nakamura, Ogawa et al. 2009; Ferraro and Hadad 2010]. Sin embargo gran parte de estos trabajos carecen de sensibilidad. Es decir, la gran mayoría considera que los iones solo tienen dos estados energéticos (el estado base y un estado excitado) y además que estos están distribuidos uniformemente en el cristal olvidándose de la naturaleza discreta (en específico de la fase cristalina) de la distribución interionica dentro del cristal. Además, consideran un volumen infinito imposibilitando su uso para nanocristales (la dependencia del tamaño y forma no se

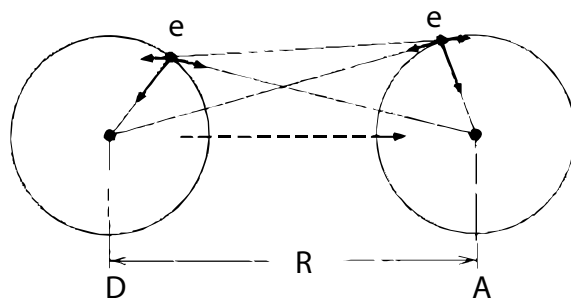
considera). Otros modelos si consideran la fase cristalina [Barbosa-García et al. 1997; L.A. Díaz-Torres, et al. 1998; Meza, O, et al 2006; Janne-Mieke, et al 2010] sin embargo consideran que los iones tiene un solo estado excitado. No obstante estas deficiencias, dichos modelos han sido utilizados para explicar fenómenos en sistemas con mas de dos estados excitados (por ejemplo, conversión ascendente y descenderte). Esta aplicación se realiza gracias a fuertes consideraciones, que por lo regular, no concuerdan con la realidad física de los procesos de transferencia de energía. En esta sección, definiremos las ecuaciones de razón microscópicas. La dependencia de la fase cristalina, tamaño, forma de nanocrystal serán consideradas. Además, en nuestro modelo consideraremos más de un estado excitado.

#### DEPENDENCIA DE LA TRASFERENCIA DE ENERGÍA CON LA DISTANCIA INTERIONICA

##### INTERACCIÓN DIPOLO-DIPOLO.

La teoría de Dexter de transferencia de energía [Dexter 1953] esta pensada para dos entes, ópticamente activos, que se sitúan a cierta distancia. Se considera que el ente excitado (Donante) que transfiere su energia a otro ente desexcitado (Aceptor). La proximidad entre estos centros les permite estar conectados por una interaccion electorostatica (ver Figura 2.3).

**En lo sucesivo, al donante se le denotara por D y al aceptor por A.**



**Figura 2.3 Interacción de Coulomb en un proceso de transferencia de energía resonante.**

Los mecanismos de transferencia de energía resonante se pueden clasificar en varios tipos basados en el carácter de las transiciones en D y A. Cuando ambas transiciones de D y A son de

carácter dipolar eléctrico (interacción dipolo-dipolo), la probabilidad por segundo de transferencia de energía resonante (Resonance energy transfer o RET) de D a A es igual a:

$$W(D_0^1 \rightarrow A_1^0) = \frac{C_{06}(D_0^1 \rightarrow A_1^0)}{R(D, A)^6} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_{06}(D_0^1 \rightarrow A_1^0)}{R(D, A)} \right)^6 \quad (2.9)$$

Donde  $C_{06}$ ,  $R_{06}$  y  $\tau_D$  son el microparámetro de interacción, la distancia de Förster y el tiempo de vida del donante en ausencia de una transferencia de energía (tiempo de vida de ion libre).  $R(D, A)$  es la distancia del donante al aceptor (Distancia interionica). La eficiencia de transferencia de energía resonante (Resonance energy transfer o RET) para un solo par donante-aceptor para una distancia  $R(D, A)$  es

$$E = \frac{R_{06}^6}{R_{06}^6 + R(D, A)^6} \quad (2.10)$$

por definición **cuando el ion donante se encuentra a la distancia de Förster del aceptor la transferencia de energía tiene un 50% de eficiencia.**

#### ECUACIONES DE RAZÓN MICROSCÓPICAS PARA UN PAR DE IONES DONANTE-ACEPTOR

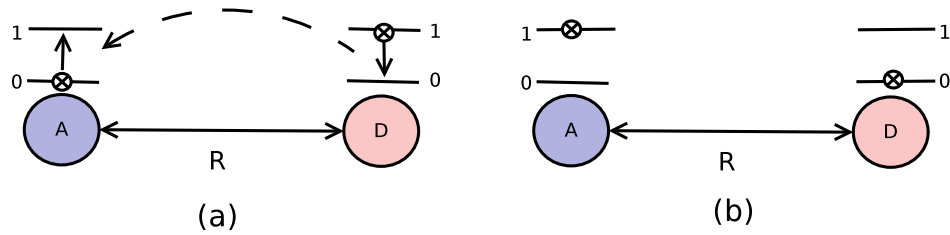
Las ecuaciones microscópicas para un par donante aceptor considerando que ambos iones solo tienen un estado excitado, se puede escribir de la siguiente manera (ver Figura 2.4)

$$\frac{dP_{D^1}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} P_{D^1}(t) - W(D_0^1 \rightarrow A_1^0) P_{D^1}(t) P_{A^0}(t) \quad (2.11)$$

$$\frac{dP_{D^0}(t)}{dt} = +\frac{1}{\tau_D} P_{D^1}(t) + W(D_0^1 \rightarrow A_1^0) P_{D^1}(t) P_{A^0}(t) \quad (2.12)$$

$$\frac{dP_{A^1}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_A} P_{A^1}(t) + W(D_0^1 \rightarrow A_1^0) P_{D^1}(t) P_{A^0}(t) \quad (2.13)$$

$$\frac{dP_{A^0}(t)}{dt} = +\frac{1}{\tau_A} P_{A^1}(t) - W(D_0^1 \rightarrow A_1^0) P_{D^1}(t) P_{A^0}(t) \quad (2.14)$$



**Figura 2.4:** (a) Esquema de dos iones de tipo D y A separados por una distancia R. El ion D se encuentra excitado y el ion A se encuentra en su estado base. (b) después de una transferencia de energía resonante  $W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)$ , el ion D pierde su energía pasando a su estado base y promoviendo al ion A a un estado excitado.

Donde  $P_{D^1}$ ,  $P_{A^1}$  son las probabilidades de que el ion donante y aceptor se encuentren excitados al tiempo  $t$ .  $P_{D^0}(t)$  y  $P_{A^0}(t)$  son las probabilidades de que donante y aceptor se encuentren en el estado base.  $\tau_D$  y  $\tau_A$  son los tiempos de vida de ion libre del donante y del aceptor, respectivamente. Debido a que ambos iones tiene dos niveles de energía la suma de probabilidades deben cumplir la siguiente relación

$$P_{D^0}(t) + P_{D^1}(t) = 1 \quad (2.15)$$

$$P_{A^0}(t) + P_{A^1}(t) = 1 \quad (2.16)$$

Estas relaciones son el análogo de la conservación de densidades poblacionales de las ecuaciones de razón macroscópicas. Además nos permiten eliminar dos ecuaciones diferenciales del sistema de ecuaciones de razón microscópicas.

Para un cristal dopado con cierta concentración de donantes y aceptores. Existe un número finito de iones donantes y aceptores interactuando entre sí, lo cual complica el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas.

## TRASFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE MÚLTIPLES DONANTES- ACEPTORES

Si consideramos un nanocrystal de tamaño finito, con cierto número de iones donantes y aceptores ( $N_D$  y  $N_A$  respectivamente) colocados en posiciones bien establecidas (posiciones discretas) las ecuaciones de razón microscópicas se pueden escribir como (ODEs):

$$\frac{dP_i(D^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} P_i(D^1) - \sum_{j=1}^{N_A} W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij} P_i(D^1) P_j(A^1) \quad (2.17)$$

$$\frac{dP_j(A^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_A} P_j(A^1) + \sum_{i=1}^{N_D} W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij} P_i(D^1) P_j(A^0) \quad (2.18)$$

Donde  $W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij}$  es la tasa de transferencia de energía del i-esimo donante al j-esimo aceptor.  $P_i(D^1)$ ,  $P_j(A^1)$  son las probabilidades de que el i-esimo ion donante y j-esimo ion aceptor se encuentren excitados al tiempo  $t$ .  $P_j(A^0)$  es la probabilidad de que el j-esimo ion aceptor se encuentre en el estado base. En este caso la ley de conservación de la probabilidad de cada ion se puede escribir como

$$P_i(D^0) + P_i(D^1) = 1 \quad (2.19)$$

$$P_j(A^0) + P_j(A^1) = 1 \quad (2.20)$$

Y por tanto

$$\sum_{i=1}^{N_D} (P_i(D^0) + P_i(D^1)) = N_D \quad (2.21)$$

$$\sum_{j=1}^{N_A} (P_j(A^0) + P_j(A^1)) = N_A \quad (2.22)$$

Con ayuda de un pulso láser de excitación, un monocromador y un osciloscopio es posible medir el promedio de probabilidades (o probabilidad macroscópica) de los donantes y aceptores que permanecen excitados una vez que el pulso de excitación desaparece. Este

experimento no es otra cosa que la medición de la fluorescencia después de un pulso de excitación sobre el sistema de iones donantes y aceptores. Matemáticamente la probabilidad macroscópica está dada por

$$\bar{P}(D^1) = \frac{1}{N_D} \sum_{i=1}^{N_D} P_i(D^1) \quad (2.23)$$

$$\bar{P}(A^1) = \frac{1}{N_A} \sum_{j=1}^{N_A} P_j(A^1) \quad (2.24)$$

Las probabilidades macroscópicas (con unidades adimensionales) son directamente proporcionales a las densidades poblacionales de las ecuaciones macroscópicas:

$$N(D^1) = N_{\text{nominal}}(D)P(D^1) \quad (2.25)$$

$$N(A^1) = N_{\text{nominal}}(A)P(A^1) \quad (2.26)$$

Donde  $N(D^1)$  y  $N(A^1)$  son las densidades poblacionales (iones/cm<sup>3</sup>) para los estados excitados de los iones donantes y aceptores, respectivamente.  $N_{\text{nominal}}(D)$  y  $N_{\text{nominal}}(A)$  son las densidades poblacionales (iones/cm<sup>3</sup>) correspondientes a la concentración nominal de donantes y aceptores dentro del sistema bajo estudio (nanocristal).

## Sistemas cristalinos

Como mencionamos anteriormente las ecuaciones de razón microscópicas, son un sistema de ecuaciones diferenciales que relacionan a cada ion dentro del material y son fuertemente dependientes de sus posiciones interionicas, por lo tanto es de gran importancia conocer las posiciones de los iones dentro de la estructura cristalina. Un sólido cristalino se construye a partir de la repetición en el espacio de una estructura elemental paralelepédica denominada celda unitaria. En función de los parámetros de red, es decir, de las longitudes de los lados o ejes del paralelepípedo elemental y de los ángulos que forman, se distinguen siete sistemas cristalinos, ver tabla 2.1.



Tabla 2.1: Sistemas cristalinos.

Sistema Cristalino	Ejes	Ángulos entre ejes
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal (o Romboédrica)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

## DISTANCIA INTERIONICA

Con el fin de construir las ecuaciones microscopias, es necesario calcular las distancias interionicas entre iones dentro del cristal. Consideremos el siguiente problema: ¿Cuál es la distancia interionica  $R_{DA}$  entre un ion donante en el origen y un aceptor con coordenada (1,1,1) un una celda de Bravais arbitraria? (Ver Figura 2.5)

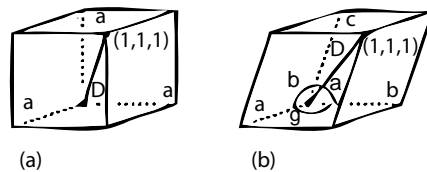


Figura 2.5: Interionica  $R_{DA}$  entre un ion donante en el origen y un aceptor con coordenada (1,1,1) un una celda de Bravais arbitraria

En un sistema de coordenadas cartesiano el problema es simplemente la distancia euclidiana. En la Figura 2.5a se muestra una celda cúbica donde la distancia interionica es igual a

$R_{DA} = \sqrt{3}$ . Para una celda triclinica dicho cálculo resulta más complicado. Un camino seria transformar las coordenadas triclinicas a coordenadas cartesianas o bien usar el tensor métrico. Desde mi punto de vista es más sencillo usar el tensor métrico.

#### TENSOR MÉTRICO

En matemáticas, en geometría de Riemann, el tensor métrico es un tensor de rango 2 que se utiliza para definir conceptos métricos como distancia, ángulo y volumen en un espacio localmente euclídeo. Una vez que se elige una base local, el tensor métrico aparece como una matriz,  $g$ . La notación  $g_{ij}$  se utiliza convencionalmente para los componentes del tensor métrico (es decir los elementos de la matriz). Así el tensor métrico  $g$  se expresa como [Hall 2004; Tilley 2006]:

$$g = \begin{bmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ca \cos \beta & cb \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

La distancia entre dos puntos ( $\mathbf{q}$  y  $\mathbf{p}$ ) esta dado por

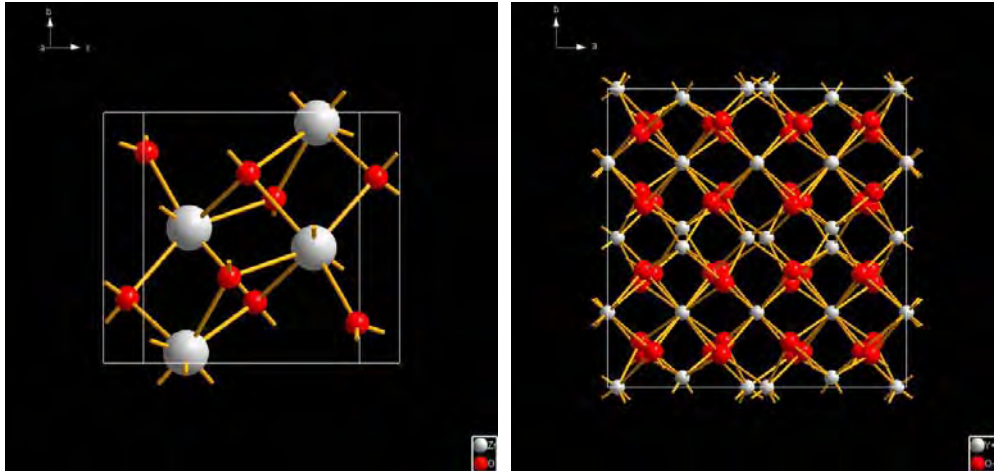
$$R_{DA}^2 = \sum_{i,j=1}^3 (q-p)_i g_{ij} (q-p)_j \quad (2.28)$$

Esta ecuación nos ayuda encontrar la distancia interionica en un cristal para cualquier tipo de celda de bravais.

## Efecto superficial del nanocristal en la distancia interionica

En un cristal las posiciones de los iones están bien definidas según sus parámetros de red, sin embargo los iones cercanos a la superficie sufren un desplazamiento difícil de predecir. En la naturaleza todos los sistemas físicos tienden a tener un estado de mínima energía. Las posiciones de los iones están colocadas de tal manera que el volumen, la energía del sistema es mínima. Es decir, un ion dentro de un cristal interactúa con sus iones vecinos (posicionados alrededor de el en un espacio tridimensional), dichas fuerzas lo obligan a ocupar un lugar específico. Un ion

cercano a la superficie no experimenta la misma magnitud de interacción con sus iones vecinos, este hecho provocara un desplazamiento de la posición del ion no descrito por los parámetros de red. Esta deformación de la superficie se puede modelar con modelos moleculares.

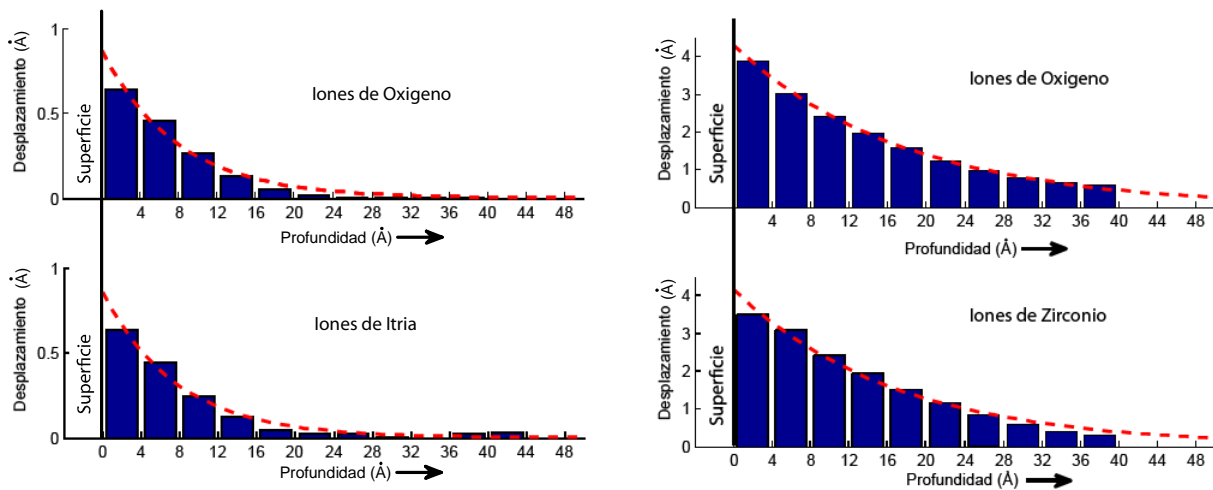


**Figura 2.6: Celdas unitarias para la  $ZrO_2$  (derecha) y  $Y_2O_3$  (izquierda)**

Los modelos moleculares describen normalmente átomos (núcleos y electrones en conjunto) como cargas puntuales con una masa asociada. Las interacciones entre los átomos vecinos son descritas por interacciones tipo oscilador armónico (resortes) que representan enlaces químicos y Fuerzas de van der Waals. Las interacciones electrostáticas son calculadas por la Ley de Coulomb. A los átomos se les asignan coordenadas en el espacio cartesiano o en Coordenadas internas, y también se les pueden asignar velocidades al realizar simulaciones dinámicas. Las velocidades atómicas están relacionadas a la temperatura del sistema, una cantidad macroscópica. La expresión matemática completa se conoce como una Función potencial y está relacionada a la energía interna del sistema ( $U$  - Entropía), una cantidad termodinámica igual a la suma de las energías potencial y cinética. Los métodos que minimizan la energía potencial, son conocidos como técnicas de disminución energética (como, steepest descent y Gradiente conjugado).

En la Figura 2.7 se muestra la optimización geométrica que minimiza la energía para el cristal  $Y_2O_3$ . El eje  $x$  representa la profundidad, es decir la distancia de la superficie al centro del

material. El eje y representa el promedio de desplazamientos de los iones de  $Y^{+3}$  y  $O^{-2}$  con respecto de su posición descrita por los parámetros de red. Se puede observar que los iones cercanos a la superficie sufren un desplazamiento mayor que los iones más profundos. En la Figura 2.7 se muestra el mismo cálculo para el  $ZrO_2$ . Los resultados muestran que los nanocristales de  $Y_2O_3$  sufren una deformación superficial menor que los nanocristales de  $ZrO_2$ . Esto se debe básicamente a que una estructura cúbica es mas estable ( $Y_2O_3$ ) que una estructura monoclinica ( $ZrO_2$ ). Además en ambos casos los iones de oxigeno se desplazan mas que los iones de zirconio e itrio. Como mencionamos anteriormente, la predicción de la superficie deformada es extremadamente complicada debido que hay que considerar la interacción de todos los iones que constituyen el material. Además que la magnitud de deformación depende de la temperatura. El caso mas sencillo es considerando el cero absoluto, caso mostrado en esta sección. Debido a esta complejidad, el efecto de deformación superficial no será considerado mas adelante.



**Figura 2.7: (Efecto superficial del  $ZrO_2$ ) Desplazamiento vs. Profundidad de los iones  $Zr^{+4}$  y  $O^{-2}$  con respecto de su posición descrita por los parámetros de red y (Efecto superficial del  $Y_2O_3$ ) Desplazamiento vs. Profundidad de los iones  $Y^{+3}$  y  $O^{-2}$  con respecto de su posición descrita por los parámetros de red.**

## Efecto de la forma y tamaño en la dinámica luminiscente de la emisión NIR y VIS en nanocristales.

Una de las características más importantes de los nanocristales es su dependencia de las propiedades luminiscentes al variar su tamaño y forma. Con el fin de ilustrar este fenómeno consideremos cuatro nanocristales con diferente forma: (a) Esfera de 8 nm, (b) Nanotubo de 3.4 x 3.4 x 21 nm<sup>3</sup>, (c) Una placa de 17 x 12 x 1 nm<sup>3</sup> y (d) una cáscara con radio de 16.6 nm a 17nm. Los tamaños fueron seleccionados de tal manera que todas tengan en mismo numero de sitios disponibles. La estructura cristalina seleccionada es la fase cúbica del BaZrO<sub>3</sub>. Para este ejemplo dopamos a los nanocristales con 0.5 % de donantes y diferentes concentraciones de aceptores 0.5 al 5%. Tanto los donantes como los aceptores reemplazan las pociones de Zr dentro de los nanocristales. Con el fin de estudiar tanto la emisión NIR como la VIS consideramos que los donantes tienen dos niveles energéticos, un estado base y un estado excitado en tanto que los aceptores tienen tres niveles energéticos un estado base y dos estados excitados. El diagrama de niveles de energía se muestra en la Figura 2.8. La emisión NIR para este sistema se forma cuando los donantes o aceptores se relajan radiativamente del nivel 1 al 0, mientras que la emisión VIS se produce cuando el aceptor se relaja del nivel 2 al 0. Las ecuaciones de razón microscópicas para este caso se pueden escribir como:

$$\frac{dP_i(D^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} P_i(D^1) - \sum_{j=1}^{N_A} W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij} P_i(D^1) P_j(A^1) \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_j(A^1)}{dt} = & -\frac{1}{\tau_A} P_j(A^1) + \sum_{i=1}^{N_D} W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij} P_i(D^1) P_j(A^0) \\ & - \sum_{i=1}^{N_D} W(D_0^1 \rightarrow A_2^1)_{ij} P_i(D^1) P_j(A^1) \end{aligned} \quad (2.30)$$

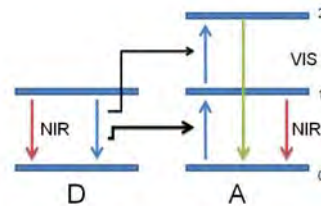
$$\frac{dP_j(A^2)}{dt} = -\frac{1}{\tau'_A} P_j(A^2) + \sum_{i=1}^{N_D} W(D_0^1 \rightarrow A_2^1)_{ij} P_i(D^1) P_j(A^1) \quad (2.31)$$

Donde  $P_i(D^1)$ ,  $P_j(A^1)$  y  $P_j(A^2)$  son la probabilidad de encontrar al donante excitado, al aceptores en nivel 1 y al aceptor en el nivel 2 al tiempo  $t$ , respectivamente. Adicionalmente, consideramos los siguientes parámetros,  $\tau_A = \tau_A' = \tau_D = 900 \mu s$  y un  $R_{06} = 0.6 \text{ nm}$ .

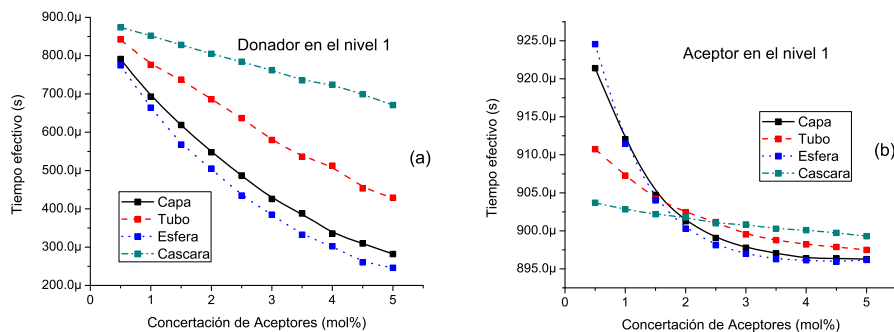
En la Figura 2.9 se muestra el tiempo efectivo e intensidad como función de la forma y concentración de aceptores. Se puede observar una clara dependencia al variar la forma y la concentración de dopante. Las variaciones en el tiempo de vida e intensidad para los cuatro casos estudiados son atribuidas a un cambio en la distribución de las posiciones interionicas. Los procesos de transferencia de energía son fuertemente dependientes de las distancias interionicas, para distancias cortas será mas probable una transferencia de energía del donante al aceptor, en contraste con distancias largas. Las formas que promueven un mayor acercamiento de iones son, esfera, placa, tubo y cascara, respectivamente. Lo anterior se confirma con la figura 2.9. En la figura 2.9a) se muestra el tiempo de vida efectivo de los donantes mostrando que la forma que presenta mayor tiempo efectivo es la cáscara, esto se debe básicamente a que esta forma aleja a los iones donantes de los iones aceptores. Por otro lado la esfera es la forma que mas reduce el tiempo efectivo debido a que acerca a los centros activos. El tiempo efectivo para los aceptores en el nivel 1 se muestra en la Figura 2.9(b). Las figuras que promueven un tiempo de vida mayor para bajas concentraciones son la placa y esfera. Estas mismas formas son las que presentan tiempos de vida pequeños para concentraciones altas. Es interesante notar que la cáscara es la forma que menos inhibición tiene. El tiempo efectivo para la emisión visible se muestra en la Figura 2.9(c). Para este caso las formas de Tubo, esfera y placa presentan casi el mismo comportamiento. La única forma que presenta un comportamiento diferente es la cáscara, donde para la misma contracción de dopante en general se tiene mayor tiempo de vida. Por ultimo, la intensidad de la emisión visible se muestra en la Figura 2.9(d). Al igual que los tiempos efectivos la intensidad pico depende fuertemente de la concentración de dopante y la forma de cristal. Las formas que presentan una mayor intensidad son la esfera y la placa, esto se debe a que un gran número de donantes le transfirieron su energía a los aceptores debido a la cercanía con estos. Mientras que

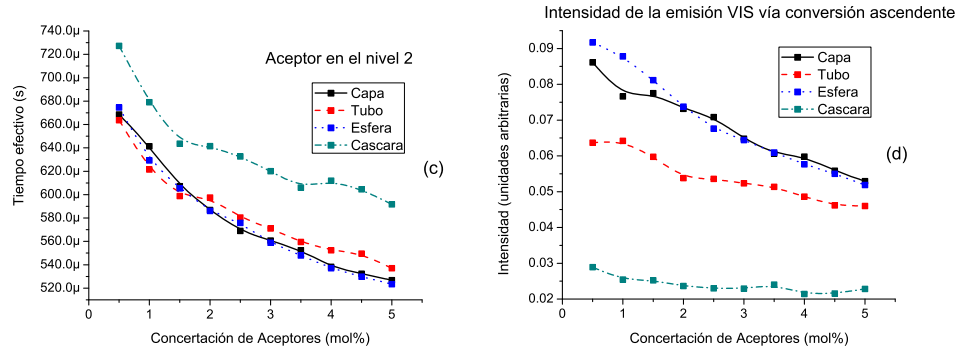
la forma que menos intensidad presenta es la cáscara, además de presentar menor inhibición con la concentración, esto se debe principalmente a que los iones donantes en promedio se encontraban mas alejados de los aceptores provocando una reducción de su transferencia de energía.

Todos estos resultados son de suma importancia pues muestran que las principales parámetros luminiscentes (tiempo de vida e intensidad) son fuertemente dependientes de la forma. Desde el punto de vista práctico consideremos que queremos fabricar una material un alta luminiscencia, nuestros resultados indican que tanto la esfera como la placa promueven intensidades altas. O por el contrario, si deseamos que nuestro material emita luz durante más tiempo (un tiempo de vida largo) la forma indicada es la cáscara. Por ultimo, el tubo presenta en menor medida tanto tiempos de vida largos como intensidades altas.



**Figura 2.8: Diagrama de niveles de energía para el estudio de la dependencia de los procesos luminiscentes con la forma y tamaño de nanocrystal.**





**Figura 2.9: Dependencia con la forma y concertación de dopante. (a) Tiempo efectivo de los donantes, (b-c) tiempos efectivos para los aceptores en los niveles 1 y 2. (d) Intensidad VIS**

## Modelo de Forster-Dexter.

Este modelo fue pionero en su aplicación al estudio de la fluorescencia de medios laser cristalinos, y aun es ampliamente utilizado dada su simplicidad. Este modelo es una simple aproximación de un sistema de iones de dos niveles de energía que no considera la estructura discreta de la matriz receptora de los iones donantes y aceptores. Además considera que todos los procesos de migración y transferencias de energía hacia atrás son despreciables (figura ). En este caso, el cambio de probabilidad del  $i$ -esimo donante y el  $j$ -esimo aceptor se puede escribir como (ver ecuación 2.17):

$$\frac{dP_i(D^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} P_i(D^1) - \sum_{j=1}^{N_A} W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij} P_i(D^1) P_j(A^0) \quad (2.32)$$

$$\frac{dP_j(A^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_A} P_j(A^1) + \sum_{i=1}^{N_D} W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij} P_i(D^1) P_j(A^0) \quad (2.33)$$

Con el fin de resolver la ecuación 2.32 y 2.33, el método de Forster-Dexter considera que las concentraciones de iones dopantes son bajas, de suerte que la emisión promedio de los donantes se pueda aproximar mediante la emisión de un solo ion donante sujeto a la presencia de los aceptores, además la concentración de aceptores debe ser mucho mayor de la de donantes. Es decir, se considera un ion donante promedio sujeto a una distribución promedio



de aceptores. Por lo tanto en el modelo de Forster-Dexter considera el siguiente sistema de ecuaciones.

$$\frac{dP_i(D^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} P_i(D^1) - \sum_{j=1}^{N_A} W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij} P_i(D^1) \quad (2.34)$$

$$\frac{dP_j(A^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_A} P_j(A^1) + \sum_{i=1}^{N_D} W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij} P_i(D^1) \quad (2.35)$$

Con  $P_j(A^0) \approx 1$  para cualquier tiempo

El sistema propuesto por Forster-Dexter tienen fuertes implicaciones: (1) inicialmente todos o la gran mayoría de los aceptores se encuentran desexcitados. (2) la probabilidad de encontrar al aceptor excitado en cualquier tiempo es muy pequeña debido que para cualquier tiempo se tiene que satisfacer la siguiente condición

$$P_j(A^0) + P_j(A^1) = 1$$

Esta es una de las razones por la cual la teoría Forster-Dexter se enfoca en la dinámica luminiscente de los donantes. La solución para el i-esimo donante:

$$P_i(D^1, t) = P(D^1, 0) \exp(-t/\tau_D) \prod_{j=1}^{N_A} \exp(-W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)_{ij} t) \quad (2.36)$$

Con el fin de encontrar la probabilidad macroscópica se considera que la densidad de iones A alrededor del ion D es una función de probabilidad uniforme de variable continua alrededor de una esfera con radio infinito. Entonces la probabilidad macroscópica según el modelo de Forster-Dexter se obtiene mediante:

$$\bar{P}(D^1, t) = P(D^1, 0) \exp(-t/\tau_D) \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N_A \rightarrow \infty \\ R_{DA} \rightarrow \infty}} \left[ \int_0^{R_{DA}} \left( \frac{4\pi R_{DA}^2}{V} \right) \exp(-W(D_0^1 \rightarrow A_1^0) t) dr \right]^{N_A} \quad (2.37)$$

Integrando encontramos (**Modelo de Forster-Dexter**):

$$\bar{P}(D^1, t) = P(D^1, 0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \exp\left[-\frac{4N_A \pi R_{06}^3}{3V} \sqrt{\pi} \left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{1/3}\right] \quad (2.38)$$

Donde V es un volumen finito que contiene a los  $N_A$  iones aceptores.  $\tau_D$  es el tiempo de vida de ion libre del Donante y  $R_{06}$  es la distancia de Forster. Podemos resumir las siguientes desventajas del modelo de Forster-Dexter. (1) Solo podemos considerar **una interacción a la vez**. Es decir, no podemos considerar una situación en la cual dos o más mecanismos de interacción se presenten simultáneamente. (2) No es posible realizar un estudio de la dependencia de la transferencia con respecto a la naturaleza del medio que sustenta a los iones activos, puesto que el modelo **no considera la naturaleza discreta**. (3) Dado que el modelo considera que los procesos de migración y transferencia de energía hacia atrás son despreciables, entonces la restricción de **bajas concentraciones de dopantes es sumamente importante para la validez del modelo**. (4) El modelo solo es capaz de estudiar la dinámica luminiscente de los donantes en un único estado excitado, **imposibilitando el estudio de la dinámica de los aceptores**. (5) debido a que el modelo considera que los iones donantes y aceptores solo tienen dos niveles de energía **no es posible el estudio de fenómenos como conversión ascendente y descendente** simultáneamente.

La necesidad de aproximar la ecuación 2.36 a la 2.38 seguramente fue debida a limitantes tecnológicas (el modelo fue propuesto a principios de los 50s). Es decir, resolviendo directamente las ecuaciones 2.36 para todos los donantes encontraríamos la probabilidad macroscópica considerando la naturaleza discreta de medio cristalino. La probabilidad macroscópica de los donantes utilizando la ecuación 2.31 se obtiene mediante la siguiente relación

$$\bar{P}(D^1, t) = \frac{1}{N_D} \sum_{i=1}^{N_D} P_i(D^1, t) \quad (2.39)$$

O bien, este problema tan trivial (iones con dos niveles de energía) se podría resolver mediante la solución de las ODEs.

## Otros Modelos

Inokuti e Hirayama [Inokuti, M Hirayama, F; 1965] extendieron el tratamiento de Forster para considerar la interacción de intercambio. Al igual que el modelo de Forster el modelo de Inokuti e Hirayama no puede considerar más de una interacción a la vez. Esto es, la transferencia de energía entre pared de dopantes solo puede generarse mediante un solo tipo de interacción, multipolar (Forster) o de intercambio (Inokuti e Hirayama). Es más, cuando se trata de una interacción multipolar en el modelo de Forster-Dexter solo puede considerarse un solo término de la expansión. En este caso el modelo considera un solo parámetro libre definido como  $R_0^S$  donde  $S$  puede tomar  $S=6, 8$  y  $10$ .

Rotman y Hatman (RH) desarrollaron otra expresión al modelo de Forster-Dexter en un intento de considerar la naturaleza no uniforme de la distribución de aceptores [S. R. Rorman. F.X. Hartman, 1990]. El modelo de Rotman-Hatman ha sido empleado en relativo éxito, pero adolece del hecho de no poder justificar consistentemente la distribución de aceptores que permite aproximar los resultados experimentales, aun y cuando se trate del mismo tipo de iones y materiales. Adicionalmente, cabe señalar tampoco que en el modelo de Rotman-Hatman es posible considerar más de una interacción a la vez; esto es, no es posible considerar mezcla de interacciones.

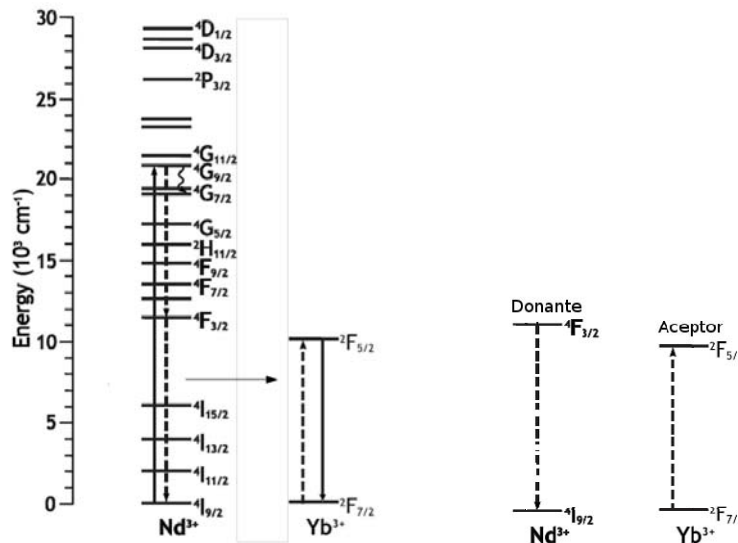
El modelo desarrollado por Golubov-Konobeev [Golubov, S. I and Konobeev, Yu V. ; 1971], a diferencia del modelo de Forster-Dexter, considera en forma parcial el aspecto discreto de la red cristalina. Cabe hacer notar que este modelo fue desarrollado para estructura cúbica simple. Por otro lado, la restricción de concentraciones muy bajas de donantes se mantiene. El modelo de Golubov-Konobeev presume que la concentración de donantes es suficientemente baja como para que la emisión del sistema de donantes sea considerada como la emisión de un

único donante que interactúa con todos los sitios que puede ser ocupado por un aceptor dentro de la red cristalina. El efecto de la concentración de aceptores se hace patente como la constante de peso de la función de transferencia  $W$  del donante  $D$  (único) hacia el  $k$ -ésimo sitio que puede ser ocupado por un aceptor  $A$  con una probabilidad  $p$ . El factor de peso correspondiente se toma como la probabilidad  $p$ , de que el sitio este ocupado por un aceptor. Se considera que esta probabilidad es igual a la concentración de aceptores.

Con el fin de considerar diferentes fases cristalinas (monoclínica, tetragonal, ortorrómbica, etc.) y concentraciones altas de iones donantes, numerosos autores (Janne-Mieke, L.A. Díaz-Torres, O. Barbosa-García) han optado por resolver directamente la ecuación 2.36. Esta alternativa o resolución del problema original sin considerar ninguna aproximación, en la actualidad es relativamente sencillo (computacionalmente) para el caso de iones con solo un estado excitado. Sin embargo la ecuación 2.36 y todas sus aproximaciones (Forster, Inokuti e Hirayama, Rotman-Hatman, Golubov-Konobeev, etc.) no son capaces de estudiar satisfactoriamente procesos de conversión ascendente y descendente. Ya que estos procesos requieren la existencia de más de un estado excitado, sin embargo estos modelos han sido aplicados para estudiar procesos de conversión ascendente y descendente. El estudio de sistemas de más de dos estados energéticos mediante modelos que solo tiene un estado excitado, se logra acabo mediante numerosas suposiciones que por lo regular no concuerda con la realidad física de los materiales luminiscentes. En esta tesis solucionamos las ecuaciones microscópicas de sistemas de iones con más de un estado excitado.

Con el fin de comparar el modelo de Forster-Dexter con otros modelos de transferencia de energía con una distribución discreta de las posiciones de iones dopantes, analizaremos el caso propuesto por Janne [Janne-Mieke Meijer, 2010]. En este trabajo, se estudio la dinámica luminiscente de la conversión descendente en celdas solares de  $YF_3:Nd^{3+},Yb^{3+}$  (ver figura 2.10). Se sintetizaron cinco muestras con una concentración fija de  $Nd^{3+}$  (0.5 mol %) y cinco concentraciones de  $Yb^{3+}$  (0, 2, 3, 5 y 10 mol%). Dichas muestras presentaron una fase cristalina ortorrómbica con  $a=6.353 \text{ \AA}$ ,  $b=6.850 \text{ \AA}$ , y  $c=4.393 \text{ \AA}$ . Las muestras se excitaron con un laser a

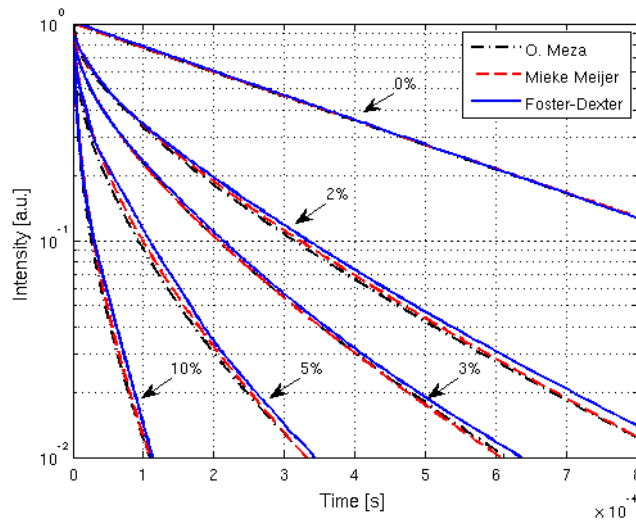
456 nm y se monitorea la emisión en 866 nm correspondiente al nivel  ${}^4F_{3/2}$  del  $\text{Nd}^{3+}$  y la emisión en 986 nm correspondiente a la emisión de los iones de  $\text{Yb}^{3+}$  (Ver figura 2.10). Una vez que los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  se encuentran en el nivel  ${}^4G_{9/2}$ , estos se relajan hasta el nivel  ${}^4F_{3/2}$ . Una vez que los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  se encuentran en el nivel  ${}^4F_{3/2}$  se considera que estos actúan como donantes y los iones  $\text{Yb}^{3+}$  como aceptores. Es decir, se considera un sistema de iones con dos estados energéticos (estado base y excitado). Además solo se considera la transferencia de energía directa de los iones de Nd hacia los iones de Yb,  $W(D_0^1 \rightarrow A_1^0)$ . En el caso del  $\text{YF}_3$  los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  reemplazan a los iones de  $\text{Y}^{3+}$ . Janne colocó de manera aleatoria a los iones dopantes y aceptores en sus posibles sitios cristalinos dentro de un cubo con  $5^3$  celdas unitarias y posteriormente evaluó la ecuación 2.36 y 2.39 para 10 000 configuraciones. Adicionalmente considero las siguientes tasas de relajación radiativas  $1/\tau(D_0^1)=2564 \text{ s}^{-1}$  y  $1/\tau(A_1^0)=559.3 \text{ s}^{-1}$  correspondientes a las transiciones  $\text{Yb}({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2})$  y  $\text{Nd}({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2})$ , respectivamente.



**Figura 2.10. Dinámica de la conversión descendente para  $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ . [Janne-Mieke Meijer, 2010]. (izquierda) Diagrama completo de niveles de energía y (derecha) simplificación del problema**

Con el fin de comparar los resultados de Janne-Mieke Meijer, simulamos sus resultados utilizando el modelo de Forster-Dexter (ecuación 2.38) y adicionalmente utilizando nuestro software. En las tres simulaciones el único valor desconocido es el microparámetro de

interacción  $C_{06}$  el cual fue encontrando comparando las simulaciones con las curvas de decaimiento experimental ( Jane encontró que este es igual a  $C_{06} = 7.07 \times 10^8 \text{ A}^6 \text{ s}^{-1}$ ). Los resultados de las tres simulaciones se muestran en la figura 2.12, es importante señalar que las curvas correspondientes a las simulaciones de Janne fueron obtenidas digitalizando las graficas de su publicación [Janne-Mieke Meijer, 2010]. Se puede observar la gran concordancia de las tres simulaciones, la simulación que presenta mayor diferencia corresponde a la aproximación de Forster-Dexter, la cual es atribuida al conjunto de consideraciones propuestas para dicho modelo. Con respecto a nuestras simulaciones y las de Janne-Mieke Meijer podemos observar que son prácticamente idénticas. Estas pequeñas diferencias pueden ser atribuidas principalmente al método de digitalización de las curvas de Janne-Mieke Meijer. Es de resaltar, la gran proximidad del ajuste con el modelo de Forster-Dexter. La gran facilidad de simularlo, es una de las principales razones por la cual es tan popular para sistemas de iones con “dos” niveles de energía.



**Figura 2.12.** Simulación de la dinámica luminiscente de  $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  para cinco muestras con una concentración fija de  $\text{Nd}^{3+}$  (0.5 mol %) y cinco concentraciones de  $\text{Yb}^{3+}$  (0, 2, 3, 5 y 10 mol%). Se muestran tres simulaciones (1) La línea negra; Nuestro algoritmo (2) Línea roja; Simulación de Janne Mieke-Meijer y (3) Aproximación de Forster-Dexter.

En la figura 2.13 se muestran las simulaciones de Janne Mieke-Meijer y las curvas de decaimiento experimental. Jane encontró por comparación que el microparametro de

interacción es igual a  $C_{06} = 7.07 \times 10^8 \text{ A}^6 \text{ s}^{-1}$ , con este valor encontró excelentes ajustes. La pregunta es: ¿El ajuste de Janne Mieke-Meijer **es en verdad el mejor**? Para responder esta pregunta tenemos que definir el concepto de “mejor ajuste”.

Consideraremos que el mejor ajuste se encuentra cuando la diferencia al cuadrado de las simulaciones y resultados experimentales en el tiempo, para todas las concentraciones se aproxime a cero. Matemáticamente esto se expresa como

$$f(C_{06}) = \sum_{\substack{t=t_1, \dots, t_f \\ NA=0,2,3,5,10}} (\log(\bar{P}_{\text{modelo}}) - \log(\bar{P}_{\text{exp}}))^2 \approx 0 \quad (2.40)$$

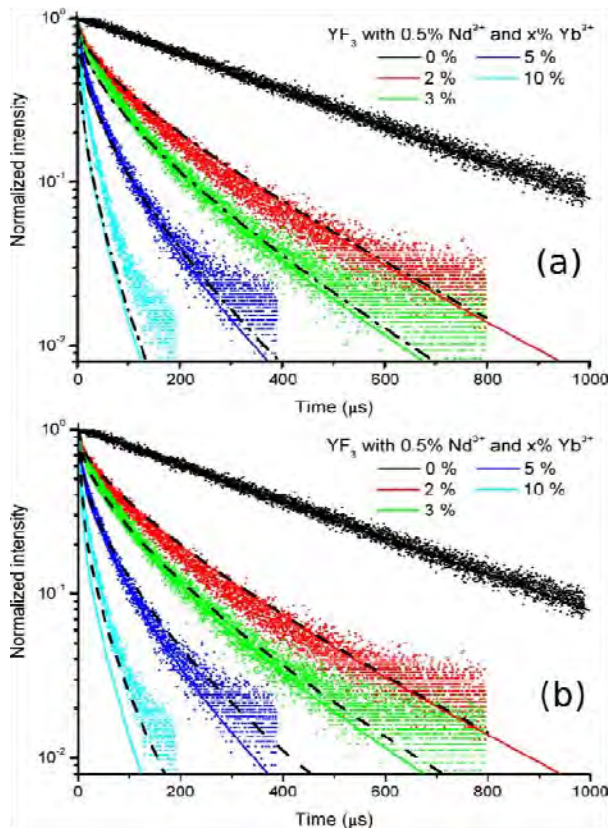


Figura 2.13. Curvas de decaimiento experimental de los donantes (línea sólida) y Ajustes de Jane. (Figura 2.13a) las líneas punteadas corresponden a la optimización del modelo de Forster-Dexter. (Figura 2.13b) las líneas punteadas corresponden a la optimización de nuestro modelo microscópico.

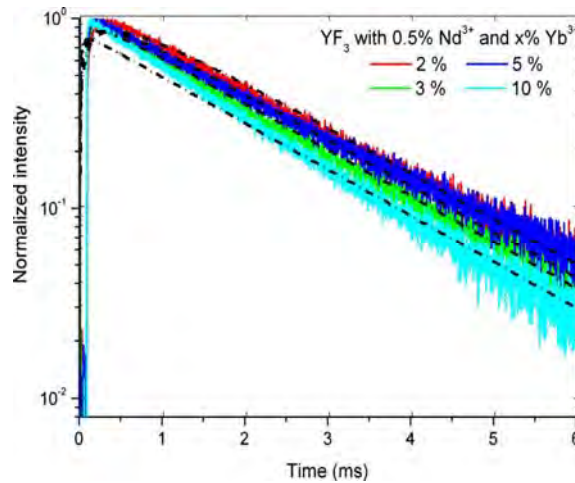
Con el fin de encontrar un mejor ajuste evaluamos la ecuación 2.38 por medio de algoritmos genéticos [Audet and J. E. Dennis 2002; Lewis and Torczon 2002] optimizamos los dos modelos:

Forster-Dexter y nuestras ecuaciones microscópicas. Las optimizaciones de las curvas de decaimiento se muestran en la figura 2.13 con líneas negras punteadas y el parámetro de ajuste se reporta en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2: Resultados de la optimización para los resultados de Janne Mieke-Meijer**

Modelo	$C_{06} (1 \times 10^8)$	$f(C_{06})$
Forster-Dexter	6.07	0.0951
O. Meza (optimo)	5.73	0.0445
Janne Mieke-Meijer	7.07	0.7174

Nuestros resultados muestran que los justes de Janne en realidad no corresponden a los mejores, por otro lado el modelo microscópico optimizado por nosotros es el que mejor simula los decaimientos experimentales, en comparación con la optimización del modelo de Forster-Dexter y los propuestos por Janne. De nuevo es importante resaltar la gran proximidad del modo de Forster-Dexter con el modelo microscópico (con una diferencia del 6%).



**Figura 2.14. Curvas de decaimiento experimental de los aceptores (línea sólida), las líneas punteadas corresponden a la optimización de nuestro modelo microscópico. En el modelo de Forster-Dexter no es posible estudiar la dinámica luminiscente de los aceptores.**



Adicionalmente, **nuestro modelo simula el comportamiento de los aceptores** (iones de  $\text{Yb}^{3+}$ ), **a diferencia del modelo de Forster-Dexter y el modelo de propuesto por Janne Mieke-Meijer.**

En la figura 2.14 se observa las curvas de decaimiento correspondiente a la emisión de los iones de  $\text{Yb}^{3+}$ , se puede observar una gran concordancia entre nuestro modelo y las curvas experimentales.

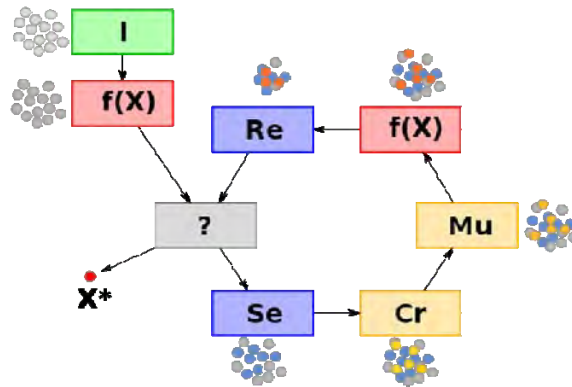
En resumen, el modelo de Forster-Dexter es una aproximación de la dinámica luminiscente de los “donantes” para el caso de  $N_A \gg N_D$ . El modelo de Janne Mieke-Meijer corresponde a la solución exacta de la dinámica luminiscente de los “donantes” considerando la estructura cristalina. Sin embargo ambos modelos no explican la dinámica luminiscente de los aceptores y la existencia de más de un estado excitado a diferencia de nuestro modelo.

#### FUNCIONAMIENTO DE UN ALGORITMO GENÉTICO BÁSICO

Un algoritmo genético puede presentar diversas variaciones, dependiendo de cómo se aplican los operadores genéticos (cruzamiento, mutación), de cómo se realiza la selección y de cómo se decide el reemplazo de los individuos para formar la nueva población. En general, el pseudocódigo consiste de los siguientes pasos (ver figura 2.15):

**Inicialización:** Se genera aleatoriamente la población inicial, que está constituida por un conjunto de cromosomas los cuales representan las posibles soluciones del problema. En caso de no hacerlo aleatoriamente, es importante garantizar que dentro de la población inicial, se tenga la diversidad estructural de estas soluciones para tener una representación de la mayor parte de la población posible o al menos evitar la convergencia prematura.

**Evaluación:** A cada uno de los cromosomas de esta población se aplicará la función de aptitud para saber qué tan “buena” es la solución que se está codificando (ecuación 2.40).



**2.15. Algoritmo genético i:** inicialización,  $f(X)$ : evaluación ? : condición de término, Se: Selección, Cr: cruzamiento, Mu: mutación, Re: reemplazo,  $X^*$ : mejor solución.

**Condición de término** El AG se deberá detener cuando se alcance la solución óptima, pero ésta generalmente se desconoce, por lo que se deben utilizar otros criterios de detención. Normalmente se usan dos criterios: correr el AG un número máximo de iteraciones (generaciones) o detenerlo cuando no haya cambios en la población. Mientras no se cumpla la condición de término se hace lo siguiente:

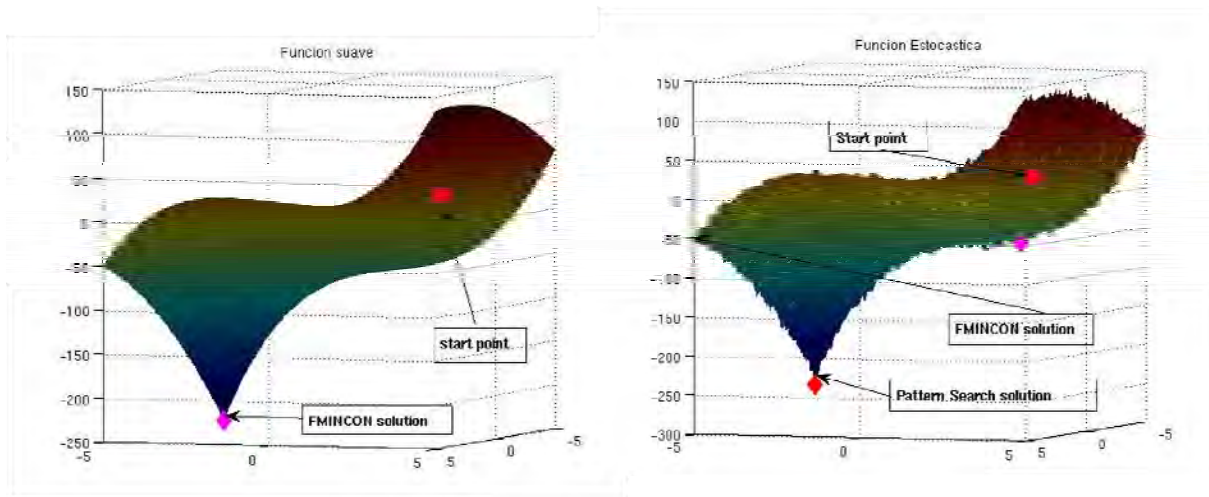
**Selección** Después de saber la aptitud de cada cromosoma se procede a elegir los cromosomas que serán cruzados en la siguiente generación. Los cromosomas con mejor aptitud tienen mayor probabilidad de ser seleccionados.

**Sobrecruzamiento** El cruzamiento es el principal operador genético, representa la reproducción sexual, opera sobre dos cromosomas a la vez para generar dos descendientes donde se combinan las características de ambos cromosomas padres.

**Mutación** modifica al azar parte del cromosoma de los individuos, y permite alcanzar zonas del espacio de búsqueda que no estaban cubiertas por los individuos de la población actual.

**Reemplazo** una vez aplicados los operadores genéticos, se seleccionan los mejores individuos para conformar la población de la generación siguiente

Una de las principales ventajas de los algoritmos genéticos es cuando se desea optimizar una superficie de respuesta con varios mínimos locales o superficies estocásticas los resultados son mas favorables que cuando se utilizan métodos tradicionales de optimización. En la figura 2.16 (Izquierda) optimizo una superficie suave utilizando el algoritmo FMINCON, en este caso el resultado converge rápidamente. En el caso de funciones estocásticas o funciones con múltiples mínimos locales la optimización por medio de FMINCON es fuertemente dependiente del valor inicial. En la figura 2.16 (derecha) se muestra la optimización de una superficie estocástica utilizando el algoritmo FMINCON y Patternsearch, se observa la incapacidad del algoritmo FMINCON de encontrar el mínimo en contraste del Patternsearch.



**2.16. (izquierda) Optimización de una función suave con un solo mínimo usando FMINCON de matlab. (Derecha) Optimización de una función estocástica utilizando algoritmos genéticos y FMINCON de matlab.**

---

# CAPITULO 3

## Ecuaciones de razón estacionarias para nanocristales de $Y_2O_3$ y $ZrO_2$ dopados con $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$ .

### Introducción

Recientemente ha existido un creciente interés en la investigación de materiales nanocristalinos de banda prohibida ancha (wide band gap), tanto en investigación básica como aplicada, esto es debido a sus potenciales aplicaciones como materiales para conversión ascendente (upconversion materials). El sistema de  $Er^{3+}$ - $Yb^{3+}$  utilizado como dopante en fósforos de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  presentan propiedades físicas favorables, por ejemplo una banda prohibida entre 4.5 y 7 eV y la facilidad de síntesis en regímenes nanométricos. Además de estas ventajas, variando la concertación de dopante es posible modificar sus propiedades luminiscentes. Como resultado, es posible controlar la emisión de las bandas roja y verde en función de la concertación de dopante. Como mencionamos en el capítulo anterior, el análisis de las propiedades luminiscentes puede ser realizado por medio de las ecuaciones de razón microscópicas o macroscópicas. Recordando que las ecuaciones de razón microscópicas consideran la fase cristalina, mientras las macroscópicas no diferencian un cambio en la estructura cristalina. En este capítulo estudiaremos las ecuaciones de razón macroscópicas (por simplicidad y como primera aproximación), derivaremos un modelo sencillo que nos permita la predicción de la coordenada de color en función de la concertación de dopante. Adicionalmente nuestro modelo nos permitirá cuantificar los mecanismos de conversión ascendente cuando los nanofosforos se excitan a 970 nm.

## Síntesis

Los nanocristales de  $ZrO_2 :Yb^{3+}, Er^{3+}$  fueron preparados usando el método de Sol-gel, una amplia explicación de este método de síntesis se encuentra reportada en [Brinker and Scherer 1990; Lopez-Luke, De la Rosa et al. 2007; Solís 2010]. Todos los reactivos fueron proporcionados por Sigma-Aldrich Corporation. Las nanopartículas fueron obtenidas mezclando propóxido de Zirconio en una solución de etanol con una razón molar de 1:40. El nitrato de Erblio, cloruro de iterbio, ácido nítrico y clorhídrico fueron agitados vigorosamente a temperatura ambiente. La solución se mezcló durante 20 min., posteriormente fueron tratadas a  $70^\circ C$  durante 16 h y luego se molieron en un mortero de ágata para obtener polvos finos. Además, las muestras fueron secadas a  $300^\circ C$  por dos horas, deshidratadas a  $500^\circ C$  por dos horas y calcinadas a  $1000^\circ C$  durante 5 horas aplicando incrementos de temperatura de  $5^\circ C/min$ . Usando esta técnica se sintetizaron nueve muestras de  $ZrO_2 :Yb^{3+}, Er^{3+}$  con las siguientes concentraciones (mol %) : (a) Yb (4%), Er (1%), (b) Yb (3%), Er (1%), (c) Yb (2%), Er (1%), (d) Yb (2%), Er (0.5%), (e) Yb (2%), Er (0.2%), (f) Yb (2%), Er (1%), (g) Yb (1%), Er (1%), (h) Yb (10%), Er (1%) y (i) Yb (10%), Er (0.1%).

En lo que respecta a las muestras de  $Y_2O_3 :Yb^{3+}, Er^{3+}$ , la información experimental fue obtenida de [Liu, Dong et al. 2008] es decir las muestras no fueron sinterizadas en el CIO (se escanearon los espectros de emisión), pero nos permiten aplicar nuestro modelo a materiales fabricados por otros. En ese sentido nos permiten comprobar el alcance de nuestros modelos de ecuaciones de razón. Las muestras fueron sintetizadas usando el método de Sol-Gel con las siguientes concentraciones de dopantes (a) Er (1%), (b) Er (3%), (c) Er (6%), (d) Yb (1%), Er (1%), (e) Yb (2%), Er (1%), y (f) Yb (5%), Er (1%).

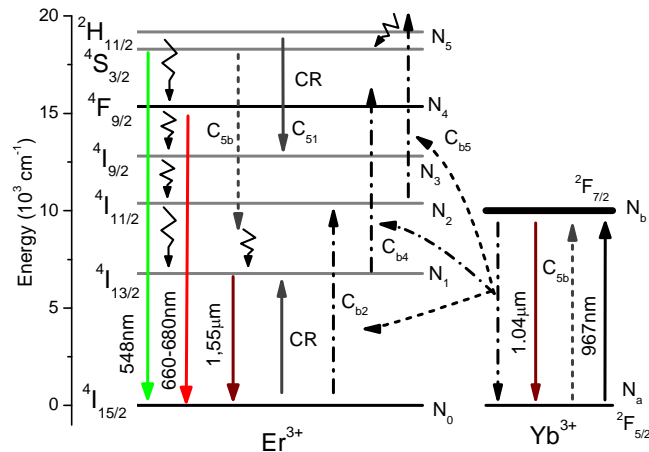
## Morfología y caracterización luminiscente

Los patrones de difracción de rayos X (o en sus siglas en inglés XRD) fueron obtenidas usando un equipo SIEMENS D-5005 provisto de un tubo de  $Cu K\alpha$  con radiación a  $1,5405 \text{ \AA}$ , el escaneo fue en el rangos  $15-80^\circ 2\theta$  con incrementos de  $0.02^\circ$  y un tiempo de barrido de 2s. El espectro

de absorción fue medido por medio de un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 900 usando una esfera integradora de 1.5 pulgadas. El espectro de emisión para todas las muestras fueron obtenidas usando un diodo láser semiconductor de onda continua a 970 nm. La emisión fluorescente fue analizada con un monocromador Acton Pro 500i y un fotomultiplicador Hamamatsu R955 y para el infrarrojo cercano se uso un R950.

## Discusión y Resultados

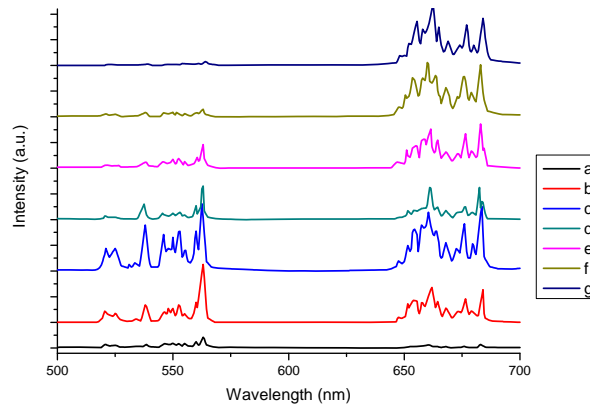
Bajo una excitación láser de 970 nm, los nanocristales de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  dopados con iones de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  presentan simultáneamente conversión ascendente y descendente (downconversion) [Chen, Somesfalean et al. 2007]. Estos procesos se muestran en la Figura 3.1. Primero, los iones de  $Er^{3+}$  son excitados por algunos de los siguientes tres procesos: GSA, ET entre iones de  $Yb^{3+}$ ,  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{11/2})$  y CR entre iones de  $Er^{3+}$ ,  $Er^{3+}(^4S_{3/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{13/2})$ . De estos tres procesos, el ET de iones de  $Yb^{3+}$  es el principal. Una vez que un ion de  $Er^{3+}$  se encuentra en el estado excitado  $^4I_{11/2}$ , puede ser promovido hasta el nivel  $^4F_{7/2}$ , principalmente vía ET de iones de  $Yb^{3+}$ . La población de  $^4F_{7/2}$  rápidamente se relaja a los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$ , que producen emisión verde (conversión ascendente). En nuestro trabajo consideramos la transición ET,  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{11/2}, ^2H_{11/2}-^4S_{3/2})$  en lugar de la transición ET,  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{11/2}, ^4F_{7/2})$  seguida por relajación norradiativa,  $Er^{3+}(^4F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{11/2}, ^2H_{11/2}-^4S_{3/2})$ . Adicionalmente, la población del nivel  $Er^{3+}(^4I_{11/2})$  principalmente se relaja al nivel  $Er^{3+}(^4I_{13/2})$ , esto es, la emisión radiativa desde el nivel  $^4I_{11/2}$  es muy baja y se encuentra en competencia con la continua excitación del bombeo.



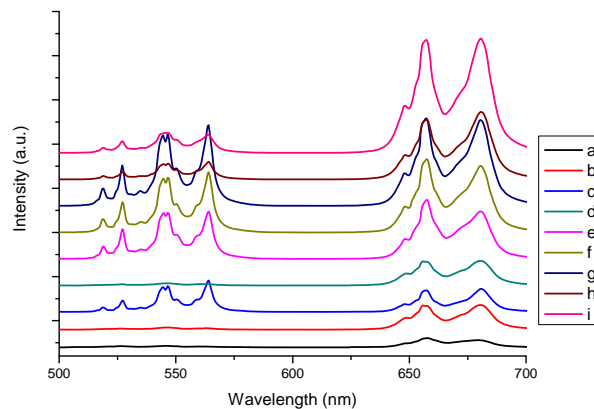
**Figura 3.1: Niveles de energía de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> dopados con iones de Yb<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup>.**

La energía fonónica de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> es de 600 cm<sup>-1</sup> y 470 cm<sup>-1</sup> respectivamente [De la Rosa-Cruz, Diaz-Torres et al. 2003; Vetrone, Boyer et al. 2004], esta energía es mucho más pequeña que las diferencias de energía (energy Gap) entre los niveles <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> y <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> del Er<sup>3+</sup>, la cual es alrededor de 4500 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo con la teoría multifonónica, la probabilidad de relajación norradiativa del nivel Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) es relativamente pequeña ya que esta necesitaría alrededor de 7 fonones del cristal para producir la relajación norradiativa. Este hecho, es reportado y explicado por Guanying Chen [Chen, Somesfalean et al. 2007], el argumento reportado es el siguiente: para bajas concentraciones de dopante en nanocristales de ZrO<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> se presenta una emisión verde mientras que la banda roja es prácticamente inexistente cuando se bombea a 970 nm. Este resultado experimental muestra que las probabilidades de transición entre los niveles Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) y Er<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>-<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>) son muy pequeñas y de esta manera se evita la población del nivel <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, (emisión roja). Por el contrario, para altas concentraciones de dopante, la emisión roja es predominante indicando que los fenómenos de transferencia de energía entre iones juega un papel fundamental en la emisión roja y el decremento de la banda verde. El hecho de que la probabilidad de transición Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) sea pequeña, incrementa el tiempo medio que la excitación de permanece en el nivel excitado <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, permitiendo un incremento en la probabilidad de que se realice un proceso de conversión ascendente, mediante la transferencia de energía desde otro ion de Yb<sup>3+</sup> (por ejemplo). [Vetrone, Boyer et al. 2003]. La emisión roja (al igual que la emisión verde es debido a una conversión ascendente) es producida cuando electrones en el estado Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) son promovidos al

nivel superior  $\text{Er}^{3+}(^4F_{9/2})$  por un proceso de ET,  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4I_{13/2}, ^4F_{9/2})$ . La población en el nivel  $\text{Er}^{3+}(^4F_{9/2})$  principalmente se relaja al estado base produciendo la emisión roja. Las emisiones de conversión ascendente que generan una emisión visible para nanocristales de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  dopados con iones de  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  se muestran en la Figuras 3.2 y 3.3, respectivamente.



**Figura 3.2:** Espectro visible de nanocristales de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  bajo una excitación de 970 nm. (a)  $\text{Er}^{3+}(1\%)$ , (b)  $\text{Er}^{3+}(3\%)$ , (c)  $\text{Er}^{3+}(6\%)$ , (d)  $\text{Er}^{3+}(1\%),\text{Yb}^{3+}(1\%)$ , (e)  $\text{Er}^{3+}(1\%),\text{Yb}^{3+}(2\%)$ , (f)  $\text{Er}^{3+}(1\%),\text{Yb}^{3+}(5\%)$  y (g)  $\text{Er}^{3+}(1\%),\text{Yb}^{3+}(10\%)$ .



**Figura 3.3:** Espectro visible de nanocristales de  $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  bajo una excitación de 970nm. (a)  $\text{Yb}^{3+}(4\%),\text{Er}^{3+}(1\%)$ , (b)  $\text{Yb}^{3+}(3\%),\text{Er}^{3+}(1\%)$ , (c)  $\text{Yb}^{3+}(2\%),\text{Er}^{3+}(1\%)$ , (d)  $\text{Yb}^{3+}(2\%),\text{Er}^{3+}(0.5\%)$ , (e)  $\text{Yb}^{3+}(2\%),\text{Er}^{3+}(0.2\%)$  (f)  $\text{Yb}^{3+}(2\%),\text{Er}^{3+}(1\%)$  (g)  $\text{Yb}^{3+}(1\%),\text{Er}^{3+}(1\%)$  (h)  $\text{Yb}^{3+}(10\%),\text{Er}^{3+}(1\%)$  y (i)  $\text{Yb}^{3+}(10\%),\text{Er}^{3+}(0.1\%)$ .

Muchos autores han reportado un incremento en la emisión verde y una disminución de la emisión rojo cuando se aumenta la concentración de dopante en diferentes nanocristales. Los



nanocristales de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  dopados con iones de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  presentan este comportamiento. Los dos mecanismos más citados son mostrados en la Figura 3.1: ET entre  $Er^{3+}(^2H_{11/2}-^4S_{3/2}, ^4I_{13/2}) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}, ^2F_{5/2})$  que depende de la concentración de  $Yb^{3+}$  [Matsuura 2002] (a esta transferencia de energía se le denomina transferencia hacia atrás o back transfer, BT) y CR entre  $Er^{3+}(^2H_{11/2}-^4S_{3/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{13/2})$  que depende de la concentración de  $Er^{3+}$  [Salas, Angeles-Chávez et al. 2005]. La energía sobrante del proceso de transferencia hacia atrás (BT) (que es alrededor de  $300\text{ cm}^{-1}$ ) es fácilmente disipada por los fonones de los cristales de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$ . El BT y CT causan un decremento de la población  $^4S_{3/2}$  (una reducción de la emisión verde) e incremento en la población  $Er^{3+}(^4I_{13/2})$ , que vía un proceso de ET,  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{13/2}, ^4F_{9/2})$  aumenta la posibilidad de una emisión roja del nivel  $Er^{3+}(^4F_{9/2})$ . Utilizando la Figura 3.1 podemos escribir las ecuaciones de razón macroscópicas para nanocristales dopados con  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$ , como:

$$\frac{dN_b}{dt} = -W_b N_b + A_{ab} \phi_p N_a - C_{b5} N_2 N_b - C_{b4} N_1 N_b - C_{b2} N_0 N_b + C_{5b} N_a N_5 = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -C_{b4} N_1 N_b + C_{51} N_5 N_0 + C_{5b} N_a N_5 = 0 \quad (3.2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = C_{b2} N_0 N_b - C_{b5} N_2 N_b - W_2 N_2 = 0 \quad (3.3)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -W_{32} N_3 + W_{43} N_4 + C_{51} N_5 N_0 \quad (3.4)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = C_{b4} N_1 N_b - W_{43} N_4 - W_4 N_4 \quad (3.5)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = C_{b4} N_1 N_b - W_5 N_5 - C_{51} N_0 N_5 - C_{5b} N_a N_5 \quad (3.6)$$

Donde  $N_a$ ,  $N_b$  y  $N_i$ ,  $i=1..5$  son la densidad de iones para  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  respectivamente. Las etiquetas de cada nivel energético se muestran en la Figura 3.1. Estas ecuaciones diferenciales ordinarias (ordinary differential equations u ODEs) cumplen con la ley conservación:

$$N_0 + N_1 + N_3 + N_4 + N_5 = N_{Er} \quad (3.7)$$

$$N_a N_0 + N_b N_1 + N_{Yb} N_3 + N_4 + N_5 = N_{Er} \quad (3.8)$$

Donde  $N_a$ ,  $N_b$ ,  $N_0$ ,  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$  y  $N_5$  son las densidades de población (iones/cm<sup>3</sup>) de los niveles  $Yb^{3+}(^2F_{7/2})$ ,  $Yb^{3+}(^2F_{5/2})$ ,  $Er^{3+}(^4I_{15/2})$ ,  $Er^{3+}(^4I_{13/2})$ ,  $Er^{3+}(^4I_{11/2})$ ,  $Er^{3+}(^4I_{9/2})$ ,  $Er^{3+}(^4F_{9/2})$  y  $Er^{3+}(^2H_{11/2-4}S_{3/2})$  respectivamente.  $N_{Yb}$  y  $N_{Er}$  son las densidades nominales correspondientes a la concentración de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  respectivamente.  $W_i$  (s<sup>-1</sup>) son las tasas de relajación radiativas de los niveles  $N_i$  al estado base.  $C_{b2}$ ,  $C_{b4}$  y  $C_{b5}$  son la tasas de transferencia de energía norradiativas (nonradiative Energy transfer rate) entre  $Yb^{3+}$  a  $Er^{3+}$ :  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{11/2})$ ,  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{13/2}, ^4F_{9/2})$  y  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^2H_{11/2-4}S_{3/2}, ^4I_{13/2})$ , respectivamente.  $C_{51}$  y  $C_{5b}$  son las tasas de CR,  $Er^{3+}(^2H_{11/2-4}S_{3/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{13/2})$ , y BT,  $Er^{3+}(^2H_{11/2-4}S_{3/2}, ^4I_{13/2}) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}, ^2F_{5/2})$ , respectivamente.  $W_{43}$  es una relajación norradiativa de  $Er^{3+}(^4F_{9/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{9/2})$ .  $\Phi_p$  es la intensidad de bombeo y  $\alpha_{ab}$  denota la sección transversal de absorción (absorption cross section) del  $Yb^{3+}$ . Resolviendo las ecuaciones de razón macroscópicas en el régimen estacionario,  $dN_i/dt = 0$ , encontramos que las densidades de población  $N_4$  y  $N_5$  corresponden a las emisiones roja y verde, respectivamente. Estas poblaciones están dadas por:

$$N_4 = \frac{(C_{5b}N_a + C_{51}N_0)C_{b5}C_{b2}N_0}{(C_{b5}N_b + W_2)(W_5 + C_{51}N_0 + C_{5b}N_a)(W_{43} + W_4)} N_b^2 \quad (3.9)$$

$$N_5 = \frac{C_{b5}C_{b2}N_0}{(C_{b5}N_b + W_2)(W_5 + C_{51}N_0 + C_{5b}N_a)} N_b^2 \quad (3.10)$$

Tomando en cuenta (para una baja intensidad de bombeo) que las poblaciones para todos los niveles excitados (<10<sup>16</sup> iones cm<sup>-3</sup>) son una pequeña fracción de la población en el estado base del  $Er^{3+}$  y  $Yb^{3+}$ , nosotros podemos asumir que  $N_0 \approx N_{Er}$  y  $N_a \approx N_{Yb}$ . Usando ambas consideraciones podemos encontrar la relación razón rojo/verde:

$$\frac{N_4}{N_5} = \frac{C_{5b}N_{Yb}}{W_{43} + W_4} + \frac{C_{51}N_{Er}}{W_{43} + W_4} \quad (3.11)$$

Esta ecuación concuerda con los espectros experimentales (ver Figuras 3.2 y 3.3), es decir un aumento en la concentración de dopante provoca un aumento de la emisión roja y una disminución de la emisión verde. Para una estimación experimental de  $N_4/N_5$  usamos los espectros de emisión experimentales usando la siguiente relación:

$$\frac{N_4}{N_5} = \int_{625}^{710} I(\lambda) d\lambda / \int_{510}^{580} I(\lambda) d\lambda \quad (3.12)$$

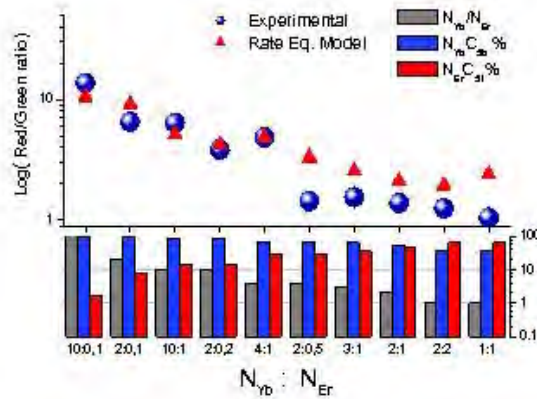


Figura 3.4: Razón de emisión roja/verde en nanocristales de  $ZrO_2, Yb^{3+}:Er^{3+}$ .

La Figura 3.4 muestra la razón de emisión rojo a verde experimental y el ajuste usando la ecuación 3.11 para  $ZrO_2:Yb^{3+},Er^{3+}$ . Los coeficientes de regresión con un intervalo de confianza de 95% son  $a=C_{5b}/(W_{43}+W_4) = (1.731\pm 0.200)\times 10^{-21} \text{ cm}^3$  y  $b = C_{51}/(W_{43}+W_4)=(2.932\pm 1.031)\times 10^{-21} \text{ cm}^3$ . Realizando un análisis de la varianza (ANOVA, según terminología inglesa) encontramos que el 77% de la variabilidad de la razón roja/verde puede ser explicada en términos de un modelo lineal dependiente de la concentración de dopante. Las contribuciones a la razón rojo/verde de BT,  $C_{5b}$ , y el CT,  $C_{51}$ , se pueden estimar por los valores normalizados de  $C_{5b}N_{Yb}\%$ , y  $C_{51}N_{Er}\%$ :

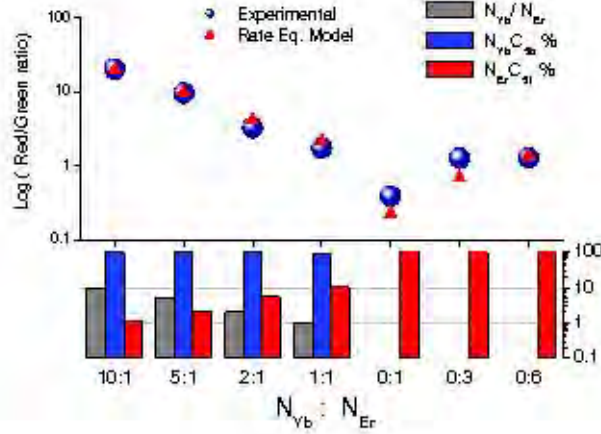
$$C_{5b}N_{Yb}\% = \frac{aN_{Yb}}{aN_{Yb} + bN_{Er}} = \frac{a(N_{Yb}/N_{Er})}{a(N_{Yb}/N_{Er}) + b} \quad (3.13)$$

$$C_{51}N_{Er}\% = \frac{bN_{Er}}{aN_{Yb} + bN_{Er}} = \frac{b}{a(N_{Yb}/N_{Er}) + b} \quad (3.14)$$

En la Figura 3.4 las barras grises representan la razón  $N_{Yb}/N_{Er}$ . Puede notarse que los procesos de transferencia hacia atrás,  $C_{5b}N_{Yb}$ , dominan la razón rojo/verde para razones  $N_{Yb}/N_{Er}$  mayores a 1, mientras que para razones  $N_{Yb}/N_{Er}$  igual o menor a uno el proceso de relajación cruzada,  $C_{51}N_{Er}$ , es dominante. Para todas las muestras estudiadas, por cada aumento de la concentración de dopante se observa una disminución de  $N_{Yb}/N_{Er}$ . Usando los valores de ajuste de  $a$  y  $b$  y usando los valores  $W_{43}$ ,  $W_4$  reportados en la referencia [Gómez, Maciel et al. 2008] podemos estimar  $C_{5b} = (516.79 \pm 59.71) \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  y  $C_{51} = (875.34 \pm 307.81) \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Si analizamos los valores medios de los procesos de BT y CR podríamos pensar que el mecanismo más importante para la razón rojo/verde en  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  es el proceso de relajación cruzada, sin pensar en las concentraciones de dopantes. Sin embargo las ecuaciones 3.9, 3.10 y 3.11 indican que los valores de merito son los productos  $C_{5b}N_{Yb}$  y  $C_{51}N_{Er}$  y no los valores individuales de BT y CR. Usando las ecuaciones 3.13 y 3.14, podemos establecer un criterio para establecer cual proceso es dominante

$$\begin{array}{ccc} \text{BT} & > & \text{CR} \\ (C_{5b}N_{Yb}) & = & (C_{51}N_{Er}) \\ & < & \end{array} \quad \text{si} \quad \begin{array}{ccc} & > & \\ \frac{N_{Yb}}{N_{Er}} & = & \frac{b}{a} (= 1.69) \\ & < & \end{array} \quad (3.15)$$

Este resultado esta de acuerdo con los resultados experimentales de la Figura 3.4. Para muestras de  $\text{ZrO}_2$  con  $N_{Yb}=N_{Er}$ ,  $N_{Yb}/N_{Er} = 1 < 1.69$  el proceso dominante es la relajación cruzada. Es importante hacer notar el valor tan grande de la desviación estándar de la relajación cruzada, esta variabilidad se refleja en la falta de ajuste del modelo y los datos experimentales.



**Figura 3.5:** Razón de emisión roja/verde en nanocristales de  $Y_2O_3, Yb^{3+}:Er^{3+}$ .

En la Figura 3.5 se muestra la estimación experimental de la razón rojo/verde para  $Y_2O_3, Yb^{3+}:Er^{3+}$ . Usando el mismo método que el usado para  $ZrO_2, Yb^{3+}:Er^{3+}$  encontramos que los coeficiente de regresión son  $a = C_{5b}/(W_{43}+W_4) = (1.662 \pm 0.045) \times 10^{-21} \text{ cm}^3$  y  $b = C_{51}/(W_{43}+W_4) = (1.899 \pm 0.733) \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ . En este caso el 99% de la variabilidad de la razón roja/verde puede ser explicada en términos de un modelo lineal dependiente de la concentración de dopante, en contraste del 77% para los nanocristales de  $ZrO_2, Yb^{3+}:Er^{3+}$ . Usando los valores de ajuste de  $a$  y  $b$  y usando los valores  $W_{43}, W_4$  reportados en la referencia [Sardar, Nash et al. 2007a] podemos estimar  $C_{5b} = (23.72 \pm 0.64) \times 10^{-20} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  y  $C_{51} = (2.71 \pm 1.05) \times 10^{-20} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Usando las ecuaciones 3.20 y 3.21, podemos establecer un criterio para establecer cual proceso es dominante

$$\begin{array}{r}
 \text{BT} > \text{CR} \\
 (C_{5b}N_{Yb}) = (C_{51}N_{Er}) \\
 <
 \end{array}
 \quad \text{si} \quad
 \begin{array}{r}
 \frac{N_{Yb}}{N_{Er}} > \frac{b}{a} (= 0.114) \\
 <
 \end{array}
 \quad (3.16)$$

Este criterio concuerda excelentemente con los resultados experimentales y el modelo (ver Figura 3.5). En este caso la relajación cruzada es el proceso dominante. Observando las Figuras 3.4 y 3.5, encontramos que los mejores ajustes son los encontrados para  $Y_2O_3$ . La falta de ajuste de  $ZrO_2$  al variar la concentración de dopante puede ser atribuida al cambio de fase cristalina que

presentan los nanocristales de  $ZrO_2$  con la contracción de dopante. Esta dependencia de la fase cristalina no se encuentra nanocristales de  $Y_2O_3$  dopados con  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$ .

Es interesante notar que la dependencia de la razón entre bandas roja y verde tenga una relación lineal con respecto a la concentración de dopantes (Er,Yb). Lo importante de encontrar estos valores reside en que nos permiten la predicción del comportamiento entre bandas de emisión, sin la necesidad de fabricar más muestras del material.

## Análisis de la coordenada de color por medio de las ecuaciones de razón macroscópicas

### ESPACIO DE COLOR DEL CIE 1931

En la sección anteriores estudiamos la dependencia de la razón de bandas de emisión. Estos cambios en los espectros de emisión con la concentración de dopante, el ojo humano los percibe como un cambio de color e intensidad luminosa. Para estudiar la dependencia del color con la concertación de dopante dejando a un lado apreciaciones subjetivas, utilizaremos la convención internacional de iluminación de (CIE 1931). La determinación de la coordenada de color esta definida por los valores de triestimulo X, Y y Z. [Broadbent 2004; Schanda 2007]. Estos valores están relacionados a la sensibilidad del ojo humano a percibir los tres colores rojo, verde y azul.

$$\begin{aligned} X &= \int_{VIS} I(\lambda)\tilde{X}(\lambda)d\lambda \\ Y &= \int_{VIS} I(\lambda)\tilde{Y}(\lambda)d\lambda \\ Z &= \int_{VIS} I(\lambda)\tilde{Z}(\lambda)d\lambda \end{aligned} \tag{3.17}$$

donde  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{Y}$ , y  $\tilde{Z}$  son las funciones de triestimulo (CIE 1931),  $I(\lambda)$  es el espectro de emisión y  $\lambda$  es la longitud de onda . La cromaticidad de un color se define con los valores  $x,y$

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (3.18)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

Con las coordenadas x,y se deriva el espacio de color CIE xyY. Es bien sabido que la población de iones en cierto nivel energético esta relacionado a la emisión, es decir cuando existe una gran numero de iones excitados es mas probable que alguno de ellos iones emitan fotones. Entonces el espectro de emisión en el visible se puede escribir como

$$I(\lambda) = \underbrace{N_5 I_5(\lambda)}_{^{11}H_{11/2}-^4S_{3/2}} + \underbrace{N_4 I_4(\lambda)}_{^4F_{9/2}} \quad (3.19)$$

donde  $I_5$  y  $I_4$  son los espectros normalizados correspondientes a las bandas verde y rojo para un sistema de dopado con  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  considerando que la emisión azul es muy pequeña en comparación los las bandas roja y verde. Para calcular las coordenadas de color de los nanocristales  $ZrO_2$  y  $Y_2O_3$  dopados con  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  sustituimos en 3.19 las ecuaciones 3.18 encontrando que

$$x_{ZrO_2} = \frac{N_4/N_5+3.382}{1.374N_4/N_5+10.804} \quad y_{ZrO_2} = \frac{N_4/N_5+19.545}{3.674N_4/N_5+28.984} \quad (3.20)$$

$$x_{Y_2O_3} = \frac{N_4/N_5+3.247}{1.371N_4/N_5+10.327} \quad y_{Y_2O_3} = \frac{N_4/N_5+18.739}{3.694N_4/N_5+27.824} \quad (3.21)$$

Donde  $N_4/N_5$  son razones de población rojo/verde. Usando los espectros de emisión podemos aproximar estas razones y concluir las siguientes relaciones

$$x_{ZrO_2} = \frac{(1.731N_{Yb} + 2.932N_{Er}) \times 10^{-21} + 3.382}{(2.378N_{Yb} + 3.067N_{Er}) \times 10^{-21} + 10.804} \quad (3.22)$$

$$y_{ZrO_2} = \frac{(1.731N_{Yb} + 2.932N_{Er}) \times 10^{-21} + 19.545}{(5.840N_{Yb} + 10.772N_{Er}) \times 10^{-21} + 28.984}$$

$$x_{Y_2O_3} = \frac{(1.662N_{Yb} + 0.190N_{Er}) \times 10^{-21} + 1.899}{(2.279N_{Yb} + 0.260N_{Er}) \times 10^{-21} + 10.327} \quad (3.23)$$

$$y_{Y_2O_3} = \frac{(1.662N_{Yb} + 0.190N_{Er}) \times 10^{-21} + 18.739}{(6.139N_{Yb} + 0.702N_{Er}) \times 10^{-21} + 27.824}$$

Donde  $N_{Yb}$  y  $N_{Er}$  son la densidad de iones correspondiente a la contracción de dopante  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  respectivamente. En la Figura 3.7 se muestra el ajuste a la coordenada de color experimental y el ajuste para  $ZrO_2$ . En la Figura 3.8 se muestra el ajuste para  $Y_2O_3$ . Comparando ambos gráficos podemos ver que el nanocrystal  $Y_2O_3$  tiene un rango más amplio de colores que los nanocristales de  $ZrO_2$ .

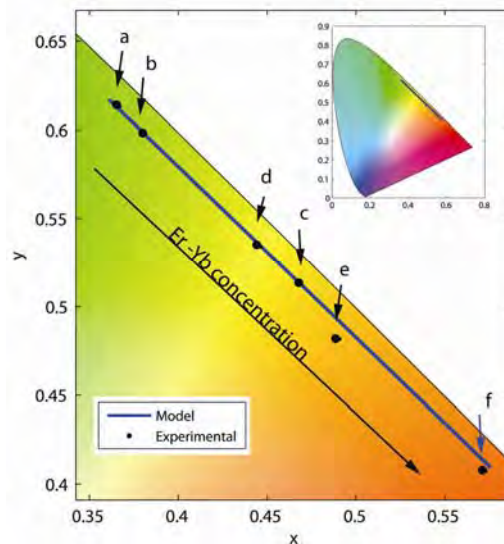
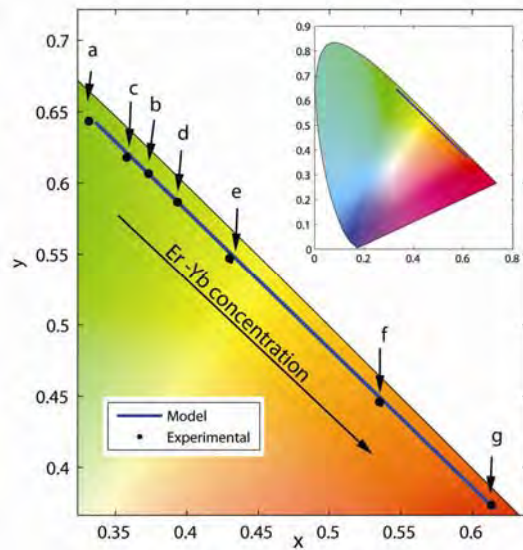


Figura 3.7: Coordenada de color experimental y modelada para  $ZrO_2$  (a) Yb(1%),Er(1%), (b) Yb(2%),Er(0.5%), (c) Yb(2%),Er(2%), (d) Yb(3%), Er(1%), (e) Yb(10%),Er(0.1%) y (f) Yb(10%),Er(1%)





**Figura 3.8:** Coordenada de color experimental y modelada para  $Y_2O_3$  a)  $Er^{3+}(1\%)$ , (b)  $Er^{3+}(3\%)$ , (c)  $Er^{3+}(6\%)$ , (d)  $Yb^{3+}(1\%)$ ,  $Er^{3+}(1\%)$ , (e)  $Yb^{3+}(2\%)$ ,  $Er^{3+}(1\%)$ , (f)  $Yb^{3+}(5\%)$ ,  $Er^{3+}(1\%)$ , y (g)  $Yb^{3+}(10\%)$ ,  $Er^{3+}(1\%)$ .

De este modo queda demostrado que la dependencia de la coordenada de color tiene un comportamiento casi lineal para un sistema dopado con  $Yb^{3+}/Er^{3+}$ . Por lo tanto, conociendo los parámetros de ajuste es posible predecir el color de emisión del material en función de la concentración de dopante.

## Conclusiones

En  $ZrO_2: Yb^{3+}, Er^{3+}$ , el proceso de transferencia de energía hacia atrás (energy back transfer) domina la razón de emisión rojo/verde cuando la razón  $N_{Yb}/N_{Er}$  es superior a 1.69, mientras que para razones  $N_{Yb}/N_{Er}$  menores a 1.69 es dominante el proceso de relajación cruzada (cross-relaxation process). En el caso de  $ZrO_2: Yb^{3+}, Er^{3+}$ , el proceso de transferencia de energía hacia atrás domina la razón de emisión rojo/verde cuando la razón es superior a 0,114, mientras que para razones  $N_{Yb}/N_{Er}$  menores a 0,114 es dominante el proceso de relajación cruzada. Los resultados experimentales y modelados muestran dos tendencias de la emisión como función de la concertación de dopante. Para bajas concentraciones ambos nanofosforos tienen una emisión verde muy parecida. En contraste para altas concentraciones de dopante, donde es dominante el color rojo para ambas muestras, el  $Y_2O_3$  tiene una tonalidad más roja que los

nanocristales de  $ZrO_2$ . Con lo que se concluye que el  $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$  es el mejor material para lograr una mejor sintonabilidad en el color ya que este presenta una gama más amplia de tonalidades del rojo al verde y su predicción mediante nuestro modelo tiene una menor incertidumbre (un ajuste del 99%). La falta de ajuste de la  $ZrO_2$  (el modelo ajusta el 77%) es atribuida a un cambio en la fase cristalina con la concentración de dopante y al modelo empleado para su estudio (Ecuaciones de razón macroscópicas). Con lo que concluimos que la “fase cristalina” juega un papel fundamental en el estudio y modelación de las propiedades luminiscentes en nanocristales de  $ZrO_2$ . El modelo óptimo para el estudio de la fase cristalina es por medio de ecuaciones de razón microscópicas, sin embargo hay que resaltar la simplicidad del modelo propuesto en el presente capítulo y en primera aproximación predice la razón entre bandas y la coordenada de color cromática para nanocristales de  $ZrO_2: Yb^{3+}, Er^{3+}$ .

---

# CAPITULO 4

## Dinámica de la emisión visible e infrarroja en nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ por medio de las ecuaciones de razón microscópicas.

### Introducción

En el capítulo anterior estudiamos la razón entre la banda Roja/Verde en nanocristales de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  dopados con  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  encontrando que la fase cristalina juega un papel importante en las propiedades luminiscentes. Sin embargo, debido al modelo utilizado en el capítulo anterior no es posible realizar este estudio ya que este es insensible a la fase cristalina. En este capítulo estudiaremos la dinámica luminiscente del  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  por medio de las ecuaciones de razón microscópicas, en específico se estudiara tanto la emisión de conversión ascendente y la descendente cuando se bombea a 970 nm tomando la fase cristalina. Debido a que las ecuaciones de razón microscópicas involucran mayor complejidad en su simulación, solo consideraremos la transferencia de energía del Yb al Er, es decir la relajación cruzada y transferencias hacia atrás serán despreciadas (ver figura 3.1). Usando las ecuaciones microscópicas encontraremos los microparámetros de interacción que gobiernan la transferencia de energía no radiativa entre el par de iones  $\text{Yb}^{3+}$  al  $\text{Er}^{3+}$  en nanocristales de  $\text{ZrO}_2$ . Nuestros resultados muestran que a primera aproximación la dinámica luminiscente puede ser modelada solamente considerando la transferencia de energía de iones de  $\text{Yb}^{3+}$  al  $\text{Er}^{3+}$ .

## Diseño experimental

Los nanocristales de  $\text{ZrO}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  fueron preparados usando el método de Sol-gel. Usando esta técnica se sintetizaron cuatro muestras de  $\text{ZrO}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  con las siguientes concentraciones (mol %) :  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.1\%)\text{Er}^{3+}$ ,  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.2\%)\text{Er}^{3+}$ ,  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.5\%)\text{Er}^{3+}$  y  $(1\%)\text{Yb}^{3+}/(1\%)\text{Er}^{3+}$ . Los patrones de difracción de rayos X (o en sus siglas en inglés XRD) fueron obtenidas usando un equipo SIEMENS D-5005 provisto de un tubo de  $\text{Cu } K\alpha$  con radiación a  $1,5405 \text{ \AA}$ , el escaneo fue en el rangos  $15-80^\circ 2\theta$  con incrementos de  $0.02^\circ$  y un tiempo de barrido de 2s. La microscopía electrónica de transmisión (o en sus siglas en inglés TEM) fue realizada con un microscopio electrónico de transmisión con voltaje acelerador de 200 kV. El espectro de absorción fue medido por medio de un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 900 usando una esfera integradora de 1.5 pulgadas. El espectro de emisión para todas las muestras fueron obtenidas usando un diodo láser semiconductor de onda continua a 970 nm. La emisión fluorescente fue analizada con un monocromador Acton Pro 500i y un fotomultiplicador Hamamatsu R955 y para el infrarrojo cercano se uso un R950. Para medir el tiempo de vida en el caso del láser de estado sólido, se uso un chopper conectado a un Osciloscopio 500MHz Lecroy digital. El sistema fue controlado y registrado por una PC. Todas las mediciones fueron echas a temperatura ambiente.

## Caracterización luminiscente y morfología de la $\text{ZrO}_2 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

En la Figura 4.1 se muestra los espectros de difracción, se observa que la fase cristalina depende de la concentración de dopante. Para todos los casos se encontraron dos fases: la monoclinica y la tetragonal. La fase dominante para todos los casos fue la tetragonal con porcentajes 96.8, 84, 73.3 y 82 wt % para  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.1\%)\text{Er}^{3+}$ ,  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.2\%)\text{Er}^{3+}$ ,  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.5\%)\text{Er}^{3+}$  y  $(1\%)\text{Yb}^{3+}/(1\%)\text{Er}^{3+}$ , respectivamente. Las estructuras cristalinas fueron determinadas mediante el método de Rietveld, la simetría de las celdas monoclinica y tetragonal son descritas por los espacios de grupo P21/a y P42/nmc respectivamente, las posiciones atómicas de ambas faces se encuentran reportados en la tabla 4.1. Para la simulación de las ecuaciones de razón microscópicas es muy importante conocer las pociones

Capitulo 4. Pág. 57

de los átomos dentro del nanocrystal. En nuestro modelo, los iones de  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  son colocados aleatoriamente en los sitios correspondientes a los iones de  $\text{Zr}^{4+}$ .

El espectro de absorción de  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  dopado con  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.5\%)\text{Er}^{3+}$  se muestra en la Figura 4.2. Los picos principales para el  $\text{Er}^{3+}$  son 1538 nm ( $^4\text{I}_{13/2}$ ), 963 nm ( $^4\text{I}_{11/2}$ ), 800 nm ( $^4\text{I}_{9/2}$ ), 650 nm ( $^4\text{F}_{9/2}$ ), 546 nm ( $^4\text{S}_{3/2}$ ), 520 nm ( $^2\text{H}_{11/2}$ ), 486 nm ( $^4\text{F}_{7/2}$ ), 448 nm ( $^4\text{F}_{5/2}$ ), 436 nm ( $^4\text{F}_{3/2}$ ), 407 nm ( $^2\text{H}_{9/2}$ ), 378 nm ( $^4\text{G}_{11/2}$ ) y 363 nm ( $^4\text{G}_{9/2}$ ). El pico  $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2})$  se traslapa con el pico del  $\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{11/2})$ . Además de los picos característicos de los iones  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ , observamos la presencia de residuos de  $\text{H}_2\text{O}$  el cual se encuentra dentro del nanocrystal. Este residuo, aumenta la probabilidad de que los iones de  $\text{Er}^{3+}$  en el estado  $^4\text{I}_{11/2}$  decaigan no radiativamente al nivel  $^4\text{I}_{13/2}$ . Es bien sabido que la absorción fundamental se refiere a la transición de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) de donde la banda prohibida (band gap) puede estimarse suponiendo una transición directa entre estas bandas. El coeficiente de absorción  $\alpha$  como función de la energía del fotón se puede expresar como [Wang, Huan et al. 2004; Zheng, Wang et al. 2006; Cabello, Lillo et al. 2008]

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

Donde C es una constante. Entonces, la banda prohibida (band gap) de la muestra se obtiene de una extrapolación lineal de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ . Así el banda prohíba se encuentra cuando  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . Realizado este calculo para todas las muestras, encontramos que la banda prohibida es la misma  $4.72 \pm 0.01$  eV. Típicamente la  $\text{ZrO}_2$  sin dopar tiene un  $E_g = 5$  eV, por lo tanto se puede presumir que la adición de  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  reduce ligeramente la banda prohibida, posiblemente debido a distorsiones de red creadas por las impurezas de tierras raras.

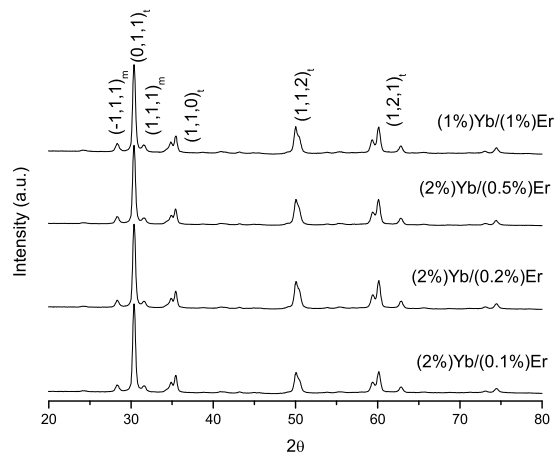


Figura 4.1: Espectro de difracción para  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  dopado con  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.1\%)\text{Er}^{3+}$ ,  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.2\%)\text{Er}^{3+}$ ,  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.5\%)\text{Er}^{3+}$  y  $(1\%)\text{Yb}^{3+}/(1\%)\text{Er}^{3+}$

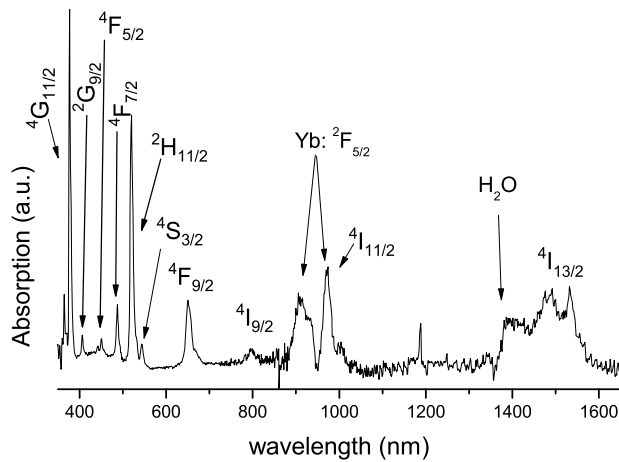


Figura 4.2: Espectro de absorción para  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  dopado con  $(2\%)\text{Yb}^{3+}/(0.5\%)\text{Er}^{3+}$ , Se observa residuos de  $\text{H}_2\text{O}$

**Tabla 4.1. (a) Estructura cristalina y (b) Tasas de relajación de ion libre para  $ZrO_2:Yb^{3+},Er^{3+}$**

<b>(a) Posiciones atómicas</b>					
<i>Fase monoclinica</i>					
Celda	a=5.120 Å	b=5.216 Å	c=5.281 Å	$\beta=99.01^\circ$	V=139.3 Å <sup>3</sup>
<i>Parámetros</i>					
Átomo	x	y	z		
Zr	0.2742	0.389	0.2095		
O	0.0630	0.3289	0.3476		
O	0.4491	0.7548	0.4827		
<i>Fase tetragonal</i>					
Celda	a=3.586 Å	c=5.166 Å	c/a=1.446	$\beta=90.00^\circ$	V=66.5 Å <sup>3</sup>
<i>Parámetros</i>					
Átomo	x	y	z		
Zr	0	0	0		
O	0.25	0.25	1/4		

<b>(b) Tasas de relajación de <math>ZrO_2:Yb^{3+},Er^{3+}</math></b>			
Transición	valor (s <sup>-1</sup> )	Transición	valor (s <sup>-1</sup> )
Yb ( <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )	1052.632	Er( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	1142.857
Er( <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	147.058	Er( <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	1190.476
Er( <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	86.956	Er( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> )	12974.948
Er( <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> )	58.719	Er( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )	15986.433
Er( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	115.340	Er( <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> )	14452.316

En la Figura 4.3 se muestra el espectro de emisión NIR del Er<sup>3+</sup> (<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) así como la integral de este espectro en la región 1400-1620 nm. Para el caso de 2 mol% de Yb<sup>3+</sup> y una concentración ascendente de Er<sup>3+</sup> (0.1 , 0.2 y 0.5 mol %), la intensidad del espectro de emisión aumenta. Este comportamiento probablemente se debe a la interacción de los iones de Er<sup>3+</sup> con los residuos superficiales causando que iones en el estado <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> se relajen no radiativamente al nivel <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> y de esta manera aumentar su probabilidad de emisión radiativa. El espectro de emisión en la región visible se muestra en la Figura 4.3. La banda roja alrededor de 640-690 nm es atribuida a la transición Er<sup>3+</sup>(<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) y la banda verde alrededor de 510-580 nm es atribuida a la transición radiativa Er<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>-<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>). Así mismo en la Figura 4.3 se muestra la integral de las bandas roja y verde. Para ambos casos de emisión roja y verde, un aumento en la concentración de donante causa un aumento en intensidades. Sin embargo la emisión roja

crece más rápidamente que la verde, este comportamiento probablemente es debido a un aumento en la población en el nivel  $^4I_{11/2}$  (que de manera indirecta pobla el nivel  $^4F_{9/2}$ ) y la disminución de la población del nivel  $^4I_{13/2}$  provocando por la interacción de los iones de  $Er^{3+}$  con impurezas resonantes con los niveles  $^4I_{13/2}$ - $^4I_{11/2}$ .

Las curvas de decaimiento así como los tiempos efectivos experimentales se muestran en Figura 4.4 al 4.7. El tiempo de vida efectivo fue estimado usando la fórmula  $\tau_{eff} = \int I(t)dt / I(t=0)$ . Los tiempos de vida efectivos correspondientes a las emisiones  $^4F_{9/2}$  y  $^4I_{13/2}$ , tienen una clara dependencia con la concentración. A mayor concentración de dopantes, existe una disminución del tiempo efectivo correspondientes a las bandas  $^4F_{9/2}$  y  $^4I_{13/2}$ . Con el fin de estudiar la dinámica luminiscente, analizamos todas las curvas de decaimiento por medio de las ecuaciones microscópicas.

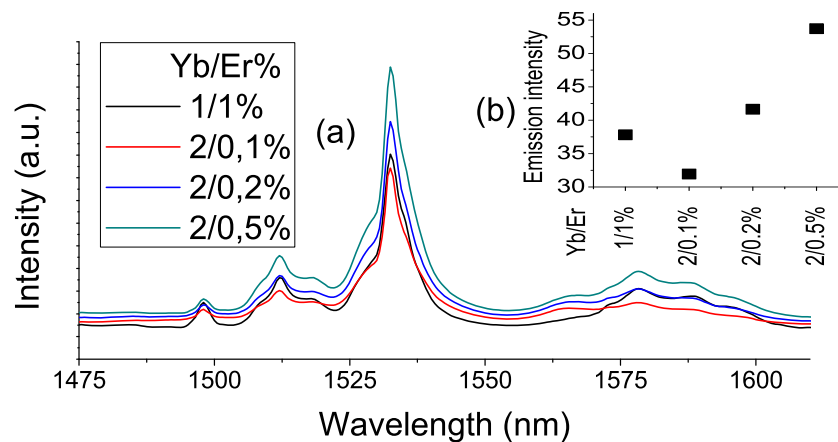


Figura 4.3: (a) Espectro de emisión NIR de  $ZrO_2:Yb^{3+}, Er^{3+}$  y (b) integral del espectro de emisión.



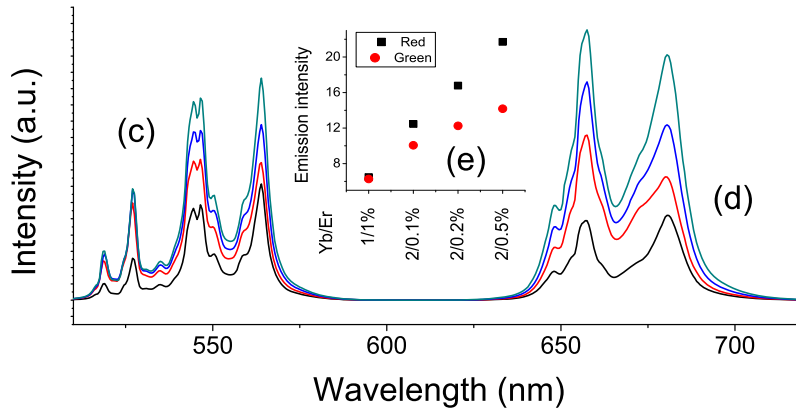


Figura 4.3: (c-d) Espectro de emisión VIS de  $ZrO_2:Yb^{3+},Er^{3+}$  y (e) integral del espectro de emisión de la banda Roja y Verde.

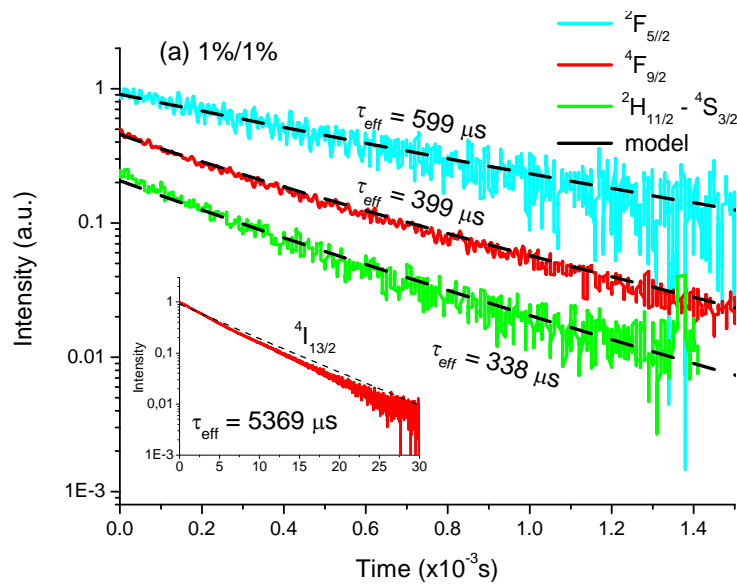


Figura 4.4: Curva de decaimiento para la muestra de  $ZrO_2$  dopada con 1 mol % de  $Yb^{3+}$  y 1 mol % de  $Er^{3+}$

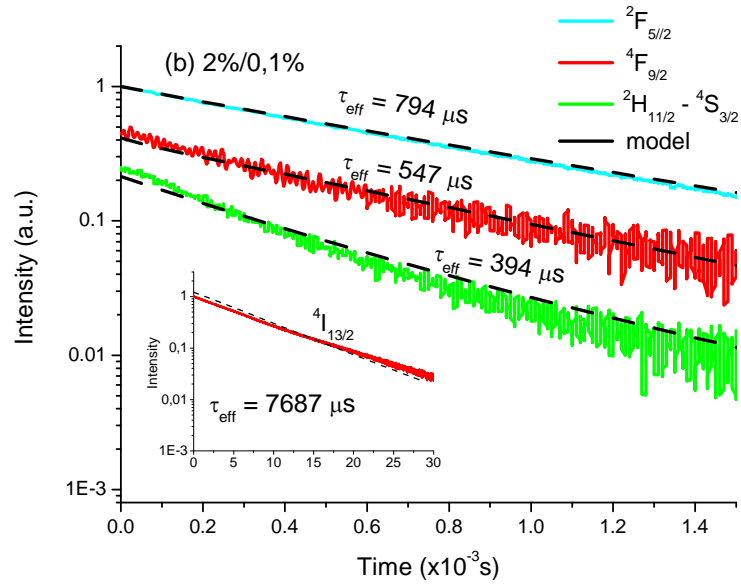


Figura 4.5: Curva de decaimiento para la muestra de  $\text{ZrO}_2$  dopada con 2 mol % de  $\text{Yb}^{3+}$  y 0.1 mol % de  $\text{Er}^{3+}$

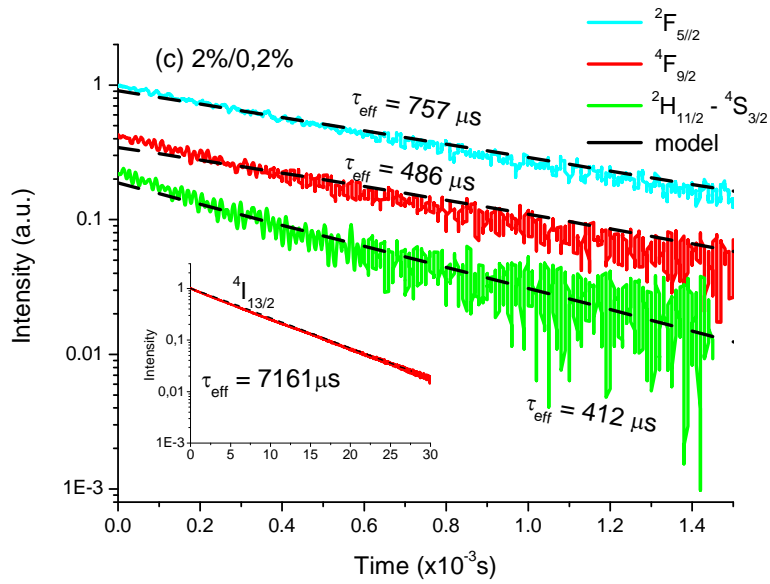


Figura 4.6: Curva de decaimiento para la muestra de  $\text{ZrO}_2$  dopada con 2 mol % de  $\text{Yb}^{3+}$  y 0.2 mol % de  $\text{Er}^{3+}$

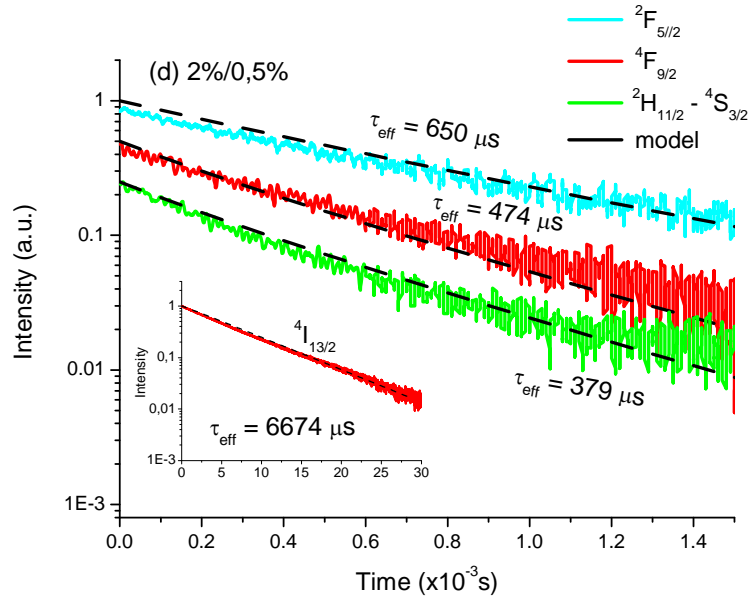


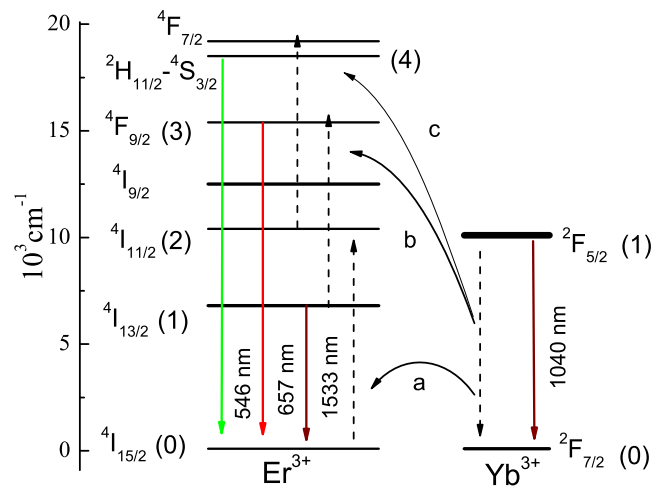
Figura 4.7: Curva de decaimiento para la muestra de  $ZrO_2$  dopada con 2 mol % de  $Yb^{3+}$  y 0.5 mol % de  $Er^{3+}$

### Ecuación de razón microscópica del la $ZrO_2:Yb^{3+},Er^{3+}$

Dado que los iones de  $Yb^{3+}$  tienen una sección de absorción mucho más grande que los iones de  $Er^{3+}$  en la región de bombeo, consideramos que los iones de  $Yb^{3+}$  actúan como donadores y los iones de  $Er^{3+}$  como Aceptores. La transferencia de los iones donantes (D) a los iones aceptores (A) las denotaremos como  $(D_{FS}^{IS} \rightarrow A_{ES}^{IS})_{ji}$ . Esta notación indica que el j-esimo donador transfiere su energía decayendo del estado IS (inicial state) al FS (final state) y promoviendo al i-esimo aceptor de un estado IS a un estado superior ES (excited state). Esta transferencia de energía entre el ion D al ion A esta caracterizada por una interacción dipolo-dipolo.

En la Figura 4.8 se muestra el diagrama de niveles de energía para  $ZrO_2:Yb^{3+},Er^{3+}$ , en el cual, solo se considera una transferencia de energía directa de los iones de  $Yb^{3+}$  a los iones de  $Er^{3+}$ . El proceso de excitación de nuestros materiales es el siguiente: debido al bombeo algunos iones de  $Yb^{3+}$  pasan del estado base a su único estado excitado. (a) Una vez que los iones de  $Yb^{3+}$  se encuentran excitados existe la posibilidad de que transfieran su energía a iones de  $Er^{3+}$ , pasándolo del estado base a su segundo estado excitado,  $W(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$ . Una vez que los iones

de  $\text{Er}^{3+}$  se encuentran en el estado  $^4I_{11/2}$ , existe una pequeña probabilidad de que los iones de  $\text{Er}^{3+}$  se relajen del estado  $^4I_{11/2}$  al estado  $^4I_{13/2}$ , esto es debido a que la transición no radiativa requiere más de 5 fonones. Sin embargo, esta probabilidad de transición aumenta con la existencia de residuos superficiales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{OH}$ . (b) Una vez que los iones de  $\text{Er}^{3+}$  se encuentran en el nivel  $^4I_{13/2}$  los de  $\text{Yb}^{3+}$  puede transferir su energía a estos iones de  $\text{Er}^{3+}$  promoviendo los del estado  $^4I_{13/2}$  al  $^4F_{5/2}$ , y de esta manera generar la emisión roja,  $W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)$ . La emisión verde se genera con el siguiente proceso. (c) Los iones de  $\text{Yb}^{3+}$  transfieren su energía a iones de  $\text{Er}^{3+}$  que se encuentran excitados en el nivel  $^4I_{11/2}$  promoviendo los al nivel  $^4F_{7/2}$ , posteriormente desde este nivel se relajan rápidamente a los niveles  $^4S_{3/2}$ - $^2H_{11/2}$ , a este proceso lo denotaremos como  $W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)$ .



**Figura 4.8:** Niveles de energía para el sistema  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ , considerando una transferencia directa entre iones

Las ecuaciones de razón microscópicas para el diagrama de niveles de energía de la Figura 4.8 se puede escribir como

$$\frac{dP_{D_i}^1}{dt} = -\frac{1}{\tau_{D_0^1}} P_{D_i}^1 - P_{D_i}^1 \sum_{j=1}^{NA} W(D_0^1 \rightarrow A_2^0)_{ij} P_{A_j}^0 - P_{D_i}^1 \sum_{j=1}^{NA} W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)_{ij} P_{A_j}^1 - P_{D_i}^1 \sum_{j=1}^{NA} W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)_{ij} P_{A_j}^2 \quad (4.2)$$

$$\frac{dP_{A_i}^1}{dt} = -\frac{1}{\tau_{A_0^1}} P_{A_i}^1 + \frac{1}{\tau_{A_1^2}} P_{A_i}^2 - P_{A_i}^1 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)_{ij} P_{D_i}^1 \quad (4.3)$$

$$\frac{dP_{A_i}^2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{A_0^2}} P_{A_i}^2 - \frac{1}{\tau_{A_1^2}} P_{A_i}^2 + P_{A_i}^0 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_2^0)_{ij} P_{D_i}^1 - P_{A_i}^2 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)_{ij} P_{D_i}^1 \quad (4.4)$$

$$\frac{dP_{A_i}^3}{dt} = -\frac{1}{\tau_{A_0^3}} P_{A_i}^3 + \frac{1}{\tau_{A_3^4}} P_{A_i}^4 + P_{A_i}^1 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)_{ij} P_{D_i}^1 \quad (4.5)$$

$$\frac{dP_{A_i}^4}{dt} = -\frac{1}{\tau_{A_0^4}} P_{A_i}^4 - \frac{1}{\tau_{A_3^4}} P_{A_i}^4 + P_{A_i}^2 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)_{ij} P_{D_i}^1 \quad (4.6)$$

Donde  $N_D$  y  $N_A$  es el número de iones D y A dentro el nanocristal, el cual es proporcional a la concentración molar.  $P_{D_j}^1(t)$  es la probabilidad de encontrar al j-esimo donante excitado en el nivel 1.  $P_{A_i}^m(t)$  es la probabilidad de encontrar al i-esimo aceptor excitado en el nivel m ( $m = 1, \dots, 4$ ).  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{11/2})$ ,  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4I_{13/2}, ^4F_{9/2})$  y  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4I_{11/2}, ^2H_{11/2} + ^4S_{3/2})$  son denotadas como  $W(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$ ,  $W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)$  y  $W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)$ .  $\tau(D_0^1)$  y  $\tau(A_0^{IS})$  son los tiempos de vida de ion libre de los iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  respectivamente, donde IS denota el estado inicial y 0 indica el estado base (ver Tabla 4.1),  $1/\tau(A_{FS}^{IS})$  son las tasas de relajación del  $\text{Er}^{3+}$  del estado superior IS al un estado inferior FS (Estado final = FS = IS - 1 donde IS = 4, 3 y 2). Estas tasas de relajación son obtenidas por medio de la teoría de Judd-Ofelt, los parámetros utilizados en nuestra simulación se encuentran reportados por Merino [Merino, Orera et al. 1991], los cuales se encuentran reportados en la Tabla 4.1. Es importante mencionar que los únicos parámetros libres en nuestras ecuaciones de razón microscópicas son  $W(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$ ,  $W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)$  y  $W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)$ . La probabilidad macroscópica es igual al promedio

de todos los iones de cada especie (X= D o A) por cada nivel de energía (ES=1..4) [Díaz-Torres, Barbosa-García et al. 1998]

$$\varphi_X^{Es}(t; C) = \frac{\sum_{i=1}^{N_x} P_X^{Es}(t; C)}{N_x} \quad (4.7)$$

Donde  $\varphi_X^{Es}(t; C)$  es función del tiempo, concentración de dopantes y los microparámetros de interacción. Con el fin de encontrar los microparámetros de interacción y ajustar las curvas de decaimiento modelada  $\varphi_X^{Es}(t; C)$  y experimental  $\Phi_X^{Es}(t; C)$ , definimos una función de error para minimizar. La función de error  $f$  definida es la diferencia entre la simulación y los datos experimentales para todos los niveles, todos los tipos de ion (A y D) y para cualquier tiempo:

$$f = \sum_C \sum_{Es} \sum_{X=A,D} \sum_{i=1}^{Nt} (\log \varphi_X^{Es}(t_i; C) - \log \Phi_X^{Es}(t_i; C))^2 \quad (4.8)$$

Donde  $f$  es una función no lineal con variables múltiples, el mínimo se encontró por medio de el método llamado Trust-Region- Reflective [Coleman and Li 1993; Byrd, Hribar et al. 1999; Waltz, Morales et al. 2006]. Los resultados de la optimización de esta ecuación se encuentran reportados en la Tabla 4.2 y las curvas de decaimiento predichas por nuestro modelo se encuentran en las Figuras 4.4 a 4.7.

Los resultados muestran que la distancia de Förster depende de la concentración de  $Er^{3+}$  y en todos los casos la transición  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{11/2})$  es mayor que las  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{13/2}, ^4F_{9/2})$  y  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{11/2}, ^2H_{11/2} + ^4S_{3/2})$ , indicando que la transición mas importante en la dinámica luminiscente es  $W(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$ . Adicionalmente con el fin de ajustar las curvas de decaimiento fue requerido que la tasa relajación  $Er(^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2})$  sea mas grande que los reportados en los tiempos de vida de ion libre  $Er(^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}) = (58.719 + 249.281) s^{-1}$ . Este aumento en la tasa de relajación, puede ser debido a la interacción de los iones de Er con residuos tales como residuos  $H_2O$ ,  $OH^-$  y  $CO^-$ , o bien a la existencia de canales de excitación que pueblen los niveles  $^4I_{13/2}$  por ejemplo el CR entre iones de  $Er^{3+}$ ,  $Er^{3+}(^4S_{3/2}, ^4I_{9/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{13/2})$ .

**Tabla 4.2: Resultados de la optimización de las ecuaciones de razón microscópicas.**

Muestra	Distancia de Förster (Å)		
Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> %	$R(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$	$R(D_0^1 \rightarrow A_3^1)$	$R(D_0^1 \rightarrow A_4^2)$
1/1%	6.010	5.996	5.996
2/0.1%	6.010	5.996	5.996
2/0.2%	10.575	8.929	5.913
2/0.5%	10.851	6.612	7.951
Muestra	Microparámetro de interacción [cm <sup>6</sup> /s]		
Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> %	$C_{06}(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$	$C_{06}(D_0^1 \rightarrow A_3^1)$	$C_{06}(D_0^1 \rightarrow A_4^2)$
1/1%	$4.96 \times 10^{-35}$	$4.89 \times 10^{-35}$	$4.89 \times 10^{-35}$
2/0.1%	$4.96 \times 10^{-35}$	$4.89 \times 10^{-35}$	$4.89 \times 10^{-35}$
2/0.2%	$1.47 \times 10^{-33}$	$5.33 \times 10^{-34}$	$4.50 \times 10^{-35}$
2/0.5%	$1.72 \times 10^{-33}$	$8.80 \times 10^{-35}$	$2.66 \times 10^{-34}$

Comparando los resultados obtenidos con resultados previos [Meza, Diaz-Torres et al. 2009] para el caso de ZrO<sub>2</sub> dopado con Yb<sup>3+</sup> en ausencia de iones de Er<sup>3+</sup> en el cual se estimo la transferencia de energía  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Yb^{3+}(^2F_{7/2}, ^2F_{5/2})$ . La transferencia  $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  es por lo menos once veces más grande que la transferencia de energía  $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ , lo que indica que la adición de Er<sup>3+</sup> al sistema ZrO<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup> aumenta los procesos de transferencia de energía.

## Conclusión

La dinámica de la emisión NIR y VIS para ZrO<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> fue analizada por medio de las ecuaciones de razón microscópicas. Los resultados de nuestro modelo nos permite ajusta datos experimentales satisfactoriamente considerando solo procesos de transferencia directa de energía entre los iones Yb<sup>3+</sup> a los iones Er<sup>3+</sup>, las distancias de Förster fueron determinadas y reportadas. La transferencia de energía norradiativa entre iones de Yb<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup> puede ser caracterizada por una interacción dipolo-dipolo, adicionalmente encontramos que la tasa de relajación norradiativa  $Er^{3+}(^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2})$  es mas grande que la predicha por los parámetros de

Judd-Ofelt. Esta diferencia es debida principalmente a la interacción de residuos como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}^-$ . La presencia de estos residuos no son considerados por el momento en nuestro modelo microscópico, sin embargo en el capítulo 6 discutiremos el efecto de los residuos superficiales en la dinámica luminiscente. Por otra parte, la tasa de transferencia de energía correspondiente a la transición a  $\text{Yb}^{3+} ({}^2\text{F}_{5/2}, {}^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+} ({}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{11/2})$  es el proceso más importante en la dinámica luminiscente del sistema  $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ .



---

# CAPITULO 5

## Dinámica de la emisión visible e infrarroja en nanobarras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ por medio de las ecuaciones de razón microscópicas

### Introducción

En el capítulo anterior estudiamos la dinámica luminiscente en nanocristales de  $\text{ZrO}_2$  dopados con  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ , para este caso nuestro modelo nos permite ajustar datos experimentales satisfactoriamente considerando solo procesos de transferencia directa de energía entre los iones  $\text{Yb}^{3+}$  a los iones  $\text{Er}^{3+}$ . En este capítulo aplicaremos el mismo modelo microscópico para el caso de nanobarras de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopadas con  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  con diferentes razones de etanol/agua y debido al método de síntesis tuvieron una morfología de nanobarras. Con el fin de estudiar su dinámica, se midieron los tiempos efectivos, espectros de difracción de rayos X, espectros de emisión y absorción. Nuestras simulaciones indican que la concentración de solvente juega un papel importante en el fenómeno de conversión ascendente.

### Método experimental

Las nanobarras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  codopados con 1 mol% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y 2 mol% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  fueron sintetizados por medio de método de precipitación hidrotermal vía cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), para dos diferentes razones de etanol/agua, 1:5 y 1:10. Los precursores utilizados fueron  $\text{YCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{YbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y CTAB como surfactante. En ambos casos, todos los componentes fueron mezclados con su correspondiente razón de etanol/agua

a temperatura ambiente. La precipitación se logró mediante la adición de hidróxido de sodio y la solución resultante fue transferida a una autoclave mantenida a 100 °C durante 20 h. El precipitado se lavó con agua destilada y se seco en un horno a 100 °C durante 15 h. Posteriormente fue calcinada a 1000 °C durante 3 h, con una velocidad de calentamiento de 31 °C / min. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron usando un equipo SIEMENS D-5005 provisto con radiación  $\text{Cu } K_{\alpha}$  a 1,5405 Å, se escaneo en el rango 15-80° 2 $\theta$  con incrementos de 0,02° y un tiempo de barrido de 2 s.

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) se realizó en microscopio JEM-2200FS con tensión de aceleración de 200 kV. La caracterización luminiscente se realizó con excitación 978 un sistema OPO (Spectra Physics MOPO) bombeado por el tercer armónico de un láser Nd: YAG pulsado de 10 ns. La emisión de fluorescencia se analizó con un monocromador Acton Pro 500i y dos tubos fotomultiplicadores Hamamatsu (R7400U-20 para la emisión VIS y R3809U-68 para la emisión NIR) conectado a un SR860 amplificador lock-in (Stanford Research). Los tiempos de vida de fluorescencia se midieron mediante la conexión del fotomultiplicador a un osciloscopio de 500MHz Lecroy digital. El sistema se controló con una PC. Todas las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron a temperatura ambiente.

## Resultados y discusión

El patrón de difracción de rayos X para las nanobarras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  se muestra en la Figura 5.1. Ambas muestras presentaron patrones casi idénticos y los picos de difracción característicos describen fase cúbica pura con parámetros de red de 10.6056 Å y 10.5818 Å para las muestras de 1:10 y 1:5, respectivamente. Estos valores concuerdan con JCPDS 41-1105 [Weber 1968; Baldinozzi, Berar et al. 1998]. Los iones dopantes de  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  se pueden encontrar en los sitios correspondientes a los itrios (sitios 24d y 8b). Ambas muestras presentan una morfología de nanobarras, como se puede observar los TEM, Figura 5.2. Para las muestras con 1:10 las nanobarras tiene una longitud de 745.6 nm y un diámetro de 55.2 nm, mientras que para las muestras de 1:5 la longitud es 1464.8 nm y diámetro de 75.4 nm.

Tomando en cuenta la concentración de dopante, tamaño, forma y distribución de iones, simulamos un gran número de nanobarras para estimar el promedio entre las distancias interionica entre iones  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ . La distancia interionica estimada es  $7,661 \pm 0,020 \text{ \AA}$  y  $7,820 \pm 0,0482 \text{ \AA}$  para las razones de etanol/agua de 1:5 y 1:10, respectivamente. Considerando que ambas muestras tiene el mismo parámetro de interacción y utilizando la tasa de transferencia de energía, podemos afirmar (utilizando la ecuación 2.9) que en la muestra con 1:5 el proceso de transferencia de energía es 13% más intenso que la muestra de 1:10.

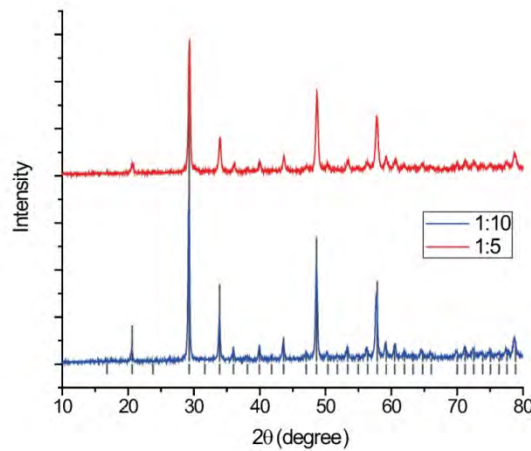


Figura 5.1: Difracción de rayos X para los nanobarras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ .

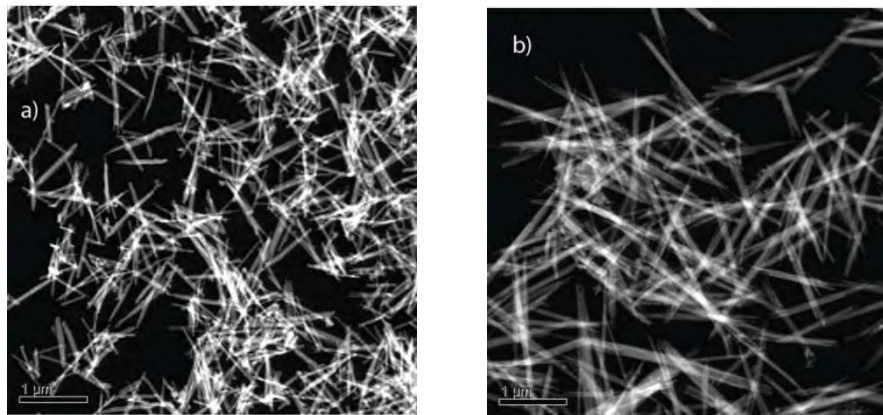


Figura 5.2: Imágenes TEM de los nanobarras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  para dos razones de solventes a) 1:10 y b) 1:5

Los espectros de absorción de las nanobarras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  para las dos muestras se muestran en la Figura 5.3. Los picos de absorción del  $\text{Er}^{3+}$  correspondientes a las transiciones a los estados fundamentales son 1536 nm ( $^4I_{13/2}$ ), 965 nm ( $^4I_{11/2}$ ), 800 nm ( $^4I_{9/2}$ ), 654 nm ( $^4F_{9/2}$ ), 539 nm ( $^4S_{3/2}$ ) y 522 nm ( $^2H_{11/2}$ ). La banda  $^2F_{5/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$  se traslapa con la banda  $^4I_{11/2}$  de absorción del  $\text{Er}^{3+}$ . Un pico adicional centrado en 1382 nm es observado, indicando la presencia de residuos de  $\text{H}_2\text{O}$ . Con el fin de comparar la cantidad de residuos para ambas muestras, dividimos el pico de absorción de los  $\text{H}_2\text{O}$  entre el pico de absorción del  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4I_{13/2}$ ), el resultado de esta división es 3.28 y 1.21 para 1:10 y 1:05, respectivamente. Esto concuerda con el hecho de que a mayor contenido de agua en la razón etanol/agua existirá más residuos de este en las muestras. En la Figura 5.4 se muestran los espectros de emisión visible de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  bajo una excitación de 978 nm. La emisión verde se observa en el rango de 510-580 nm, correspondiente a las transición  $\text{Er}^{3+}(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ , mientras que la emisión roja se observa entre 640 y 690 nm, correspondientes a las transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Se puede observar que la muestra 1:10 tiene en general una emisión menor que la muestra 1:5. Esto se debe en principio a la presencia de residuos de  $\text{H}_2\text{O}$  el cual inhibe la luminiscencia.

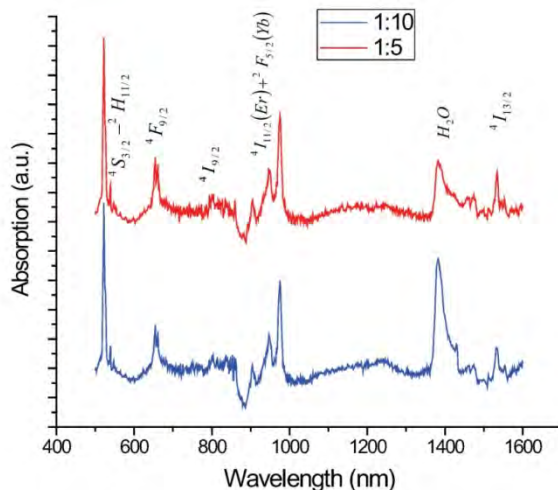


Figura 5.3: Espectros de absorción de los nanobarras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  con diferentes razones de etanol/agua.

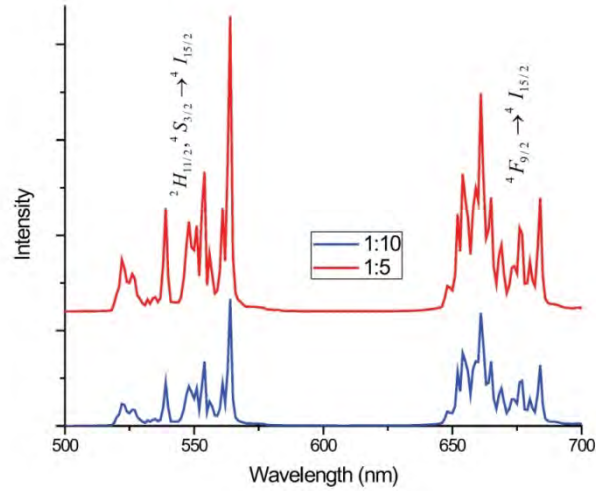


Figura 5.4: Espectros de emisión visible para  $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$  con diferentes razones de etanol/agua.

## Simulación de las curvas de decaimiento de $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$

Las ecuaciones de razón microscópicas utilizadas para el estudio de la dinámica luminiscente del  $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$  se pueden encontrar en el capítulo 5.

$$\frac{dP_{D_i}^1}{dt} = -\frac{1}{\tau_{D_0^1}} P_{D_i}^1 - P_{D_i}^1 \sum_{j=1}^{NA} W(D_0^1 \rightarrow A_2^0)_{ij} P_{A_j}^0 - P_{D_i}^1 \sum_{j=1}^{NA} W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)_{ij} P_{A_j}^1 - P_{D_i}^1 \sum_{j=1}^{NA} W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)_{ij} P_{A_j}^2$$

$$\frac{dP_{A_i}^1}{dt} = -\frac{1}{\tau_{A_0^1}} P_{A_i}^1 + \frac{1}{\tau_{A_1^2}} P_{A_i}^2 - P_{A_i}^1 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)_{ij} P_{D_j}^1$$

$$\frac{dP_{A_i}^2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{A_0^2}} P_{A_i}^2 - \frac{1}{\tau_{A_1^2}} P_{A_i}^2 + P_{A_i}^0 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_2^0)_{ij} P_{D_j}^1 - P_{A_i}^2 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)_{ij} P_{D_j}^1$$

$$\frac{dP_{A_i}^3}{dt} = -\frac{1}{\tau_{A_0^3}} P_{A_i}^3 + \frac{1}{\tau_{A_3^4}} P_{A_i}^4 + P_{A_i}^1 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)_{ij} P_{D_j}^1$$

$$\frac{dP_{A_i}^4}{dt} = -\frac{1}{\tau_{A_0^4}} P_{A_i}^4 - \frac{1}{\tau_{A_3^4}} P_{A_i}^4 + P_{A_i}^2 \sum_{j=1}^{ND} W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)_{ij} P_{D_j}^1$$

Donde  $N_D$  y  $N_A$  es el número de iones D y A dentro el nanocristal, el cual es proporcional a la concentración molar.  $P_{D_j}^1(t)$  es la probabilidad de encontrar al j-esimo donante excitado en el nivel 1.  $P_{A_i}^m(t)$  es la probabilidad de encontrar al i-esimo aceptor excitado en el nivel m ( $m = 1, \dots, 4$ ).  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{11/2})$ ,  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{13/2}, ^4F_{9/2})$  y  $Yb^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow Er^{3+}(^4I_{11/2}, ^2H_{11/2} + ^4S_{3/2})$  son denotadas como  $W(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$ ,  $W(D_0^1 \rightarrow A_3^1)$  y  $W(D_0^1 \rightarrow A_4^2)$ .  $\tau(D_0^1)$  y  $\tau(A_0^{IS})$  son los tiempos de vida de ion libre de los iones  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  respectivamente, donde IS denota el estado inicial y 0 indica el estado base (ver Tabla 5.1),  $1/\tau(A_{FS}^{IS})$  son las tasas de relajación del  $Er^{3+}$  del estado superior IS al un estado inferior FS (Estado final = FS = IS - 1 donde IS = 4, 3 y 2).

Los tiempos de vida de ion libre utilizados en las ecuaciones de razón microscópicas se encuentran reportados en la Tabla 5.1. En la Figura 5.5 se muestran las curvas de decaimiento experimental y modelada, los microparámetros de interacción utilizados así como los tiempos efectivos se encuentran reportados en la Tabla 5.2. Se observa que en general, los tiempos de vida efectivos de la muestra 1:5 son mas lentos que para las muestras 1:10. El tiempo efectivo del infrarrojo cercano es el más afectado por procesos de inhibición al aumentar los residuos  $H_2O$ . La eficiencia cuántica se reporta también en la Tabla 5.2, se puede observar una ligera disminución con el aumento de la razón etanol/agua. No obstante la intensidad de la emisión verde depende fuertemente del cambio de la razón etanol/agua.

**Tabla 5.1: Tiempo de vida de ion libre para  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  los cuales están reportados en [Weber 1968; Laversenne, Y. Guyot et al. 2004]**

	$\tau(D_0^1)$	$\tau(A_0^1)$	$\tau(A_0^2)$	$\tau(A_0^3)$	$\tau(A_0^4)$	$\tau(A_1^2)$	$\tau(A_2^3)$	$\tau(A_3^4)$
Tiempo ( $\mu s$ )	670	6030	6810	644	698	11.061	39.15	387.60

**Tabla 5.2: Tiempos efectivos experimentales y simulados, eficiencias cuánticas y microparámetros de interacción para nanobarras de  $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$**

Razón de solvente [Agua/etanol]		1:10		1:5	
		Experimental	Simulación	Experimental	Simulación
Tiempo de vida efectivo [ $\mu s$ ]	$\tau_e(A_0^1)$	6046.2	6002.9	6818.2	6779.5
	$\tau_e(A_0^3)$	269.4	284.8	290.5	316.1
	$\tau_e(A_0^4)$	248.4	283.0	250.3	298.4
	$\tau_e(D_0^1)$	344.9	352.1	416.9	291.3
Eficiencia cuántica	$Q(A_0^3)$	0.4183	0.4422	0.4511	0.4908
	$Q(A_0^4)$	0.3559	0.4080	0.3586	0.4275
Parámetros de Micro interacción Dipolo-dipolo [ $cm^6/s$ ]	$C(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$	$2.4719 \times 10^{-34}$		$6.4800 \times 10^{-35}$	
	$C(D_0^1 \rightarrow A_3^1)$	$1.6340 \times 10^{-34}$		$1.6340 \times 10^{-34}$	
	$C(D_0^1 \rightarrow A_4^2)$	$1.0475 \times 10^{-34}$		$1.0475 \times 10^{-34}$	
Distancia de Förster [A]	$R(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$	7.5		6	
	$R(D_0^1 \rightarrow A_3^1)$	7		7	
	$R(D_0^1 \rightarrow A_4^2)$	6.5		6.5	

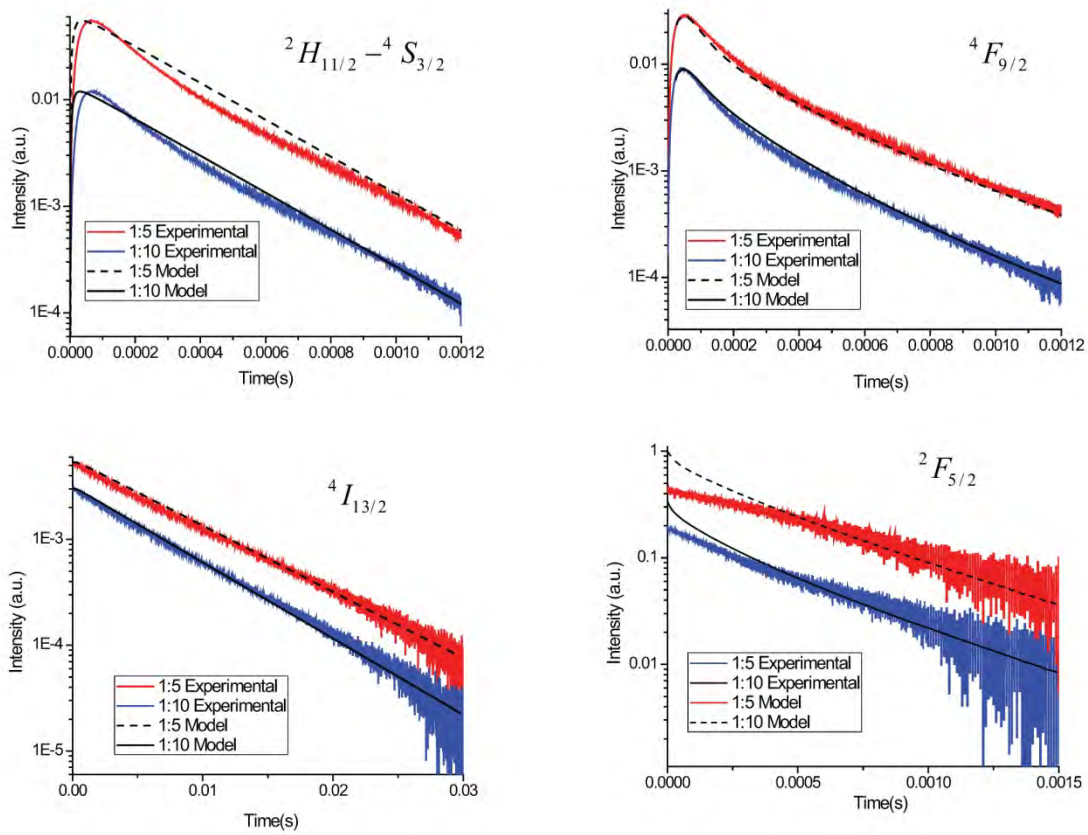


Figura 5.5: curva de decaimiento experimental y simulada para las bandas a) verde  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  b) roja  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  c) NIR  $Er^{3+} ({}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2})$  y d) NIR  $Yb^{3+} ({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2})$ .

En nuestras simulaciones encontramos que el valor del parámetro  $C(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$  para la muestra 1:10 es mas grande que para la muestra 1:5. De hecho, esta es la única diferencia entre los microparámetros de interacción entre muestras, esto se explica por la diferencia entre las razón de etanol/agua. Causando una rápida despoblación en el estado  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$  en la muestra 1:10 en comparación con la muestra 1:5, esto se encuentra reflejado en las curvas de decaimiento para el nivel  ${}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$ . Una de las mayores diferencias entre los datos experimentales y simulados corresponde a las curvas de las bandas verdes. En estas, el tiempo de subida (rise time) es mas corto que en el caso experimentales, esto sigue la existencia de canales adicionales que despueblan a los niveles  ${}^2H_{11/2} - {}^4S_{3/2}$ , como procesos de transferencia hacia atrás desde iones de  $Er^{3+}$  a  $Yb^{3+}$ . Procesos que no han sido considerados en nuestro Capítulo 5.



modelo. Con respecto a las curvas correspondientes a la emisión roja existe una excelente concordancia entre los resultados experimentales y simulados. Otra diferencia importante se da en las curvas de decaimiento para las curvas NIR del nivel  $\text{Yb}^{3+}$ , estas discrepancias entre los tiempos cortos indica la presencia de canales adicionales de transferencia de energía como la interacción de intercambio entre iones o bien una transferencia de energía entre a un tercer tipo de ion aceptor, el cual podría ser una OH en la superficie del nanotubo. Sin embargo, nuestra simulación con el enfoque más simple y tres procesos de transferencia de energía ajustan las curvas experimentales.

En el capítulo anterior estudiamos transferencia de energía para  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  donde se estimó los microparámetros de interacción  $C(D_0^1 \rightarrow A_2^0)$ ,  $C(D_0^1 \rightarrow A_3^1)$  y  $C(D_0^1 \rightarrow A_4^2)$ , ver tabla 5.2. Comparando estos parámetros con los reportados en la tabla 5.2 encontramos lo siguiente: (i) en promedio la transferencia de energía  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{11/2})$  es 5 veces más grande en la  $\text{ZrO}_2$  comparado con la  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . (ii) en promedio las transferencias de energía  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4I_{13/2}, ^4F_{9/2})$  y  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4I_{11/2}, ^2H_{11/2} + ^4S_{3/2})$  es 2 veces más grande en nanocristales de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  comparando con nanocristales de  $\text{ZrO}_2$ . Debido a que a que la transferencia de energía  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4I_{15/2}, ^4I_{11/2})$  proporciona población tanto capaz de generar emisión verde y roja, podemos concluir que la  $\text{ZrO}_2$  es un material idóneo que promueve la conversión ascendente.

## Conclusiones

En resumen se estudio la dinámica luminiscente de nanobarras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  con dos razones de etanol/agua al ser bombeado con un láser pulsado a 978 nm. Los tiempos efectivos, intensidad de emisión y tamaño de los nanocristales depende fuertemente de la razón etanol/agua. La muestra con 1:10 tiene un tiempo de vida e intensidad menor que la muestra 1:5, lo que concuerda con el hecho de que para más contenido de agua existirá más centros inhibidores OH,  $\text{H}_2\text{O}$ . Con respecto a la morfología encontramos que las razones de etanol/agua no afectan la fase cristalina sin embargo el tamaño de nanocristales se ve fuertemente afectado. Nuestros resultados están soportados con el uso de las ecuaciones de razón

microscópicas, el cual considera solo tres procesos de transferencia de energía y el tipo de interacción es dipolo-dipolo. Al igual que los nanocristales de  $\text{ZrO}_2\text{:Yb,Er}$  (Capítulo 5) la transferencia de energía directa  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4I_{13/2}, ^4F_{9/2})$  es el proceso dominante. A pesar de que el modelo es tan sencillo encontramos una gran concordancia entre los resultados experimentales y simulados. Las pequeñas diferencias de nuestras simulaciones y los datos experimentales pueden ser atribuidas a canales de desexcitación adicionales no considerados por nuestro modelo. Los resultados mostrados en el capítulo 4 y 5 nos indican que la presencia de los residuos inhibidores (por ejemplo OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2$ ) son fundamentales para el estudio de los procesos luminiscentes.

---

# CAPITULO 6

## Dependencia de la emisión verde por conversión ascendente con el tamaño y la concentración de contaminantes superficiales en nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$

### Introducción

Una de las características más importantes de los nanocristales es que sus propiedades físicas, dependen de su tamaño. El tiempo de vida de la emisión verde por conversión ascendente tiene una dependencia con el tamaño de partícula, la fase cristalina así como la cantidad de contaminantes en la superficie. La dependencia de la intensidad luminiscente con la fase cristalina y tamaño de cristal es resultado de un cambio (i) de la probabilidad de emisión de fotones y/o (ii) la probabilidad de emisión fonónica [Ghosh and Patra 2005]. Para determinar cual de estos dos mecanismos es dominante en la emisión luminiscente para nanocristales de  $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ , analizaremos la dinámica luminiscente de los niveles  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ . Uno de los parámetros más importantes en la modelación de la dinámica de procesos luminiscentes es el tiempo de vida. El tiempo de vida en su forma general se puede escribir como  $\tau = 1/(W_{RAD} + W_{NR} + W_{ET})$ , donde  $W_{RAD}$  es la razón de emisión radiativa (fotones) y  $W_{NR}$  es la razón de emisión noradiativa (fonones). El término  $W_{ET}$  es la transferencia de energía entre iones vecinos. Considerando una interacción dipolar, esta razón de transferencia de energía es proporcional al inverso de la distancia interiónica entre los iones donantes y aceptores. [Kim, Okahara et al. 2008; Shaw, Ruseckas et al. 2008]. Para una baja concentración de dopante el

termino  $W_{ET}$  entre iones de  $Er^{3+}$  es muy pequeño [Gamelin and Gamelin 2001]. Por tanto el tiempo de vida dependerá entonces de  $W_{NR}$  y  $W_{RAD}$ . El termino  $W_{RAD}$  depende básicamente de la morfología y la simetría [Zhu, Li et al. 2009], mientras que el termino  $W_{NR}$  depende fundamentalmente del espectro fonónico de la red. En consecuencia, el tiempo de vida puede cambiar por modificaciones en la simetría local, o/y por cambios en el espectro fonónico. La diferencia de energía entre los niveles  ${}^2S_{3/2}$  al  ${}^4F_{9/2}$  es aproximadamente igual a  $2800\text{ cm}^{-1}$  y la energía fonónica para la zirconia es alrededor de  $470\text{ cm}^{-1}$  [Chen, Somesfalean et al. 2007], por consiguiente  $W_{NR}$  necesita alrededor de 6 fonones, de aquí, que la contribución de  $W_{NR}$  a  $\tau$  es muy pequeña. Si la  $W_{ET}$  entre iones de  $Er^{3+}$  y  $W_{NR}$  son poco probables, el cambio del tiempo de vida para los niveles  ${}^2H_{11/2}$ - ${}^4S_{3/2}$  es debido a canales adicionales, como transferencia de energía entre iones de  $Er^{3+}$  a residuos orgánicos superficiales (por ejemplo  $CH_2$ ,  $OH^-$  o/y  $CO_2$ ). Las energías de absorción de  $CO_2$ ,  $CH_2$  y  $OH^-$  son alrededor de  $2350\text{ cm}^{-1}$ ,  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3740\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Estas energías son cercanas o menores que al gap de energía entre el nivel  ${}^4S_{3/2}$  y el nivel inferior inmediato  ${}^4F_{9/2}$ , por lo que existe una buena probabilidad de que se presenten procesos de transferencia desde este nivel ( ${}^4S_{3/2}$ ) hacia las impurezas orgánicas ( $OH$ ,  $CH_2$ ,  $CO_2$ ). En este capítulo estimaremos la  $W_{ET}$  desde iones de  $Er^{3+}$  hacia impurezas superficiales por medio de las ecuaciones de razón microscópicas; donde la fase y tamaño de nanocrystal será consideradas.

## Síntesis

Los nanocristales de  $ZrO_2:Er^{3+}$  fueron sintetizados usando el método de sol-gel y dopados con 0.2 mol% de  $Er^{3+}$ . Se utilizó como surfactante PLURONIC P-127, el cual fue añadido después de 10 min de agitación vigorosa. Las razones molares de surfactante fueron  $M_{rp} = PLURONIC/ZrO_2 = 0$  y  $0.0008$ . La solución se mezcló durante 1 h, transfiriéndolo después a un autoclave sellada. El tratamiento hidrotérmal se realizó a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Posteriormente, se dejó enfriar la autoclave a temperatura ambiente. Dos muestras se calcinaron a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por cinco horas y una más sin calcinado.

## Morfología y caracterización espectroscópica

Los patrones de difracción de rayos X (o en sus siglas en inglés XRD) fueron obtenidos usando un equipo SIEMENS D-5005 provisto de un tubo de Cu  $K\alpha$  con radiación a 1,5405 Å, el escaneo fue en el rango 15-80° 2 $\theta$  con incrementos de 0.02° y un tiempo de barrido de 2s. La microscopía electrónica de transmisión (o en sus siglas en inglés TEM) fue realizada con un microscopio electrónico de transmisión con voltaje acelerador de 200 kV. El espectro de absorción fue medidos por medio de un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 900 usando una esfera integradora de 1.5 pulgadas. El espectro de emisión para todas las muestras fueron obtenidas usando un diodo láser semiconductor de onda continua a 970 nm. La emisión fluorescente fue analizada con un monocromador Acton Pro 500i y un fotomultiplicador Hamamatsu R955 y para el infrarrojo cercano se uso un R950. Para medir el tiempo de vida se uso un chopper conectado a un Osciloscopio 500MHz Lecroy digital. El sistema fue controlado y registrado por una PC. Todas las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente.

Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (o en sus siglas en inglés FTIR) se obtuvieron usando un espectrómetro spectrum BX. Se uso un detector de DTGS, una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup> y anodización de Beer-Norton. Las mediciones se realizaron con el modo de reflectancia total atenuada (attenuated total reflectance o ATR) usando 100 mg de ZrO<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> el cual cubrió totalmente el área del dispositivo ATR. El espectro se obtuvo en el rango 1000 y 4000 cm<sup>-1</sup> con 20 escaneos por espectro. El equipo fue calibrado y verificado con una película de poliestireno como referencia.

## Discusión y resultados

### Morfología de los nanocristales de $\text{ZrO}_2, \text{Er}^{3+}$

La fase cristalina de los nanocristales de  $\text{ZrO}_2, \text{Er}^{3+}$  depende de la razón de surfactante y tiempo de calcinado, ver Figura 6.1. Para las tres muestras, se encuentran dos fases, la monoclinica y tetragonal. La fase dominante para todos los casos fue la monoclinica (90, 95 y 78.8 wt% para (a)  $\text{Mrp} = 0$ ,  $1000^\circ\text{C}$  -5 h, (b)  $\text{Mrp} = 0.0082$ ,  $1000^\circ\text{C}$  -0 min y (c)  $\text{Mrp} = 0.0082$ ,  $1000^\circ\text{C}$ -5 h., respectivamente). El tamaño de nanocristal se estimó por medio de la ecuación de Scherrer [Yen, Shionoya et al. 2006], ver Tabla 6.1. Para todos los casos el tamaño de nanocristal se confirmó con TEM, ver Figura 6.2.

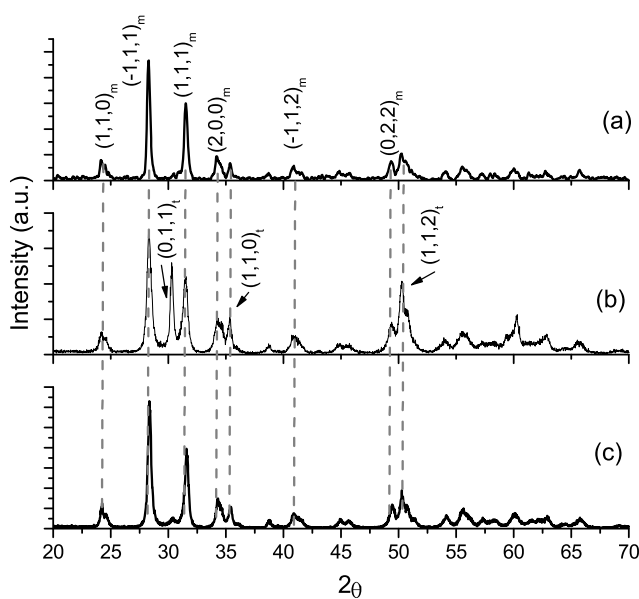


Figura 6.1: XRD de (a)  $\text{Mrp} = 0$ ,  $1000^\circ\text{C}$  -5 h, (b)  $\text{Mrp} = 0.0082$ ,  $1000^\circ\text{C}$  -0 min y (c)  $\text{Mrp} = 0.0082$ ,  $1000^\circ\text{C}$ -5 h.

Tabla 6.1: Tamaño de nanocrystal y resultados de ajustes por medio de las ecuaciones de razón microscópicas.

	Tamaño de Nanocrystal (nm)	54	82	120
CO <sub>2</sub>	$C_{06}^{CO}$ (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	$9.15 \times 10^{-34}$	$9.15 \times 10^{-34}$	$9.15 \times 10^{-34}$
	$R_{06}^{CO}$ (nm)	9.46	9.46	9.46
	Densidad superficial (iones/cm <sup>2</sup> )	$9.71 \times 10^{13}$	$8.76 \times 10^{13}$	$1.06 \times 10^{15}$
CH <sub>2</sub>	$C_{06}^{CH}$ (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	$6.04 \times 10^{-33}$	$6.04 \times 10^{-33}$	$6.04 \times 10^{-33}$
	$R_{06}^{CH}$ (nm)	12.95	12.95	12.95
	Densidad superficial (iones/cm <sup>2</sup> )	$6.55 \times 10^{10}$	$2.84 \times 10^{10}$	$5.75 \times 10^{14}$
	Mrp	0.0082	0.0082	0
	Tiempo de calcinado (h)	0 min	5	5

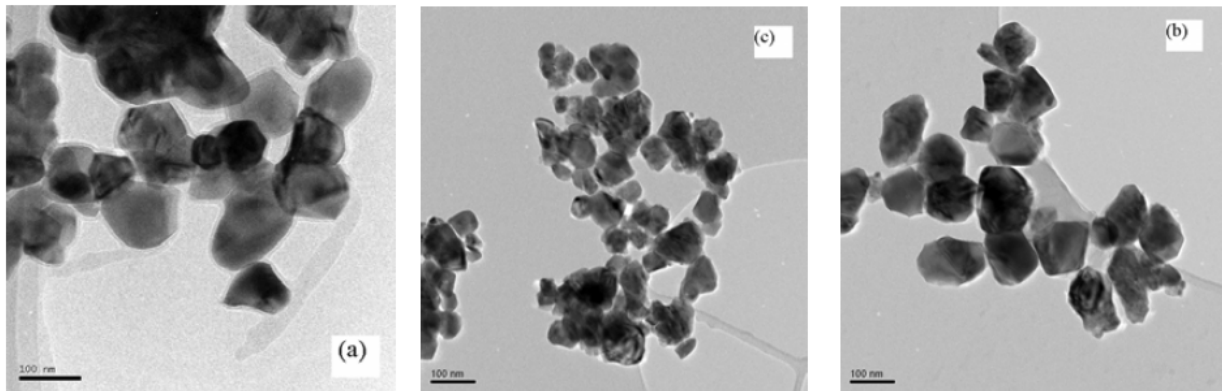
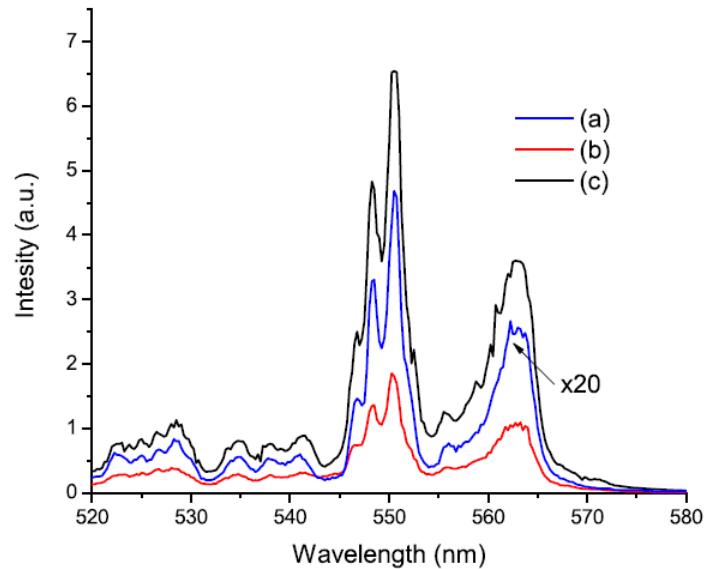


Figura 6.2: TEM de (a) Mrp = 0, 1000°C -5 h, (b) Mrp = 0.0082, 1000°C -5 h y (c) Mrp = 0.0082, 1000°C-0 min.

## Propiedades luminiscentes de ZrO<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup>

El espectro de emisión bajo una excitación de 970 nm en ZrO<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> se muestra en la Figura 6.3. La emisión verde observada esta centrada aproximadamente en 550 nm, y es atribuida a la transición  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , la emisión roja en todos los casos es despreciable comparada con la emisión verde. Para todos los casos estudiados la coordenada de color es casi la misma ( $x = 0.310$ ,  $y = 0.681$ ). En la Figura 6.3 se muestra una clara dependencia del espectro de emisión

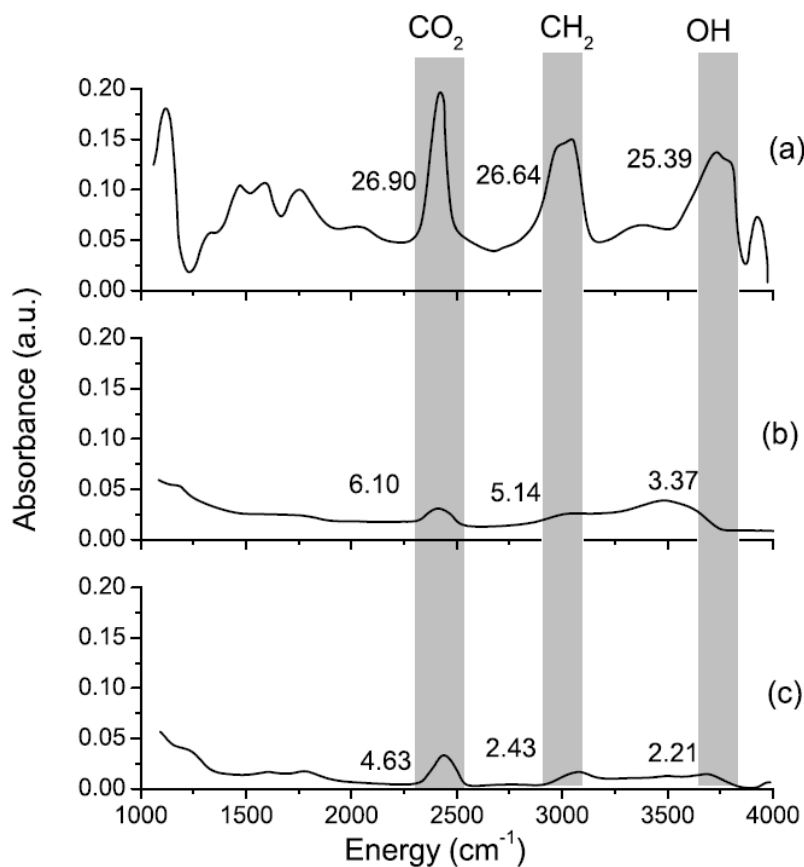
(en específico, la intensidad) con el tiempo de calcinado y la concentración de surfactante. Es bien sabido que un aumento del tiempo de calcinado reduce la cantidad de contaminantes superficiales y de esta manera aumenta la intensidad emitida de la muestra.



**Figura 6.3:** Espectro de emisión (a)  $M_{rp} = 0$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  -5 h, (b)  $M_{rp} = 0.0082$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  -0 min y (c)  $M_{rp} = 0.0082$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ -5 h. El espectro de emisión para  $M_{rp} = 0$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  -5h es muy pequeño.

La presencia de residuos orgánicos es cuantificable mediante un espectro de absorción, ver Figura 6.4. La muestra sin surfactante (Figura 6.4a) calcinada a 5 h a  $1000^{\circ}\text{C}$  muestra varias bandas asociadas a diferentes componentes:  $3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ),  $1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH-CH}_2$ , OH),  $1050\text{ cm}^{-1}$  (CH) y  $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  (OH). La banda centrada en  $2350\text{ cm}^{-1}$  esta asociada con residuos de  $\text{CO}_2$  en la superficie, los cuales fueron introducidos durante el método de síntesis. Además en la Figura 6.4 se muestran las integrales de la absorbancia para  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{OH}^-$  alrededor de  $2288\text{-}2578\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{-}3115\text{ cm}^{-1}$  y  $3606,3830\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La muestra sin surfactante tiene más centros  $\text{CO}_2$  que la muestra con surfactante. Esto nos indica que el surfactante reduce la concentración de residuos superficiales. Este resultado es parecido al efecto del calcinado, es decir, un aumento en el tiempo de calcinado reduce el contenido de residuos superficiales.





**Figura 6.4: Espectro FTIR. (a) Mrp = 0, 1000°C -5 h, (b) Mrp = 0.0082, 1000°C -0 min y (c) Mrp = 0.0082, 1000°C-5 h.**

Con el fin de determinar que residuo orgánico interactúa en el nivel  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  medimos el espectro de absorción. En la Figura 6.5a se muestra el espectro de absorción de  $ZrO_2:Er^{3+}$  con  $Mrp = 0.0008$ . Los picos observados medidos desde el estado base son  $15300\text{ cm}^{-1}$  ( ${}^4F_{9/2}$ ),  $18280\text{ cm}^{-1}$  ( ${}^4S_{3/2}$ ) y  $19230\text{ cm}^{-1}$  ( ${}^2H_{11/2}$ ). Para determinar la diferencia de energía entre los niveles  ${}^2H_{11/2}$  -  ${}^4S_{3/2}$  y el nivel inferior inmediato  ${}^4F_{9/2}$  derivamos el espectro de absorción (la Figura 6.4b), encontrando una diferencia de  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Esta energía es casi resonante con los residuos superficiales ( $CO_2$ ,  $CH_2$  y  $OH$  centrados en  $2350\text{ cm}^{-1}$ ,  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3740\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). La transferencia de energía entre iones de  $Er^{3+}$  con estos residuos superficiales requiere +0.95, -.45 y -2 fonones (para  $CO_2$ ,  $CH_2$  y  $OH$ , respectivamente). Las tres transiciones son posibles, sin

embargo debido a que las dos primeras requieren menos fonones, consideramos que son más probables. Es decir consideremos que el cambio en la luminiscencia es debido principalmente a los  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_2$ . En la Figura 6.6 se muestran las curvas de decaimiento para todas las muestras. Es evidente que las curvas de decaimiento dependen de la razón de surfactante y del tiempo de calcinado.

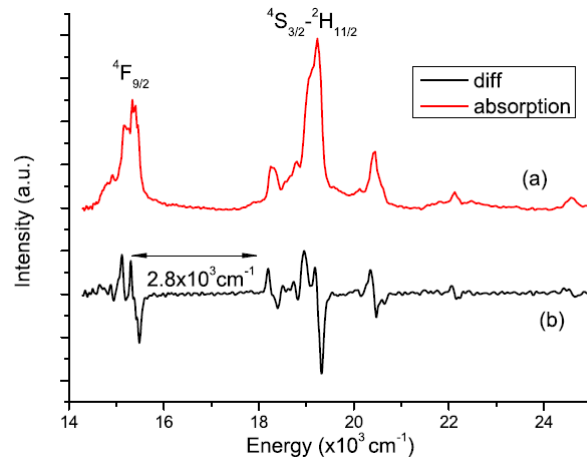


Figura 6.5: (a) Espectro de absorción de nanocristales de  $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$  con  $\text{Mrp} = 0.0008$ . (b) derivada del espectro de absorción. La diferencia de energía entre los niveles  ${}^4\text{F}_{9/2}$  y  ${}^4\text{S}_{3/2}$  es igual a  $2800\text{ cm}^{-1}$ .

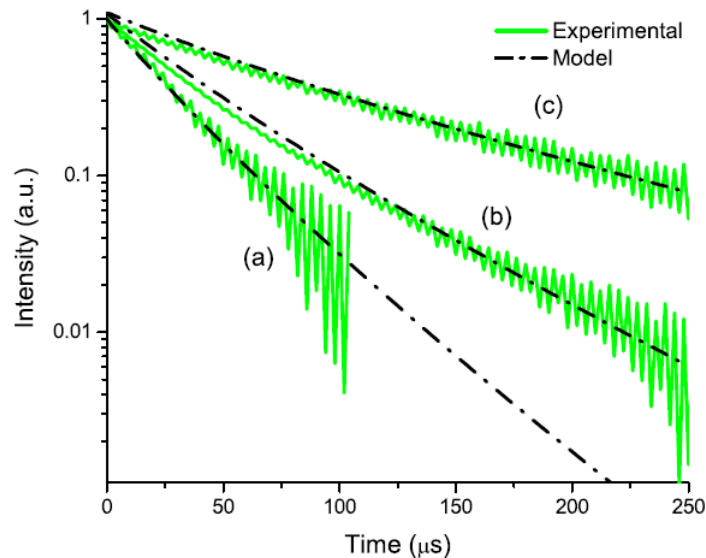


Figura 6.6: Simulación y curvas de decaimiento experimental de (a)  $\text{Mrp} = 0$ ,  $1000^\circ\text{C} -5\text{ h}$ , (b)  $\text{Mrp} = 0.0082$ ,  $1000^\circ\text{C} -0\text{ min}$  y (c)  $\text{Mrp} = 0.0082$ ,  $1000^\circ\text{C} -5\text{ h}$ .

## Modelo teórico

Existe una gran variedad de mecanismos para la generación de conversión ascendente. Debido a la baja concentración de dopante consideramos que los niveles ( ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ) se poblan debido un proceso de GSA/ESA [Gamelin and Gudel 2001; de Sousa and Nunes 2002; Caldiño, Jaque et al. 2008; Nakamura, Ogawa et al. 2009] en vez de procesos de ETU. El proceso de GSA/ESA, para nuestro caso de estudio consiste básicamente de dos pasos. (i) Debió al bombeo, iones en el estado base son promovidos a un estado excitado ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ). (ii) Una vez que algunos iones se encuentra en el estado excitado, debido al bombeo, algunos otros iones son promovidos a un nivel superior ( ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ), ver Figura 6.7. Con el fin de estudiar la inhibición de la luminiscencia y tiempo de vida se propone una transferencia de energía entre iones de  $Er^{3+}$  a centros  $CO_2$  y  $CH_2$ . Las ecuaciones de razón microscópica se pueden escribir como:

$$\frac{dP_i({}^4S_{3/2}, t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} P_i({}^4S_{3/2}, t) - P_i({}^4S_{3/2}, t) \sum_{j=1}^{N_{CO}} W_{ij}^{CO} - P_i({}^4S_{3/2}, t) \sum_{j=1}^{N_{CH}} W_{ij}^{CH} \quad (6.1)$$

$$\frac{1}{\tau} = \sum_x [W^{RAD}({}^4S_{3/2} \rightarrow x) + W^{NR}({}^4S_{3/2} \rightarrow x)], \text{ con } x = {}^4I_{9/2}, {}^4F_{9/2}, {}^4I_{11/2} \text{ and } {}^4I_{13/2} \quad (6.2)$$

$$W_{ij}^{CO} = \frac{C_{06}^{CO}}{R_{ErCO_j}^6} \quad (6.3)$$

$$W_{ij}^{CH} = \frac{C_{06}^{CH}}{R_{ErCH_j}^6} \quad (6.4)$$

$$C_{06}^{CO} = (R_{06}^{CO})^6 W^{RAD}({}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}) \quad (6.5)$$

$$C_{06}^{CH} = (R_{06}^{CH})^6 W^{RAD}({}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}) \quad (6.6)$$

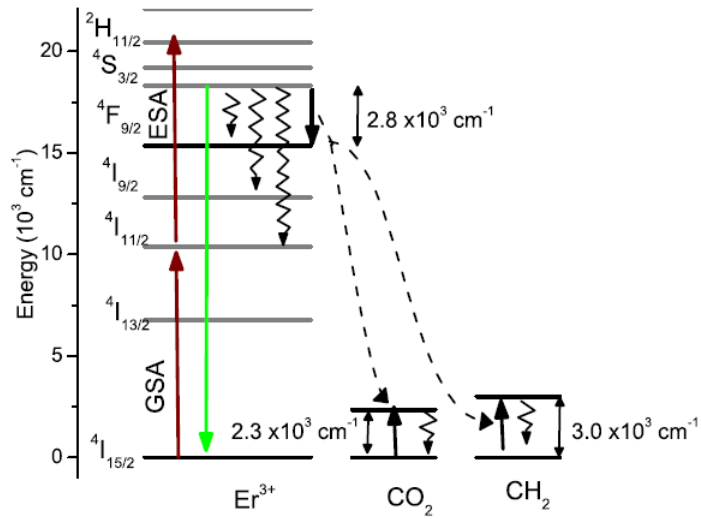


Figura 6.7: Diagrama de niveles de energía para  $ZrO_2:Er^{3+}$ , Se considera la transferencia de energía entre  $Er^{3+}$  hacia  $CO_2$  y  $CH_2$ .

Donde  $P_i(4S_{3/2}, t)$  es la probabilidad de encontrar la  $i$ -ésimo ion de  $Er^{3+}$  excitado en el nivel  $2H_{11/2}$ ,  $4S_{3/2}$  al tiempo  $t$ .  $1/\tau$  es la suma de las tasas de emisión radiativas ( $W_{RAD}$ ) y norradiativas ( $W_{NR}$ ), [Gómez, Maciel et al. 2008].  $W_{ij}^{CO}$  es la transferencia de energía norradiativa entre el  $j$ -ésimo  $Er^{3+}$  y el  $i$ -ésimo  $CO_2$  separado por una distancia de  $R_{Er,CO_j}$ ,  $W_{ij}^{CH}$  es la transferencia de energía no radiativa entre el  $j$ -ésimo  $Er^{3+}$  y el  $i$ -ésimo  $CH_2$  separado por una distancia de  $R_{Er,CH_j}$ .  $C_{06}^{CO}$  y  $C_{06}^{CH}$  son los microparámetros de interacción dipolo-dipolo.  $R_{06}^{CO}$  y  $R_{06}^{CH}$  son las distancias de Förster para los pares de  $Er^{3+}-CO_2$  y  $Er^{3+}-CH_2$  respectivamente [Wolber and Hudson 1979; Rai and Hazarika 2008]. La solución de la ecuación microscópica es:

$$P_i(4S_{3/2}, t) = P_i(4S_{3/2}, 0) \exp(-t/\tau) \exp(-W_{ij}t) \quad (6.7)$$

Con

$$W_{ij} = \sum_{j=1}^{N_x} W_{ij}^{CO} + \sum_{j=1}^{N_y} W_{ij}^{CH} \quad (6.8)$$

La probabilidad macroscópica es igual al promedio sobre todos los iones de  $Er^{3+}$  [Meza, Diaz-Torres et al. 2009]

$$P({}^4S_{3/2}, t) = \frac{1}{N_{Er}} \sum_{i=1}^{N_{Er}} P_i({}^4S_{3/2}, t) = P({}^4S_{3/2}, 0) \exp(-t/\tau) \sum_{i=1}^{N_{Er}} \frac{\exp(-W_{ij}t)}{N_{Er}} \quad (6.9)$$

Con el fin de ajustar nuestro modelo con los tiempos experimentales, definimos la siguiente función de error correspondiente a las diferencias cuadradas de los tiempos experimentales y simulados:

$$f = \left( \tau_{exp}^i - \tau_{model}^i \right)^2 / \tau_{exp}^i + \left( \tau_{exp}^{ii} - \tau_{model}^{ii} \right)^2 / \tau_{exp}^{ii} + \left( \tau_{exp}^{iii} - \tau_{model}^{iii} \right)^2 / \tau_{exp}^{iii} \quad (6.10)$$

$\tau_{exp}^i$ ,  $\tau_{exp}^{ii}$  y  $\tau_{exp}^{iii}$  son los tiempos de vida experimental de  $Mrp = 0$ ,  $1000^\circ C - 5h$ ,  $Mrp = 0.0082$ ,  $1000^\circ C - 5 h$  y  $Mrp = 0.0082$ ,  $1000^\circ C - 0 min$ .  $\tau_{model}^i$ ,  $\tau_{model}^{ii}$  y  $\tau_{model}^{iii}$  son los tiempos efectivos predichos por nuestro modelo. Los tiempos efectivos se calcularon usando la siguiente relación:

$$\tau_{model} = \int P({}^4S_{3/2}, t) dt / P({}^4S_{3/2}, 0) \quad (6.11)$$

$f$  depende de  $N_{CO}$ ,  $N_{CH}$ ,  $C_{06}^{CO}$  y  $C_{06}^{CH}$  los cuales son parámetros desconocidos. Con el propósito de minimizar  $f$  usamos un algoritmo genético llamado Generalized Pattern Searches [Audet and J. E. Dennis 2002; Lewis and Torczon 2002]. Una vez minimizada la función  $f$  encontramos los parámetros desconocidos los cuales se encuentran recolectados en la Tabla 6.1.

En resumen, los pasos para resolver las ecuaciones de razón microscópicas son: (1) Generar tres nanocristales con un diámetro de 54, 82 y 120 nm, usando los parámetros de red. En nuestro caso sólo utilizamos la fase dominante (la monoclinica). (2) Colocamos a los iones de  $Er^{3+}$  aleatoriamente dentro de sus posibles sitios cristalinos correspondientes a las posiciones de  $Zr^{4+}$  a lo largo de todo el volumen del nanocristal, el numero de iones de  $Er^{3+}$  es proporcional a

la concentración molar sintetizada experimentalmente. En contraste, los contaminantes residuales son colocados en la superficie con contracciones proporcionales a la razón entre bandas de los espectros FTIR. (3) Se calcula la distancia entre todos los iones de  $Er^{3+}$  y todos los residuos superficiales. (4) Usando los tiempos de vida de ion libre [Gómez, Maciel et al. 2008] y las distancias interiónicas, evaluamos la ecuación 6.9. (5) Finalmente, resolvemos la ecuación 6.10 usando algoritmos genéticos. Este algoritmo repite los pasos (2) al (5) con el fin de minimizar el valor de la ecuación 6.10.

La optimización de nuestro modelo con las mediciones experimentales se muestra en la figura 6.6. Es importante notar que los mismos microparámetros de interacción ajustan las tres muestras estudiadas. Es decir, los microparámetros de interacción son característicos del par  $Er^{3+}$ - $CO_2$  (o  $Er^{3+}$ - $CH_2$ ), y no depende de la concentración de  $Er^{3+}$  o  $CO_2$  (o  $CH_2$ ). Adicionalmente, la concentración superficial  $N_{CO}$ ,  $N_{CH}$ , son proporcionales a las integral de los espectros de absorbancia, ver figura 6.4.  $N_{CO}$ ,  $N_{CH}$ , en general aumentan con al incremento del tamaño de partícula pero sus valores tiene un orden de magnitud mas pequeño con muestras sintetizadas con pluronic p-127. De este modo, el numero de contaminantes superficiales es reducido considerablemente en las nanopartículas sintetizadas con pluronic p-127. La concentración de contaminantes superficiales es un factor muy importante en la inhibición de la fluorescencia. Y de aquí la importancia de buscar surfactantes que reduzcan los residuos superficiales producidos en la etapa de síntesis, y en particular reducir modos vibracionales en los rangos 2450 a 3350 a  $cm^{-1}$ .

El tamaño de nanocrystal es responsable en gran medida de la interacción de los contaminantes superficiales con los iones activos en el interior del nanocrystal. La probabilidad de transferencia de energía de un solo par de  $Er^{3+}$ - $CO_2$  a una distancia fija  $R_{ErCO_2}$  esta dada por [Lakowicz, 2006]

$$E = \frac{(R_{06}^{CO})^6}{R_{ErCO_2}^6 + (R_{06}^{CO})^6} \quad (6.12)$$

Para distancias menores que  $R_{06}^{CO}$  la probabilidad de una transferencia de energía entre pares de  $Er^{3+}$ - $CO_2$  es por arriba del 50%. En este caso, la inhibición de la luminiscencia es más probable debido que los iones de  $Er^{3+}$  pierden su energía debido a los residuos superficiales. Por el contrario, si la distancia interionica es mayor que  $R_{06}^{CO}$ , la emisión de fotones será mas probable. Entonces, para cada nanocristal es posible considerar una cascara con profundidad de 9.46 nm (en el caso del par  $Er^{3+}$ - $CO_2$ ), de manera que si un ion de  $Er^{3+}$  se encuentra dentro de esta cascara, este será fuertemente inhibido por los residuos superficiales de  $CO_2$ . En correspondencia los iones de Er situados en el núcleo interno de los nanocristales casi no serán inhibidos. Con esto en mente, es posible cuantificar la razón del efecto superficial de los residuos  $CO_2$  y el efecto del volumen total del nanocristal considerando que los iones de  $Er^{3+}$  se encuentran homogéneamente distribuidos con la siguiente relación

$$\frac{V_{Shell}}{V_{nanocryst}} = \frac{(d/2)^3 - (d/2 - R_{06}^{CO})^3}{(d/2)^3} = \left[ 1 - \left( 1 - 2 \frac{R_{06}^{CO}}{d} \right)^3 \right] \quad (6.13)$$

Donde  $d$  es el diámetro del nanocristal y  $R_{06}^{CO}$  es la distancia de Förster (o distancia de microinteracción dipolo-dipolo) del par  $Er$ - $CO_2$ . Ahora bien, si consideramos que la inhibición de la fluorescencia es proporcional al numero de iones de Er, los cuales están sujetos a una fuerte interacción con los centros  $CO_2$ , ( $R_{ErCO_2} < R_{06}^{CO}$ ), entonces la ecuación 6.13 nos da una idea de lo fuerte de la inhibición de la fluorescencia en función del tamaño de nanocristal. Por lo tanto, cuando el tamaño del nanocristal aumenta, la extinción de la fluorescencia debido a la transferencia de energía no radiativa entre centros superficiales se reducirá, alrededor de 72, 54 y 49% para nanocristales con diámetros promedio de 54, 82 y 120, respectivamente. En la ecuación 6.13 nos indica que para diámetros menores de  $2 R_{06}^{CO} = 18.92$  todos los iones activos de  $Er^{3+}$  serán inhibidos fuertemente, incluso al 100%. Esta afirmación concuerda con las curvas de decaimiento (ver figura 6.6) de las muestras con pluronic, pero no con la muestra sin pluronic. La muestra sin pluronic tiene dimensiones más grandes y es la que presenta mayor inhibición. Esta discrepancia se explica con el hecho de que esta muestra tiene la mayor

concentración de impurezas superficiales. Por lo tanto, la inhibición global de la fluorescencia depende principalmente de los siguientes puntos: (i) la razón de distancias  $2 R_{06}^{CO} / d$  y  $2 R_{06}^{CH} / d$ . (ii) la concentración efectiva de contaminantes superficiales. Como mencionamos anteriormente, las distancias de Förster  $R_{06}^{CO}$  y  $R_{06}^{CH}$  solo dependen de la naturaleza de los pares de  $Er^{3+}$ - $CO_2$  y  $Er^{3+}$ - $CH_2$  y son independientes de la concentración o de los proceso de síntesis. Por el contrario, la concentración superficial de contaminantes dependen fuertemente de los proceso de síntesis. En resumen, existe un compromiso entre el tamaño y la concentración de contaminantes superficiales.

## Conclusión

La dinámica luminiscente de  $ZrO_2: Er^{3+}$  en función de los componentes residuales en la superficie y el tamaño de nanocristales fue estudiada. Una estimación de  $R_{06}$  entre  $Er^{3+}$  al  $CO_2$  y  $CH_2$  fue calculada utilizando las ecuaciones razón microscópicas encontrado que el efecto de estos residuos al igual que el tamaño de nanocristal son responsables de la magnitud de la inhibición de las propiedades luminiscentes. Nuestro modelo ajusto favorablemente la curva de decaimiento de la banda  ${}^2H_{11/2}$ - ${}^4S_{3/2}$ , además los microparámetros de interacción son reportados. El intercambio de energía entre los elementos  $Er^{3+}$ ,  $CH_2$  y  $CO_2$  en nanocristales se caracteriza por una interacción dipolo-dipolo independiente de la concentración de donante y del método de síntesis.



---

# CAPITULO 7

## Conclusión general

Las ecuaciones de razón en su enfoque microscópico y macroscópico fueron analizadas y aplicadas. Por medio de las ecuaciones de razón nos fue posible estudiar la dinámica luminiscente de nanocristales dopados con tierras raras. Los aspectos más importantes de nuestro trabajo fueron:

- (i) Encontramos una relación entre densidad de iones de banda roja/verde para nanocristales de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  dopados con Yb-Er por medio de las ecuaciones de razón estacionarias, esta relación resulto en una ecuación lineal dependiente la de contracción de dopante y del material anfitrión.
- (ii) Se estableció un conjunto de ecuaciones que predicen el comportamiento la coordenada de color CIE 1931 para nanocristales de  $Y_2O_3$  y  $ZrO_2$  dopados con Yb-Er, esta ecuación depende principalmente de contracción de dopante y del material anfitrión. De los dos nanocristales estudiados, la Itria es el mejor candidato para la sintonalidad de la coordenada de color cromática debido a su espectro de color es mas amplio. Otro aspecto favorable de la itria es que la fase cristalina (cubica) no depende de la concertación de dopantes, por lo cual la predicción de la coordenada de color tiene una menor incertidumbre.
- (iii) La emisión ascendente y descendente desde el punto microscópico fue estudiada, para dos nanocristales ( $ZrO_2$  y  $Y_2O_3$ ) dopados con  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$ . Los resultados de nuestro modelo nos permitieron ajusta datos experimentales satisfactoriamente. Adicionalmente las distancias de Förster entre  $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$  fueron determinadas y reportadas. En ambos casos la transferencia de energía noradiativa entre iones de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  puede ser caracterizada por una interacción dipolo-dipolo, en promedio la tasa de

transferencia de energía  $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}, ^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Er}(^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{11/2})$  es cinco veces mas grande en nanocristales de  $\text{ZrO}_2$  que en  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

- (iv) Se encontró una dependencia del efecto de residuos superficiales y tamaño de nanocristal en la dinámica luminiscente para nanocristales de  $\text{ZrO}_2$  dopados con  $\text{Er}^{3+}$ . Estos residuos superficiales inhiben la luminiscencia (Intensidad y tiempo de vida). La magnitud de inhibición depende principalmente de dos factores, la concentración de residuos superficiales y el tamaño de nanocristal. Para una concentración fija de residuos superficiales, la inhibición de la luminiscencia será mayor en nanocristales pequeños que para tamaños grandes, debido a que la tasa de transferencia de los iones donantes hacia los centros inhibidores depende del inverso de la distancia entre estos. Sin embargo, una gran concentración de residuos superficiales aumentara la probabilidad de inhibición de la luminiscencia. En resumen, existe un compromiso entre el tamaño y residuos superficiales para la generación de muestras con alta eficiencia luminosa. Nuestros resultados están soportados con mediciones experimentales, simulaciones de las ecuaciones de razón microscópicas, con una estupenda concordancia entre estos.

Las aplicaciones de los materiales luminiscentes son numerosas (aplicaciones medicas, militares, de seguridad, tecnológicas, etc.), lo que nosotros ofrecemos es un método para predecir y optimizar las propiedades de estos materiales. Las principales propiedades luminiscentes de cualquier material son: la intensidad, su color de emisión y tiempo de vida. Estas tres propiedades fundamentales las expresamos en función de la concentración de dopantes, residuos orgánicos, fase cristalina, tamaño y forma de nanocristal.

## Perspectivas

Con respecto a los algoritmos, estos están optimizados para funcionar en PCs de escritorio y utilizar en lo posible el 100% de los recursos. En general esto es una ventaja, ya que no requiere una gran inversión en equipo. Por el contrario, su principal desventaja es cuando se analiza tamaños de nanocristales superiores a los 80 nm, el cálculo es relativamente lento,

pero no imposible. Otro inconveniente, es el sobrecalentamiento de la PC cuando el tiempo de simulación se prolonga. Durante mi investigación fue muy común este fenómeno haciéndose presente en fuentes quemadas o algunos otros componentes electrónicos estropeados. Las posibles soluciones son: usar Cluster programming o Cloud Programming con el fin de alcanzar altos rendimientos y eficiencias. *Alto rendimiento*: Son clusters (o nubes) en los cuales se ejecutan tareas que requieren de gran capacidad computacional, grandes cantidades de memoria, o ambos a la vez. El llevar a cabo estas tareas puede comprometer los recursos del cluster (o nubes) por largos periodos de tiempo. *Alta eficiencia*: Son clusters (o nubes) cuyo objetivo de diseño es el ejecutar la mayor cantidad de tareas en el menor tiempo posible. Existe independencia de datos entre las tareas individuales. El retardo entre los nodos del cluster no es considerado un gran problema.

---

# PUBLICACIONES Y CONGRESOS

## Publicaciones

De la Rosa, E. Solis, D. Diaz-Torres, L. A. Salas, C. O. Meza (2008) "Blue-green upconversion emission in  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}$  nanocrystals" Journal of Applied Physics, Volume 104, Issue 10, pp. 103508-103508-6

O. Meza, L. A. Diaz-Torres, P. Salas, E. D. I. Rosa, C. Angeles-Chavez and D. Solis (2009). "Cooperative Pair Driven Quenching of  $\text{Yb}^{3+}$  Emission in Nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}$ ." Journal of Nano Research 5.

Tzarara López-Luke, Elder de la Rosa, Ana Lilia González-Yebra, O. Meza. (2010) "Synthesis and characterization of up-conversion emission on lanthanides doped  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals coated with  $\text{SiO}_2$  for biological applications" Proc. SPIE, Vol. 7576, 75760T;

O. Meza, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, E. De la Rosa and D. Solis. (2010) "Color tunability of the upconversion emission in Er–Yb doped the wide band gap nanophosphors  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ " Materials Science and Engineering: B Volume 174, Issues 1-3, 25, Pages 177-181

D. Solis, E. De la Rosa, O. Meza, L. A. Diaz-Torres, P. Salas, and C. Angeles-Chavez (2010) "Role of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  concentration on the tunability of green-yellow-red upconversion emission of codoped  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  nanocrystals" J. Appl. Phys. 108, 023103; (9 pages)

O. Meza, L. A. Diaz-Torres, P. Salas, C. Angeles-Chavez, A. Martínez, J. Morales, and J. Oliva (2010), "Dynamics of the Green and Red Upconversion Emissions in  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ -Codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Nanorods" Journal of Nanomaterials Volume 2010, Article ID 491982, 8 pages

D. Solís, T. López-Luke, E. De la Rosa, O. Meza, S. Anderson, (2010) "Syntonized white up-converted emission by  $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals", Photonics West Conference, Proc. of SPIE Vol. 7617 76171Q-1 (2010).

## Congresos

- [ 15-18 de Mayo del 2007 ] Second Mexican workshop on Nanostructured Materials. Plenaria "Energy Transfer driven Visible Unconversion in  $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$  Nanorods", Puebla
- [ 20-24 de argots del 2007 ] 16TH International Laser Physics Workshop, Leon Guanajuato
- [ Noviembre del 2007 ] Second Mexican workshop on Nanostructured Materials. Se presento una platica titulada Energy Transfer Master Equations for Visible Upconversion Fluorescence in  $ZrO_2:Yb^{3+},Er^{3+}$  nanocrystals, Monterrey
- [ 24-26 November 2008] Size and Shape effect on the visible and NIR fluorecence lifetimes of nanocrystalline upconversion phosphors. Nanotech Mexico City. Mexico. Poster
- [ 24-26 November 2008] Upconversion dynamic of red and green emissions in  $ZrO_2:Er-Yb$  nanorods. Nanotech Mexico City. Mexico.
- [ 7 August 2008] An introduction of Fiber Sensors, Principles, Applications and Prospects. CIO, Guanajuato, Mexico. Curso
- [ March 30 to April 5, 2008] International School on Vibrational Spectroscopies: a hands-on introduction to ABINIT. Queretaro, Mexico, Curso
- [ March 30 to April 5, 2008] Upconversion simulation via Non-radiative energy transfer in  $ZrO_2:Yb_3-Er$  International School on Vibrational Spectroscopies: a hands-on introduction to ABINIT. Queretaro, Mexico, Poster
- [Agosto 7-10 del 2008] SPIE STUDENT CHAPETER An Introduction of fiber Sensors, Principles, Applications and Prospects. . Centro de Investigaciones en Óptica, León Guanajuato.
- [ 16-21 de agosto 2009] XVIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH Color tunability of the upconversion emission in Er-Yb dope the wide band gap nanophosphors  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$ . Cancún.

---

# REFERENCIAS

- Armstrong, J. A., N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan (1962). "Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric." *Physical Review* 127(6): 1918.
- Audet, C. and J. J. E. Dennis (2002). "Analysis of Generalized Pattern Searches." *SIAM J. on Optimization* 13(3): 889-903.
- Baldinozzi, G., J.-F. Berar and G. Calvarin (1998). "Rietveld refinement of two-phase Zr-doped Y2 O3." *Materials Science Forum* 278: 6.
- Barros, E. B., R. B. Capaz, A. Jorio, G. G. Samsonidze, A. G. Souza Filho, S. Ismail-Beigi, C. D. Spataru, S. G. Louie, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus (2006). "Selection rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes." *Physical Review B* 73(24): 241406.
- Booker, R. and E. Boysen (2005). *Nanotechnology*. Indianapolis, Indiana, Wiley Publishing, Inc.
- Brinker, J. and G. W. Scherer (1990). *Sol-Gel Science*, Academic Press.
- Broadbent, A. D. (2004). "A critical review of the development of the CIE1931 RGB color-matching functions." *Color Research & Application* 29(4): 267-272.
- Byrd, R. H., M. E. Hribar and J. Nocedal (1999). "An Interior Point Algorithm for Large-Scale Nonlinear Programming." *SIAM J. on Optimization* 9(4): 877-900.
- Cabello, G., L. Lillo, C. Caro, G. E. Buono-Core, B. Chornik and M. A. Soto (2008). "Structure and optical characterization of photochemically prepared ZrO2 thin films doped with erbium and europium." *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(33): 3919-3928.
- Caldiño, U., D. Jaque, E. Martín-Rodríguez, M. O. Ramírez, J. García Solé, A. Speghini and M. Bettinelli (2008). "Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> resonant energy transfer in the ferroelectric Sr<sub>0.6</sub> Ba<sub>0.4</sub> Nb<sub>2</sub> O<sub>6</sub> laser crystal." *Physical Review B* 77(7): 075121.
- Chen, G., G. Somesfalean, Y. Liu, Z. Zhang, Q. Sun and F. Wang (2007). "Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO<sub>2</sub> nanocrystals." *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 75(19): 195204.
- Coleman, T. F. and Y. Li (1993). *An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds*, Cornell University.

- De la Rosa-Cruz, E., L. A. Diaz-Torres, R. A. Rodriguez-Rojas, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-Garcia and P. Salas (2003). "Luminescence and visible upconversion in nanocrystalline  $ZrO_2:Er^{3+}$ ." *Applied Physics Letters* 83(24): 4903-4905.
- de Sousa, D. F. and L. A. O. Nunes (2002). "Microscopic and macroscopic parameters of energy transfer between  $Tm^{3+}$  ions in fluorindogallate glasses." *Physical Review B* 66(2): 024207.
- Dexter, D. L. (1953). "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids." *The Journal of Chemical Physics* 21(5): 836-850.
- Díaz-Torres, L. A., O. Barbosa-García, C. W. Struck and R. A. McFarlane (1998). "Analysis of experimental  $Nd^{3+}$  emission transients with fast sub-microsecond decay component and a subsequent non-exponential long-term decay with Monte-Carlo simulations." *Journal of Luminescence* 78: 11.
- Dornauf, H. and J. Heber (1980). "Concentration-dependent fluorescence-quenching in  $La_{1-x}Pr_xP_5O_{14}$ ." *Journal of Luminescence* 22(1): 1-16.
- Ferraro, F. and C. Z. Hadad (2010). "A Microscopic-Macroscopic Analysis for Mixed Energy Transfer Schemes in Doped Amorphous Solids." *The Journal of Physical Chemistry A* 114(15): 5068-5075.
- Förster (1948). *Ann. Phys (Leipzig)* 2.
- Gamelin, D. R. and D. R. Gamelin (2001). *Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems* Springer Berlin / Heidelberg.
- Gamelin, D. R. and H. U. Gudel (2001). *Transition Metal and Rare Earth Compounds Excited States, Transitions, Interactions II*, springer.
- Ghosh, P. and A. Patra (2005). "Understanding the influence of nanoenvironment on luminescence of rare-earth ions." *Springer India* 65(5): 6.
- Gómez, L. A., G. S. Maciel, C. B. d. Araújo and A. Patra (2008). "Upconversion in  $Er^{3+}$ -doped  $ZrO_2$  nanocrystals pumped at 1.426  $\mu m$ ." *J. Appl. Phys* 103: 4.
- Hall, G. S. (2004). *Symmetries and Curvature Structure in General Relativity*, World Scientific Publishing Company
- Hilderbrand, S. A., F. Shao, C. Salthouse, U. Mahmood and R. Weissleder (2009). "Upconverting luminescent nanomaterials: application to in vivo bioimaging." *Chem Commun (Camb)* Jul 28: 2.
- Inokuti, M. and F. Hirayama (1965). "Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence." *The Journal of Chemical Physics* 43(6): 1978-1989.

- Ivanova, S. and F. Pellé (2009). "Strong 1.53  $\mu\text{m}$  to NIR-VIS-UV upconversion in Er-doped fluoride glass for high-efficiency solar cells." *J. Opt. Soc. Am. B* 26(10): 1930-1938.
- Janne-Mieke Meijer, Linda Aarts, Bryan M. van der Ende, Thijs J. H. Vlugt, and Andries Meijerink, (2010) "Downconversion for solar cells in  $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ " *PHYSICAL REVIEW B* 81, 035107
- J. Thor, J. and K. J. Hellingwerf (2002). *Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) Applications Using Green Fluorescent Protein*. Green Fluorescent Protein: Applications and Protocols. Springer. 183: 101-119.
- Kaminskii, A. A., Ed. (1996). *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*.
- Kim, D., S. Okahara, M. Nakayama and Y. Shim (2008). "Experimental verification of Förster energy transfer between semiconductor quantum dots." *Physical Review B* 78(15): 153301.
- Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer.
- Laversenne, L., C. G. Y. Guyot, M. T. Cohen-Adad and G. Boulon (2004). "Optimization of spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped refractory sesquioxides: cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  and monoclinic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ." *Optical materials* 16(4).
- Lewis, R. M. and V. Torczon (2002). "A Globally Convergent Augmented Lagrangian Pattern Search Algorithm for Optimization with General Constraints and Simple Bounds." *SIAM Journal on Optimization* 12(4): 1075-1089.
- Li, X., Q. Li, J. Wang and J. Li (2007). "Hydrothermal synthesis of Er-doped yttria nanorods with enhanced red emission via upconversion." *Journal of Luminescence* 124(2): 351-356.
- Li, Y., Y. Zhang, G. Hong and Y. Yu (2008). "Upconversion luminescence of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  nanoparticles prepared by a homogeneous precipitation method." *Journal of Rare Earths* 26(3): 450-454.
- Liu, X., G. Dong, Y. Qiao and J. Qiu (2008). "Transparent colloid containing upconverting nanocrystals: an alternative medium for three-dimensional volumetric display." *Appl. Opt.* 47(34): 6416-6421.
- Lopez-Luke, T., E. De la Rosa, P. Salas, C. Angeles-Chavez, L. A. Diaz-Torres and S. Bribiesca (2007). "Enhancing the Up-Conversion Emission of  $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$  Nanocrystals Prepared by a Micelle Process." *The Journal of Physical Chemistry C* 111(45): 17110-17117.
- Martín-Rodríguez, R., R. Valiente, C. Pesquera, F. González, C. Blanco, V. Potin and M. C. Marco de Lucas (2009). "Optical properties of nanocrystalline-coated  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  obtained by mechano-chemical and combustion synthesis." *Journal of Luminescence* 129(9): 1109-1114.



- Matsuura, D. (2002). "Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y2O3 nanocrystals." *Appl. Phys. Lett.* 81: 3.
- Merino, R. I., V. M. Orera, R. Cases and M. A. Chamarro (1991). "Spectroscopic characterization of Er<sup>3+</sup> in stabilized zirconia single crystals." *Journal of Physics: Condensed Matter*(43): 8491.
- Meza, O., L. A. Diaz-Torres, P. Salas, E. D. I. Rosa, C. Angeles-Chavez and D. Solis (2009). "Cooperative Pair Driven Quenching of Yb<sup>3+</sup> Emission in Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>." *Journal of Nano Research* 5.
- Meza, O., asesor: L. A. Díaz-Torres, P. (2006), "PAIR DRIVEN IR FLUORESCENCE QUENCHING OF Yb<sup>3+</sup> IN ZrO<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>", tesis de maestría.
- Nakamura, T., T. Ogawa, S. Adachi and M. Fujii (2009). "Resonant energy transfer from silicon nanocrystals to iodine molecules." *Physical Review B* 79(7): 075309.
- Özen, G. and B. DiBartolo (2000). "*Appl. Phys.*" 70: 189.
- O. Barbosa-García, R. A. McFarlene, M. Birnbaum ,L.A. Díaz-Torres, (1997) *JOSA B*, pp 2731
- Rai, S. and S. Hazarika (2008). "Fluorescence dynamics of Tb<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> doped phosphate glasses." *Optical materials* 30(9): 1343-1348.
- Salas, P., C. Angeles-Chávez, J. A. Montoya, E. De la Rosa, L. A. Diaz-Torres, H. Desirena, A. Martínez, M. A. Romero-Romo and J. Morales (2005). "Synthesis, characterization and luminescence properties of ZrO<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> nanophosphor." *Optical materials* 27(7): 1295-1300.
- Sardar, D. K., K. L. Nash, R. M. Yow and J. B. Gruber (2007a). "Absorption intensities and emission cross section of intermanifold transition of Er<sup>3+</sup> in Er<sup>3+</sup>:Y2O3 nanocrystals." *J. Appl. Phys.* 101: 5.
- Schanda, J. (2007). *Colorimetry: Understanding the CIE System* Wiley-Interscience.
- Shaw, P. E., A. Ruseckas and I. D. W. Samuel (2008). "Distance dependence of excitation energy transfer between spacer-separated conjugated polymer films." *Physical Review B* 78(24): 245201.
- Solís, D. (2010). *Upconverted Luminescent Properties of Rare-earth doped ZrO2 Nanocrystals.* Photonis. León, Guanajuato, CIO. Doctor in Science (Optics): 172.
- Solís, D. and et al. (2009). "Green upconverted emission enhancement of ZrO<sub>2</sub> : Yb<sup>3+</sup> -Ho<sup>3+</sup> nanocrystals." *Journal of Physics D: Applied Physics* 42(23): 235105.
- Tilley, R. J. D. (2006). *Crystals and Crystal Structures* Wiley.

- Vásquez, S. O. (1999). "Crystal model for energy-transfer processes in organized media: Higher-order electric multipolar interactions." *Physical Review B* 60(12): 8575.
- Vetrone, F., J.-C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini and M. Bettinelli (2004). "Significance of Yb<sup>3+</sup> concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanocrystals." *Journal of Applied Physics* 96: 7.
- Vetrone, F., J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini and M. Bettinelli (2003). "Effect of Yb<sup>3+</sup> Codoping on the Upconversion Emission in Nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>." *The Journal of Physical Chemistry B* 107(5): 1107-1112.
- Voicescu, M., M. Vasilescu and A. Meghea (2000). "Energy Transfer from the Aminophthalate Dianion to Fluorescein." *Journal of Fluorescence* 10(3): 229-229.
- Waltz, R. A., J. L. Morales, J. Nocedal and D. Orban (2006). "An interior algorithm for nonlinear optimization that combines line search and trust region steps." *Mathematical Programming* 107(3): 391-408.
- Wang, S. J., A. C. H. Huan, Y. L. Foo, J. W. Chai, J. S. Pan, Q. Li, Y. F. Dong, Y. P. Feng and C. K. Ong (2004). "Energy-band alignments at ZrO<sub>2</sub>/Si, SiGe, and Ge interfaces." *Applied Physics Letters* 85(19): 4418-4420.
- Weber, M. J. (1968). "Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." *Physical Review* 171(2): 283.
- Wenger, O. S., S. Bénard and H. U. Güdel (2002). "Crystal Field Effects on the Optical Absorption and Luminescence Properties of Ni<sup>2+</sup>-Doped Chlorides and Bromides: Crossover in the Emitting Higher Excited State." *Inorganic Chemistry* 41(23): 5968-5977.
- Wolber, P. K. and B. S. Hudson (1979). "An analytic solution to the Förster energy transfer problem in two dimensions." *Biophysical Journal* 28(2): 197-210.
- Yamada, N., S. Shionoya and T. Kushida (1972). "Phonon-Assisted Energy Transfer between Trivalent Rare Earth Ions." *J. Phys. Soc. Jpn* 32: 9.
- Yang, Z., S. Xu, L. Hu and Z. Jiang (2004). "Thermal analysis and optical properties of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-codoped oxyfluoride germanate glasses." *J. Opt. Soc. Am. B* 21(5): 951-957.
- Yen, W., S. Shionoya and H. Yamamoto (2006). *Phosphor Handbook*, Crc Press.
- Zako, T., H. Nagata, N. Terada, A. Utsumi, M. Sakono, M. Yohda, H. Ueda, K. Soga and M. Maeda (2009). "Cyclic RGD peptide-labeled upconversion nanophosphors for tumor cell-targeted imaging." *Biochemical and Biophysical Research Communications* 381(1): 54-58.
- Zheng, Y., S. Wang, L. Kong, S. Tripathy, A. Huan and C. Ong (2006). "Structural properties and dopant-modified bandgap energies " *Journal of Electroceramics* 16(4): 571-574.

Zhu, Q., J.-G. Li, X. Li and X. Sun (2009). "Morphology-dependent crystallization and luminescence behavior of (Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> red phosphors." *Acta Materialia* 57(20): 5975-5985.

# APÉNDICE A

## ECUACIONES MAESTRAS DE TRASFERENCIA DE ENERGÍA Y LA SERIE DEL PROVEEDOR PEREZOSO

En el transcurso de mi investigación doctoral tuve la necesidad de estudiar sistemas de iones donantes y aceptores con múltiples estados energéticos. Para cada caso en específico, se plantearon las ecuaciones y se resolvieron según las necesidades propias del problema. Lo que origina las siguientes preguntas. **¿Es posible establecer un método general que modele la transferencia de energía entre iones donantes y aceptores considerando que estos tienen un cierto número estados energéticos? ¿Es posible encontrar una ecuación (o método) que modele las ecuaciones de razón microscópica y macroscópica?** Para ambas preguntas la respuesta es “sí”. El termino “ecuaciones maestras de transferencia de energía” no es nuevo, sin embargo en la actualidad es poco usado debido a que en realidad no corresponden a “ecuaciones maestras” o generales, por el contrario, fue utilizado para sistemas con dos estados energéticos solamente.

Consideremos el caso de donantes con  $t_d$  niveles energéticos y aceptores con  $t_a$  niveles de energía (ver figura A.1). Adicionalmente consideramos que cualquier combinación de transferencia de energía es probable entre estos pares de iones. Utilizaremos la siguiente notación para denotar las tasas de relajación radiativas y no radiativas de los iones donantes y aceptores:

$$\frac{1}{\tau(D_F^I)} = \mathbf{D}(f_I + F) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{1}{\tau(A_F^I)} = \mathbf{A}(f_I + F) \quad (\text{A.2})$$

Y  $f_n$  es igual a:

$$f_n = \frac{n^2 + n + 2}{2} \quad (\text{A.3})$$

Donde  $f_n$  es la serie del proveedor perezoso (Lazy Caterer's sequence or central polygonal numbers, con numero M1041). Las transferencias de energía las denotaremos como:

$$W(D_{FS}^{IS} \rightarrow A_{ES}^{IS})_{nm} = \mathbf{DA}(f_{IS} + FS, f_{ES} + IS)_{nm} = \frac{C_{06}(D_{FS}^{IS} \rightarrow A_{ES}^{IS})}{R_{nm}^6} \quad (\text{A.4})$$

$$W(A_{FS}^{IS} \rightarrow D_{ES}^{IS})_{nm} = \mathbf{AD}(f_{IS} + FS, f_{ES} + IS)_{nm} = \frac{C_{06}(A_{FS}^{IS} \rightarrow D_{ES}^{IS})}{R_{nm}^6} \quad (\text{A.5})$$

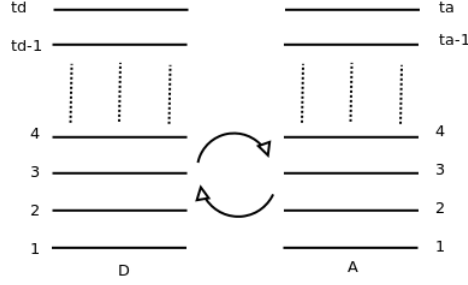


FIGURA A.1: INTERACCIÓN ENERGÉTICA ENTRE IONES DONANTE Y ACEPTORES CON MÚLTIPLES ESTADOS ENERGÉTICOS.

Donde  $C_{06}(D_{FS}^{IS} \rightarrow A_{ES}^{IS})$  y  $C_{06}(A_{FS}^{IS} \rightarrow D_{ES}^{IS})$  son los microparámetros de interacción y  $R_{mn}$  es la distancia del m-esimo donante al n-esimo aceptor. Utilizando esta notación nos es posible escribir las ecuaciones maestras de transferencia de energía (en su forma microscópica) como:

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_{D,n}^x}{dt} = & - \underbrace{\sum_{i=f_x}^{f_x+x-1} \mathbf{D}(i) P_{D,n}^x}_a + \underbrace{\sum_{i=0_x}^{td+x-1} \mathbf{D}(f_{td-i} + x) P_{D,n}^{td-i}}_b \\
 & + \sum_{m=1}^{NA} \sum_{k=0}^{x-1} \sum_{j=0}^{ta-1} \sum_{i=0_x}^{td+x-1} \left[ \underbrace{\mathbf{AD}(f_i + j, f_x + k)_{nm} P_{A,m}^i P_{D,n}^k}_c - \underbrace{\mathbf{DA}(f_x + k, f_i + j)_{mn} P_{A,m}^{y(f_i+j)} P_{D,n}^x}_d \right] \\
 & + \sum_{m=1}^{NA} \sum_{k=x+1}^{td} \sum_{j=0}^{ta} \sum_{i=j+1}^{ta} \left[ \underbrace{\mathbf{DA}(f_k + x, f_i + j)_{nm} P_{D,n}^{X(f_k+x)} P_{A,m}^{y(f_i+j)}}_e - \underbrace{\mathbf{AD}(f_i + j, f_x + k)_{mn} P_{A,m}^{X(f_i+j)} P_{D,n}^{y(f_k+x)}}_f \right]
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_{A,m}^x}{dt} = & - \sum_{i=f_x}^{f_x+x-1} \mathbf{A}(i) P_{A,m}^x + \sum_{i=0_x}^{ta+x-1} \mathbf{A}(f_{ta-i} + x) P_{A,m}^{ta-i} \\
 & + \sum_{n=1}^{ND} \sum_{k=0}^{x-1} \sum_{j=0}^{td-1} \sum_{i=0_x}^{td+x-1} \left[ \mathbf{DA}(f_i + j, f_x + k)_{mn} P_{D,n}^i P_{A,m}^k - \mathbf{AD}(f_x + k, f_i + j)_{nm} P_{D,n}^{y(f_i+j)} P_{A,m}^x \right] \\
 & + \sum_{n=1}^{ND} \sum_{k=x+1}^{td} \sum_{j=0}^{td} \sum_{i=j+1}^{td} \left[ \mathbf{AD}(f_k + x, f_i + j)_{nm} P_{A,m}^{X(f_k+x)} P_{D,n}^{y(f_i+j)} - \mathbf{DA}(f_i + j, f_x + k)_{mn} P_{D,n}^{X(f_i+j)} P_{A,m}^{y(f_k+x)} \right]
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

donde  $P_{D,n}^x$  es la probabilidad de que el n-esimo donante se encuentre excitado en el nivel x al tiempo t y  $P_{A,m}^x$  es la probabilidad de que el m-esimo aceptor se encuentre excitado en el nivel x al tiempo t. NA y ND es el numero de iones aceptores y donantes dentro del nanocristal.  $y(n)$  es la serie:

$$y(n) = n - f_{X(n)} \tag{A.8}$$

Y  $X(n)$  es la serie con etiqueta M0250,

$$X(n) = \text{floor} \left( \frac{(1 + \sqrt{1 + 8n})}{2} \right) \quad (\text{A.9})$$

Donde la función floor(x) redondea al mayor entero y que no sea superior a x.

La ecuación A.6 esta subdividida en 6 partes: (a) corresponde a la perdida de población debida relajaciones radiativas y no radiativas del nivel x a un estado inferior. (b) corresponde un aumento en la población debido a una perdida de población de estados superiores. (c) corresponde a la ganancia de población de los donantes debido a una transferencia de energía de aceptores a los donantes. (d) corresponde a la perdida de población de los donantes debido a una transferencia directa de energía hacia los aceptores. (e) aumento en la población debido a la transferencia de energía de donantes en un estado superior los cuales decaen al nivel x. (f) decremento de la población debido a la transferencia de energía de los aceptores a los donantes promoviéndolos de un nivel x a un estado superior.

Las ecuaciones maestras de transferencia energía en su forma macroscópica se puede escribir como un caso particular del sistema A.6 y A.7 es decir tomando  $N_D = N_A = 1$ . Por lo tanto las ecuaciones maestras de transferencia de energía en su forma macroscópica se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \frac{dN_D^x}{dt} = & - \sum_{i=f_x}^{f_x+x-1} D(i) N_D^x + \sum_{i=0_x}^{td+x-1} D(f_{td-i} + x) N_D^{td-i} \\ & + \sum_{k=0}^{x-1} \sum_{j=0}^{ta-1} \sum_{i=0_x}^{td+x-1} [AD(f_i + j, f_x + k) N_A^i N_D^k - DA(f_x + k, f_i + j) N_A^{y(f_i+j)} N_D^x] \\ & + \sum_{k=x+1}^{td} \sum_{j=0}^{ta} \sum_{i=j+1}^{td} [DA(f_k + x, f_i + j) N_D^{x(f_k+x)} N_A^{y(f_i+j)} - AD(f_i + j, f_x + k) N_A^{x(f_i+j)} N_D^{y(f_k+x)}] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_A^x}{dt} = & - \sum_{i=f_x}^{f_x+x-1} A(i) N_A^x + \sum_{i=0_x}^{ta+x-1} A(f_{ta-i} + x) N_A^{ta-i} \\ & + \sum_{k=0}^{x-1} \sum_{j=0}^{td-1} \sum_{i=0_x}^{ta+x-1} [DA(f_i + j, f_x + k) N_D^i N_A^k - AD(f_x + k, f_i + j) N_D^{y(f_i+j)} N_A^x] \\ & + \sum_{k=x+1}^{ta} \sum_{j=0}^{td} \sum_{i=j+1}^{td} [AD(f_k + x, f_i + j) N_A^{x(f_k+x)} N_D^{y(f_i+j)} - DA(f_i + j, f_x + k) N_D^{x(f_i+j)} N_A^{y(f_k+x)}] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$N_D^x$  y  $N_A^x$  es la densidad de población por unidad de volumen y las tasas de transferencia de energía se escriben como:

$$W(D_{FS}^{IS} \rightarrow A_{ES}^{IS}) = DA(f_{IS} + FS, f_{ES} + IS) \quad (\text{A.12})$$

$$W(A_{FS}^{IS} \rightarrow D_{ES}^{IS}) = AD(f_{IS} + FS, f_{ES} + IS) \quad (\text{A.13})$$

El importante recalcar la gran sencillez de las ecuaciones propuestas en el presente trabajo, las cuales son fácilmente extensibles para el caso de relajación cruzada y la interacción de un tercer centro activo (o mas). Con el fin de extender nuestro modelo escribiremos, las ecuaciones A.6 y A.7 como

$$\frac{dP_{D,n}^x}{dt} = T(D, x, td)_n + H(D, x, A, NA, td, ta)_n \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{dP_{A,m}^x}{dt} = T(A, x, ta)_m + H(A, x, D, ND, ta, td)_m \quad (\text{A.15})$$

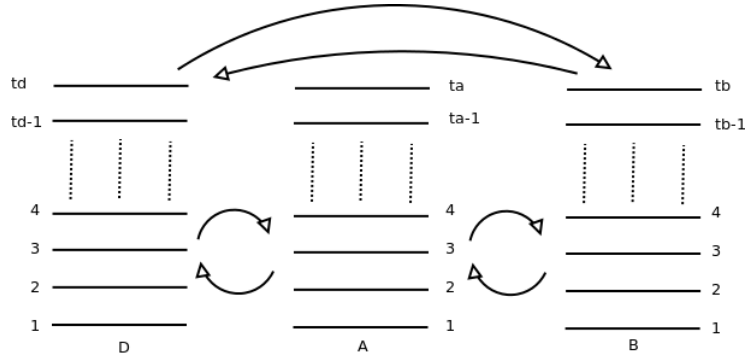
donde

$$\begin{aligned} T(D, x, td)_n &= - \sum_{i=f_x}^{f_x+x-1} D(i) P_{D,n}^x + \sum_{i=0_x}^{td+x-1} D(f_{td-i} + x) P_{D,n}^{td-i} \\ T(A, x, ta)_m &= - \sum_{i=f_x}^{f_x+x-1} A(i) P_{A,m}^x + \sum_{i=0_x}^{ta+x-1} A(f_{ta-i} + x) P_{A,m}^{ta-i} \\ H(D, x, A, NA, td, ta)_n &= \sum_{m=1}^{NA} \sum_{k=0}^{x-1} \sum_{j=0}^{ta-1} \sum_{i=0_x}^{td+x-1} \left[ AD(f_i + j, f_x + k)_{nm} P_{A,m}^i P_{D,n}^k - DA(f_x + k, f_i + j)_{nm} P_{A,m}^{y(f_i+j)} P_{D,n}^x \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=1}^{NA} \sum_{k=x+1}^{td} \sum_{j=0}^{ta} \sum_{i=j+1}^{ta} \left[ DA(f_k + x, f_i + j)_{nm} P_{D,n}^{x(f_k+x)} P_{A,m}^{y(f_i+j)} - D(f_i + j, f_x + k)_{nm} P_{A,m}^{x(f_i+j)} P_{D,n}^{y(f_k+x)} \right] \right] \\ H(A, x, D, ND, ta, td)_m &= \sum_{n=1}^{ND} \sum_{k=0}^{x-1} \sum_{j=0}^{td-1} \sum_{i=0_x}^{ta+x-1} \left[ DA(f_i + j, f_x + k)_{nm} P_{D,n}^i P_{A,m}^k - AD(f_x + k, f_i + j)_{nm} P_{D,n}^{y(f_i+j)} P_{A,m}^x \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=1}^{ND} \sum_{k=x+1}^{ta} \sum_{j=0}^{td} \sum_{i=j+1}^{td} \left[ AD(f_k + x, f_i + j)_{nm} P_{A,m}^{x(f_k+x)} P_{D,n}^{y(f_i+j)} - DA(f_i + j, f_x + k)_{nm} P_{D,n}^{x(f_i+j)} P_{A,m}^{y(f_k+x)} \right] \right] \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Entonces las ecuaciones maestras de transferencia de energía considerando la relajación cruzada se pueden escribir como:

$$\frac{dP_{D,n}^x}{dt} = T(D, x, td)_n + H(D, x, A, NA, td, ta)_n + H(D, x, D, ND, td, td)_n \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{dP_{A,m}^x}{dt} = T(A, x, ta)_m + H(A, x, D, ND, ta, td)_m + H(A, x, A, NA, ta, ta)_m \quad (\text{A.18})$$



**FIGURA A.2: INTERACCIÓN ENERGÉTICA ENTRE TRES TIPOS DE CENTROS ACTIVOS.**

Ahora bien si consideramos la existencia de un tercer centro activo (B) con  $t_b$  niveles de energía, las ecuaciones maestras se escriben como (ver figura A.2)

$$\frac{dP_{D,n}^x}{dt} = T(D, x, td)_n + H(D, x, A, NA, td, ta)_n + H(D, x, B, NB, td, tb)_n + H(D, x, D, ND, td, td)_n \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{dP_{A,m}^x}{dt} = T(A, x, ta)_m + H(A, x, D, ND, ta, td)_m + H(A, x, B, NB, ta, tb)_m + H(A, x, A, NA, ta, ta)_m \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{dP_{B,l}^x}{dt} = T(B, x, tb)_l + H(B, x, D, ND, tb, td)_l + H(B, x, A, NA, tb, ta)_l + H(B, x, B, NB, tb, tb)_l \quad (\text{A.21})$$



## SOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES MAESTRAS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA (SOLUCIÓN DE LAS ODEs)

La solución de las ODEs se realizó mediante la implementación de diferentes códigos (Matlab, Python y Fortran). En nuestros inicios (o primeras simulaciones) se utilizó Matlab para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales. Debido a la naturaleza del problema físico la solución de la ecuación es complicada de resolver. Las razones son las siguientes: (i) La solución temporal para los aceptores crece tan rápido en el inicio de la simulación (Rise-time) diverge rápidamente, a este tipo de comportamiento se le denomina problemas rígidos y medianamente rígidos (non-stiff y middle-stiff). (ii) En el caso de las ecuaciones de razón microscópicas, el número de ecuaciones a resolver es enorme. En lo que respecta al problema (i), Matlab tiene algoritmos especializados para su solución (ode15s, ode23s, ode23t y ode23tb). Sin embargo el problema (ii) es una limitación importante para Matlab (La solución es extremadamente lenta y no es posible simular tamaños grandes de nanocristales), por lo cual migramos a Python (Código libre). Python al igual que Matlab es un lenguaje de alto nivel y contiene una gran cantidad de subrutinas, lamentablemente al igual que Matlab no es capaz de resolver el problema (ii).

Por último migramos a Fortran, con lo que logramos reducir notablemente los tiempos de ejecución y logrando simular tamaños de nanocristal mucho más grandes que los lenguajes de Matlab y Python. Las ODEs se resolvió mediante la librería gratuita Intel® Ordinary Differential Equation Solver Library usando el algoritmo dodesol\_rkm9st. El algoritmo dodesol\_rkm9st está basado en el método Merson de 4 orden y es utilizado para resolver problemas rígidos y medianamente rígidos (non-stiff y middle-stiff). El paso mínimo utilizado en la escala de tiempo es igual a  $1 \times 10^{-12}$  s. La tolerancia del error relativo fue igual a  $11 \times 10^{-6}$ .

## SOLUCIÓN DEL ALGORITMO GENÉTICO

Los Algoritmos Genéticos son métodos adaptativos que pueden usarse para resolver problemas de búsqueda y optimización. Están basados en el proceso genético de los organismos vivos. A lo largo de las generaciones, las poblaciones evolucionan en la naturaleza de acuerdo con los principios de la selección natural y la supervivencia de los más fuertes, postulados por Darwin. Por imitación de este proceso, los Algoritmos Genéticos son capaces de ir creando soluciones para problemas del mundo real. La evolución de dichas soluciones hacia valores óptimos del problema depende en buena medida de una adecuada codificación de las mismas.

La optimización por Algoritmos Genéticos se realizó mediante Matlab utilizando el algoritmo patternsearch. En resumen, se realizó un programa híbrido donde la ecuación diferencial se resolvió programando en Fortran y la optimización en Matlab.

# APÉNDICE B

## SOFTWARE: ECUACIONES DE RAZÓN

### VENTAJAS:

- ✓ Resuelve las ecuaciones de razón microscópicas y macroscópicas
- ✓ Considera dos tipos de iones A y D, los cuales tiene como máximo 7 niveles de energía.
- ✓ Considera cualquier combinación de transferencia de energía
- ✓ Considera cualquiera de los siguientes sistemas cristalinos:

TABLA B.1 SISTEMAS CRISTALINOS.

Sistema Cristalino	Ejes	Ángulos entre ejes
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal (o Romboédrica)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

## INSTALACIÓN

El programa requiere los siguientes programas de

- ✓ Python 2.6 (Programa base)
- ✓ Numpy 1.3 (Librería científica de python)
- ✓ Tkinter 2.6 (Librería para GUIs de python)
- ✓ Linux (Como sistema operativo)

## 1. ARCHIVO DE ENTRADA

Las instrucciones de ejecución del programa de ecuaciones de razón son introducidas en un archivo csv. Las instrucciones se introducen con una serie de comandos seguidos por un número. Por ejemplo “**ta 2**” indica que los aceptores tendrán dos estados excitados. Cada comando o instrucción debe ocupar una línea.

El cual puede ser creado en Excel, Openoffice o bloc de notas. La notación es la siguiente

### COMANDOS (ECUACIONES MICROSCÓPICAS Y MACROSCÓPICAS)

- **td** Numero de niveles energéticos para los donantes
- **ta** Numero de niveles energéticos para los aceptores
- **Dxy** Inverso del las Tiempo de vida de ion libre para los donantes al decaer de un estad **x** a un estado **y**. [ $s^{-1}$ ]  $1/\tau(D_y^x)$
- **Axy** Inverso del Tiempo de vida de ion libre para los aceptores al decaer de un estad **x** a un estado **y**. [ $s^{-1}$ ]  $1/\tau(A_y^x)$
- **t3**, Tiempo final a simular,  $T=(0,..,t3)$ . [**s**]
- **Puntos**: Numero de puntos del vector tiempo,  $size(T)=puntos$

### PARÁMETROS (SOLO PARA LAS ECUACIONES DE RAZÓN MACROSCÓPICAS)

- **CD**, Densidad poblacional nominal de donantes [**iones  $cm^{-3}$** ]
- **CA**, Densidad poblacional nominal de aceptores [**iones  $cm^{-3}$** ]
- **PDx**, Densidad poblacional de los donantes en el nivel **x**, al tiempo  $t=0$ , [**iones  $cm^{-3}$** ]
- **PAX**, Densidad poblacional de los aceptores en el nivel **x**, al tiempo  $t=0$ . [**iones  $cm^{-3}$** ]
- **DxyAzw** Transferencia de energía de los donantes hacia aceptores [ $cm^3 s^{-1}$ ],  $W(D_y^x \rightarrow A_w^z)$
- **AxyDzw** Transferencia de energía de los aceptores hacia donantes. [ $cm^3 s^{-1}$ ],  $W(A_y^x \rightarrow D_w^z)$
- **DxyDzw** Transferencia de energía de los donantes hacia donantes

$$[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}], W(D_y^x \rightarrow D_w^z)$$

- **AxyAzw** Transferencia de energía de los aceptores hacia aceptores  
 $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}], W(A_y^x \rightarrow A_w^z)$

## PARAMETROS (SOLO PARA LAS ECUACIONES DE RAZÓN MICROSCÓPICAS)

- **PDx**, Probabilidad de los donantes en el nivel **x**, al tiempo  $t=0$ , (Condición inicial)
- **PAx**, Probabilidad de los aceptores en el nivel **x**, al tiempo  $t=0$ , (Condición inicial)
- **Ni**, Numero de iteraciones del código. Se refiere al numero de repeticiones del código, es decir se generan Ni cristales dopados aleatoriamente y posteriormente se solucionan las ODEs. El resultado final será igual al promedio de estas Ni iteraciones.
- **mD**, Concentración de donantes dentro del nanocristal [%]
- **mA**, Concentración de aceptores dentro del nanocristal [%]
- **DxyAzw** Microparámetro de interacción dipolo-dipolo de los donantes hacia aceptores,  $[\text{Å}^6 \text{s}^{-1}], C_{06}(D_y^x \rightarrow A_w^z)$
- **AxyDzw** Microparámetro de interacción dipolo-dipolo de los aceptores hacia donantes.  $[\text{Å}^6 \text{s}^{-1}], C_{06}(A_y^x \rightarrow D_w^z)$
- **DxyDzw** Microparámetro de interacción dipolo-dipolo de los donantes hacia donantes  $[\text{Å}^6 \text{s}^{-1}], C_{06}(D_y^x \rightarrow D_w^z)$
- **AxyAzw** Microparámetro de interacción dipolo-dipolo de los aceptores hacia aceptores  $[\text{Å}^6 \text{s}^{-1}], C_{06}(A_y^x \rightarrow A_w^z)$

### Parámetros de red (Celda Unitaria)

- **ac**, Base de la celda unitaria, [angstroms]
- **bc**, Base de la celda unitaria, [angstroms]
- **cc**, Base de la celda unitaria, [angstroms]
- **Ac**, Ángulo entre las bases cc y bc, [grados]
- **Bc**, Ángulo entre las bases ac y cc, [grados]
- **Cc**, Ángulo entre las bases ac y bc, [grados]
- **Nc**, Numero de sitios disponibles en la celda unitaria
- **Xc**, Posición X de los sitios disponibles en la celda unitaria, (Arreglo con dimensión Nc)
- **Yc**, Posición Y de los sitios disponibles en la celda unitaria, (Arreglo con dimensión Nc)
- **Zc**, Posición Z de los sitios disponibles en la celda unitaria, (Arreglo con dimensión Nc)

### Tamaño de nanocrystal (paralelepido)

- **Nx**, Numero de celdas en dirección x
- **Ny**, Numero de celdas en dirección y
- **Nz**, Numero de celdas en dirección z

	A	B	C	D
1	ta	2	Esto es un comentario	
2	td	1		
3	A10	1000		
4	A20	1000		
5	D10	1000		
6	D10A01	1.00E-018		
7	D10A12	1.00E-020		
8	PD1	1e+15		
9	PA1	1e+15		
10	PA2	1e+15		
11	CA	1.00E+022		
12	CD	1.00E+022		
13	D10A02	0		
14	puntos	200		
15	t3	0.001		
16				

**FIGURA B.1: ARCHIVO DE ENTRADA PARA LAS ECUACIONES DE RAZÓN MACROSCÓPICAS, EN ESTE CASO SE CONSIDERA**

**Ejemplo, figura B.1.** En este caso se considera un sistema de iones en el cual los aceptores tienen dos estados excitados y los donantes tienen uno. El inverso del tiempo de vida para los aceptores en el nivel 2 y 1 son  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Se considera una transferencia de energía directa  $W(D_0^1 \rightarrow A_1^0) = W(D_0^1 \rightarrow A_2^1) = 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Se considera que al tiempo  $t = 0$ , el sistema tiene las siguientes poblaciones  $N_D^1(0) = N_A^1(0) = N_A^2(0) = 1 \times 10^{15} \text{ iones/cm}^3$  y la población nominal (proporcional a la concentración de dopantes) es igual a  $1 \times 10^{20} \text{ iones/cm}^3$ . Por último se simularán 200 puntos iniciando con  $t=0$  y finalizando con  $t=0.001 \text{ s}$ .

**Ejemplo, figura B.2.** En este caso se considera un sistema de iones en el cual los aceptores tienen dos estados excitados y los donantes tienen uno. El inverso del tiempo de vida para los aceptores en el nivel 2 y 1 son  $1111 \text{ s}^{-1}$ . Se considera las siguientes transferencias de energías caracterizados por una interacción dipolo-dipolo  $C_{06}(D_0^1 \rightarrow A_1^0) = C_{06}(D_0^1 \rightarrow A_2^1) = 4.6656 \times 10^7 \text{ A}^6 \text{ s}^{-1}$ . Se considera que al tiempo  $t = 0$ , el sistema tiene las siguientes probabilidades  $P_D^1(0) = P_A^1(0) = P_A^2(0) = 1 \times 10^{-4}$ . Se simularán 100 puntos iniciando con  $t=0$  y finalizando con  $t=0.005 \text{ s}$ . El número de configuraciones (o iteraciones) es igual a 2. Consideramos una celda unitaria cubica de lado 5 Å. Dentro de esta celda unitaria cubica los dopantes pueden ocupar 4 posiciones definidas por  $X_c, Y_c$  y  $Z_c$ . El tamaño de nanocrystal será igual a un cubo con volumen  $10 \times 10 \times 10$  celdas unitarias. Por último la concentración de iones donantes y aceptores dentro del nanocrystal es igual a 0.2%.

	A	B	C					
1	ta		2					
2	td		1					
3	A10		1111					
4	A20		1111					
5	D10		1111					
6	D10A01	46656000		19	cc		5	
7	D10A12	46656000		20	Ac		90	
8	PD1	1e-4		21	Bc		90	
9	PA1	0.0001		22	Cc		90	
10	PA2	0.0001		23	Nc		4	
11	CA		1	24	Xc	0.2758	0.724	0.2758 0.7242
12	CD		1	25	Yc	0.0404	0.5404	0.4596 0.9596
13	D10A02		0	26	Zc	0.2089	0.2911	0.7089 0.7911
14	puntos		100	27	Nx		10	
15	t3		0.005	28	Ny		10	
16	Ni		2	29	Nz		10	
17	ac		5	30	mD		0.2	
18	bc		5	31	mA		0.2	

FIGURA B.2: ARCHIVO DE ENTRADA PARA LAS ECUACIONES DE RAZÓN MICROSCÓPICAS

## (B) INTERFAZ GRAFICA

El programa contiene 5 menús principales:

1. **Archivo:**
  - A) **Nuevo:** Crear un archivo de entrada csv
  - B) **Abrir:** Abrir archivo de entrada
  - C) **Salir:** Cerrar el programa
2. **Modelo:**
  - A) **Macroscópico:** Ecuaciones de razón macroscópicas
  - B) **Microscópico:** Ecuaciones de razón microscópicas
3. **Simular:**
  - A) **Correr:** Ejecutar el archivo de entrada según el modelo seleccionado
  - B) **Detener:** Detener la ejecución
4. **Reportes:**
  - A) **Crear Reporte:** Crear reporte a partir de la simulación
  - B) **Crear diagrama de niveles de energía:** Graficar el diagrama de niveles de energía a partir del archivo de entrada
5. **Simular:**
  - A) **Manual:** Abrir manual
  - B) **Contacto:** Información

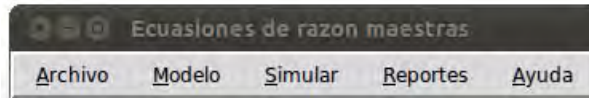


FIGURA B.3: INTERFAZ GRAFICA

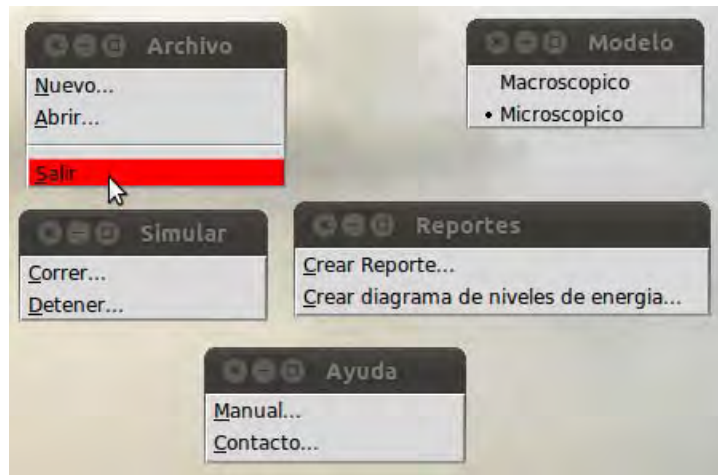
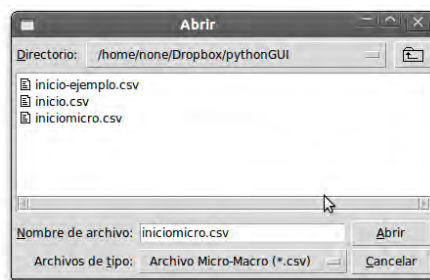


FIGURA B.4: MENUS

## (C) PASOS PARA EJECUTAR UN PROGRAMA

1. **Crear el archivo de entrada, menú>>Archivo>>Nuevo:** El archivo de entrada (\*.csv) se puede crear desde open office o Excel. En este archivo se especifican el número de niveles de energía de los donantes (td) y aceptores (ta), las tasas de relajación (Dxy, Axy), etc.
2. **Abrir el archivo de entrada, menú>>Archivo>>Abrir**



3. **Seleccionar el modelo (microscópico o macroscópico), menú>>modelo**
4. **Correr, Menu>>Sumular**
5. **Crear Reporte para guardar los resultados, Menu>>Reportes>>Crear Reporte**

# APÉNDICE C

## SOFTWARE: CÁLCULO DE LAS COORDENADAS DE COLOR

### VENTAJAS:

- ✓ Calcula la coordenada de color CIE 1931 utilizando un espectro de emisión visible Grafica el espacio de color CIE 1931
- ✓ Grafica las curvas de Triestimulo
- ✓ Contiene un algoritmo para quitar el ruido del espectro de emisión
- ✓ Permite seleccionar el rango de integración del espectro de emisión

### INSTALACIÓN

El programa requiere los siguientes programas de

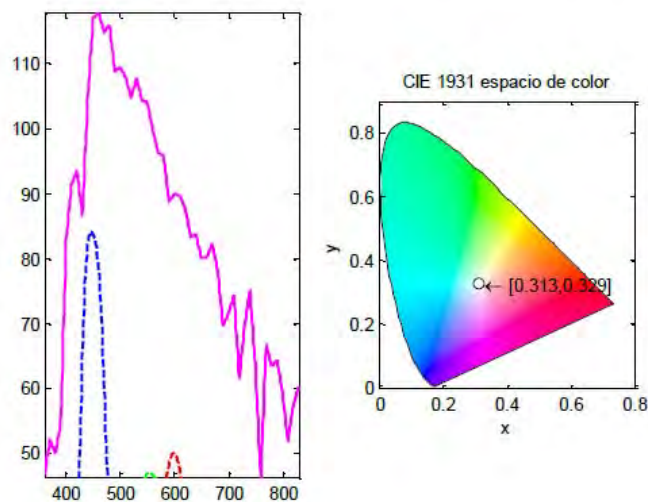
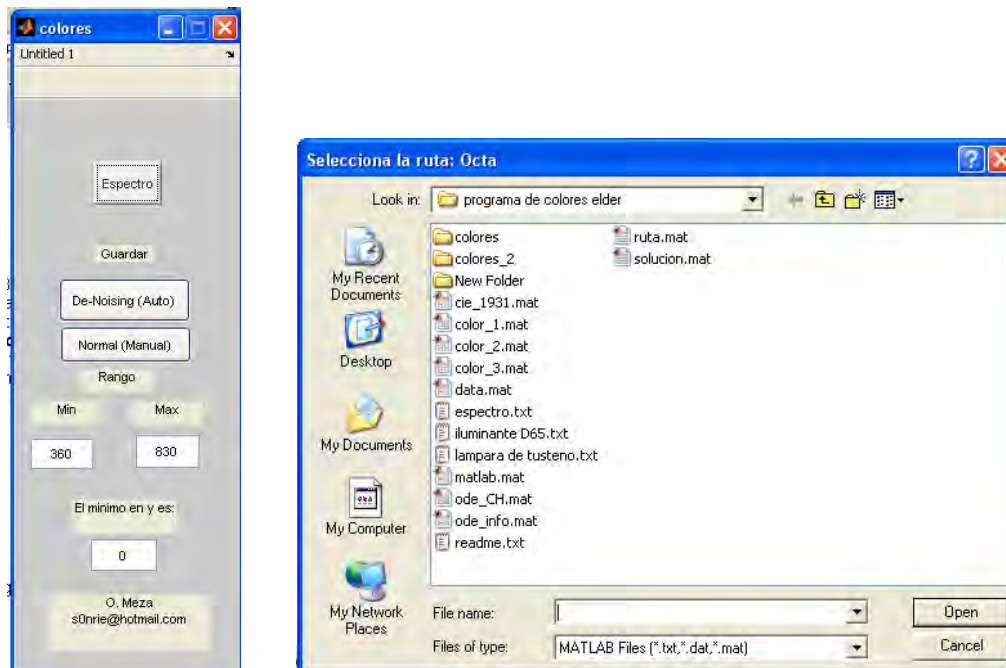
- ✓ MATLAB Component Runtime 7.7
- ✓ Linux (Como sistema operativo)



## A) CARGAR ESPECTRO DE EMISIÓN

Para cargar el espectro de emisión presione el botón “espectro”, el espectro de emisión debe estar guardado en un archivo con extensión txt, dat o . mat.

Seleccionamos el archivo y presionamos open. Ya que abrimos el archivo (por ejemplo lámpara de tusteno.txt) automáticamente se grafica el espacio de color con la coordenada de color correspondiente al espectro de emisión. Además grafica las curvas de triestimulo y el espectro de emisión.



### C) OTRAS OPCIONES

El botón “De-noising” elimina el ruido del espectro de emisión y grafica.

El botón “Normal” realiza el cálculo utilizando los parámetros de los recuadros. Los parámetros modificables son el rango de integración y el mínimo del espectro de emisión. En el ejemplo al espectro de la lámpara de tusteno se integro de 360 a 830 y se le resto 50 al espectro de emisión.

The screenshot shows a control panel with the following elements:

- A button labeled "Normal (Manual)".
- A label "Rango" above two input fields: "Min" (containing 360) and "Max" (containing 830).
- A label "El minimo en y es:" above an input field containing 50.

