

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**Generación de luz blanca mediante procesos de Upconversion
en cristales de NaYF_4 tridopados con iones de $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$
excitados con radiación NIR de 980 nm**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
FÍSICA

ELABORADO POR:

RUBÉN CIRO PUGA CORREA

ASESOR:

Dr. Héctor Raúl Loro Ramírez

LIMA - PERÚ

2021

*A Marcelo, que tengas la dicha
de ser de adulto lo que soñaste
de niño.*

Agradecimientos

En primer lugar agradecer al señor Víctor Quinde, del taller mecánico, siempre dispuesto a colaborar. A la profesora Carmen Eyzaguirre por facilitarme las instalaciones del laboratorio de Óptica Fotónica de la Facultad de Ciencias para realizar parte de este trabajo, a mis compañeros de la Maestría Daygord, David, Elius, Luis, Thomy y Wilfredo, que con sus aportes (voluntarios o no) me ayudaron a mejorar este trabajo y finalmente a mi asesor el profesor Héctor Loro por su apoyo permanente y por brindarme las instalaciones y equipos del Laboratorio de Física de la Materia Condensada del Centro de investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI.

Resumen

El Upconversion es un fenómeno óptico no lineal por el cual en ciertos materiales se obtienen emisiones de radiación electromagnéticas en el rango de la luz visible al ser excitados con luz de longitud de onda en el infrarrojo. En particular este fenómeno se presenta en cristales dopados con iones de lantánidos al ser excitados con radiación NIR, obteniéndose emisiones en el rango visible. Como una aplicación de este fenómeno se buscó la generación de luz blanca. Se sintetizó, por método solvotermal, cristales de $NaYF_4$ tri-dopados con iones de Yb^{3+} , Ho^{3+} y Tm^{3+} con la idea que las bandas de emisión por Upconversion del Ho y el Tm provean los tres colores necesarios para generar luz blanca. Adicionalmente se investigó el efecto en la cromaticidad de las emisiones en la muestra por la variación de concentración del ión Yb^{3+} (10 %, 20 % y 30 %) en el cristal. El material se caracterizó estructuralmente por difracción de rayos X, la caracterización óptica se realizó tomando espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras en el rango espectral de 400 a 1300 nm. Se tomaron espectros de emisión por Upconversion en el rango visible y espectros de Downconversion en el infrarrojo, ambos bajo excitación con láser de 980 nm y 0.8 W de potencia. La cromaticidad de las muestras se caracterizó haciendo uso del sistema colorimétrico patrón CIE 1931, las coordenadas de color y los diagramas de cromaticidad.

Abstract

Upconversion is a non-linear optical phenomenon by which in certain materials we obtain emissions of electromagnetic radiation in the range of visible light when they are excited with light of wavelength in the infrared region. In particular, this phenomenon occurs in crystals doped with lanthanide ions when excited with NIR radiation so that we obtain emissions in the visible range. As an application of this phenomenon we look for the generation of white light and for this $NaYF_4$ crystals tri-doped with Yb^{3+} , Ho^{3+} and Tm^{3+} ions were synthesized by solvothermal method with the idea that the emission bands by Upconversion of the Ho and Tm provide the three basic colors necessary to generate white light. Additionally, we investigated the effect on the chromaticity of the emissions in the sample due to the variation in concentration of the Yb^{3+} ion (10%, 20% and 30%) in the crystal. The material was structurally characterized by X-ray diffraction and the optical characterization was carried out by taking absorption spectra and diffuse reflectance of the samples in the spectral range of 400 to 1300 nm. We registered Upconversion emission spectra in the visible range and Downconversion emission spectra in the infrared, both under excitation with a 980 nm laser and 0.8 W of power. Chromaticity of the samples was characterized using the CIE 1931 standard colorimetric system, the color coordinates and chromaticity diagrams

Índice general

1. Introducción	5
1.1. Generalidades	5
1.2. Objetivos	6
1.2.1. Objetivos generales	6
1.2.2. Objetivos específicos	6
2. Los lantánidos	7
2.1. Estructura electrónica de los iones lantánidos	8
2.1.1. Aproximación del ión libre	9
2.1.2. Efecto del campo cristalino	12
2.2. Probabilidades de transición	13
2.2.1. Probabilidad de Transición no-radiativas	15
3. Transferencia de energía y Upconversion	17
3.1. Transferencia de energía no-radiativa entre iones ópticamente activos	17
3.1.1. Interacción multipolar eléctrica	19
3.1.2. Interacción de intercambio	21
3.1.3. Transferencia de energía asistida por fonones	21
3.2. El Upconversion	22
3.2.1. Evolución temporal de las emisiones por Upconversion	25
3.3. El Upconversion en el $NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$	27
4. Sistema de color CIE-1931	30
4.1. La medida del color	31
5. Técnicas experimentales	36
5.1. Síntesis solvotermal de nanocristales	36
5.2. Técnicas espectroscópicas	37
5.2.1. La espectrometría UV-visible	37
5.3. Difracción de rayos X	42
5.3.1. Generación de rayos X	42
5.3.2. El difractómetro y la difracción de polvos	44
5.4. La cámara hiperespectral	47
6. Resultados experimentales	49
6.1. Síntesis del $NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$	49
6.2. Difracción de rayos X	52
6.3. Espectroscopia UV-Visible	55
6.3.1. Espectroscopia de absorción por reflectancia Difusa	55
6.3.2. Espectroscopia de emisión por Upconversion	58
6.3.3. Espectroscopia de emisión por Downconversion	62

6.4. Colorimetría	65
7. Conclusiones	69
REFERENCIAS	71

Índice de figuras

2.1.	Apantallamiento de los electrones $4f$ por capas $5s$, $5p$ y $6s$ en iones lantánidos.	10
2.2.	Diagrama de Dieke. Niveles de energía de la capa $4f$ de iones trivalentes de lantánidos	12
2.3.	Desdoblamiento de los niveles de energía para iones lantánidos	14
3.1.	Gráfico del traslape entre bandas para transferencia de energía	18
3.2.	Relación entre las coordenadas de los electrones de los iones Dador y Aceptor	19
3.3.	Proceso de transferencia de energía asistida por fonones	22
3.4.	Diagrama de niveles de energía para un proceso de relajación cruzada del ión Tb^{3+}	23
3.5.	Principales mecanismos de Upconversion	24
3.6.	Sistema ideal de tres niveles de energía	25
3.7.	Decaimiento temporal de la intensidad de emisión Upconversion ESA, ETU .	27
3.8.	Diagrama de niveles de energía para el sistema Ho^{3+} , Yb^{3+} y Tm^{3+}	28
3.9.	Fases cristalinas del $NaYF_4$	29
4.1.	Funciones colorimétricas del sistema patrón CIE 1931	32
4.2.	Diagrama de cromaticidad CIE 1931	34
4.3.	Gráfica del observador colorimétrico patrón UNE 3	34
4.4.	Áreas aproximadas de color sobre diagrama de cromaticidad CIE 1931	35
5.1.	Arreglo experimental para la medida de la absorción	38
5.2.	Espectro del coeficiente de absorción del $Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$ en matriz vítrea	39
5.3.	Reflectancia difusa	40
5.4.	Esquema de funcionamiento del fluorímetro	41
5.5.	Espectro de radiación de rayos X	43
5.6.	Proceso de generación de rayos X característicos	43
5.7.	Componentes ópticos de un difractómetro	44
5.8.	Esquema de la geometría de Bragg-Brentano de un difractómetro.	46
5.9.	Tipos de simetría en la geometría Bragg-Brentano.	46
5.10.	Patrón de difracción de monocristales y policristales.	47
5.11.	Comparativa entre imágenes RGB, Multiespectrales e Hiperespectrales. . . .	48
5.12.	Esquema de una cámara Hiperespectral.	48
6.1.	Esquema del proceso de síntesis de las muestras de $NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$	50
6.2.	Equipos utilizados en la síntesis del $NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$	51
6.3.	Muestra S2.0 excitada con láser 980 nm.	51
6.4.	Emisiones de las muestras S1.0, S2.0 y S3.0 excitadas con láser 980 nm. . . .	52
6.5.	Difractómetro PANALIICAL modelo AERIS.	52
6.6.	Portamuestra zero background para difracción de rayos X	53
6.7.	Difractograma del $NaY_{(88)}F_4 : Yb_{(10)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$	53

6.8. Difractograma del $NaY_{(78)}F_4 : Yb_{(20)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$	54
6.9. Difractograma del $NaY_{(68)}F_4 : Yb_{(30)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$	54
6.10. Espectrofotómetro SHIMADZU utilizado en la caracterización óptica	55
6.11. Espectro de absorción $NaY_{(88)}F_4 : Yb_{(10)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ muestra S1.0 rango 400-730 nm	55
6.12. Espectro de absorción $NaY_{(78)}F_4 : Yb_{(20)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ muestra S2.0 rango 400-730 nm	56
6.13. Espectro de absorción $NaY_{(68)}F_4 : Yb_{(30)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ muestra S3.0 rango 400-730 nm	56
6.14. Espectro de absorción $NaY_{(88)}F_4 : Yb_{(10)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ muestra S1.0 rango 700-1300 nm	57
6.15. Espectro de absorción $NaY_{(78)}F_4 : Yb_{(20)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ muestra S2.0 rango 700-1300 nm	57
6.16. Espectro de absorción $NaY_{(68)}F_4 : Yb_{(30)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ muestra S3.0 rango:700-1300 nm	58
6.17. Arreglo experimental para la toma de espectros por Upconversion	59
6.18. Esquema de la distribución y conexiones de los equipos utilizados en la toma de espectros por Upconversion	59
6.19. Espectros de emisión por Upconversion de los materiales sintetizados, excitados con láser de 980 nm.	60
6.20. Comparativa de las bandas de emisión por Upconversion de las muestras en el rango de 400 a 500 nm, excitadas con láser de 980 nm.	61
6.21. Comparativa de las bandas de emisión por Upconversion de las muestras en el rango de 500 a 600 nm, excitadas con láser de 980 nm.	61
6.22. Comparativa de las bandas de emisión por Upconversion de las muestras en el rango de 600 a 720 nm, excitadas con láser de 980 nm.	62
6.23. Cámara Hiperespectral para la toma de espectros por Downconversion	63
6.24. Arreglo experimental para la toma de espectros por Downconversion	63
6.25. Emisión por Downconversion de las síntesis S1.0, S2.0 y S3.0.	64
6.26. Ventanas biológicas y su rango espectral	65
6.27. Coordenadas de color sobre diagrama de cromaticidad de la muestra S1.0	66
6.28. Coordenadas de color sobre diagrama de cromaticidad de la muestra S2.0	67
6.29. Coordenadas de color sobre diagrama de cromaticidad de la muestra S3.0	68

Capítulo 1

Introducción

1.1. Generalidades

El Upconversion es un fenómeno óptico descubierto por Auzel en 1960, en el cual algunos materiales al ser excitados con fotones de una determinada energía emiten radiación con fotones de una mayor energía. Un tipo de material que presenta este fenómeno son los cristales dopados con iones trivalentes de lantánidos, los cuales al ser irradiados con luz en el infrarrojo cercano (NIR), presentan emisiones en el visible o en el NIR, pero de mayor energía. La investigación en estos materiales ha dado lugar al desarrollo de muchas aplicaciones en biología como biomarcadores o en nanotermometría entre otras.

Una de las áreas de interés en la aplicación de estos materiales es la generación de luz blanca. La luz blanca se consigue generalmente mediante la combinación de tres colores básicos: Azul, verde y rojo. La luz blanca se obtiene tradicionalmente excitando gases a baja presión con descargas eléctricas produciéndose emisiones en el UV. Esta radiación es absorbida por recubrimientos que luego emiten luminiscencia en el visible por mecanismos de tipo Downconversion (de naturaleza Stokes), estos materiales son llamados *centelladores*. Comúnmente se utilizan centelladores de $LaPO_4 : Tb^{3+}$ o Ce^{3+} para obtener luz azul y verde y el $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ para la luz roja.

La aparición de diodos de GaN , que emiten en el azul ayudó al desarrollo de una nueva generación de fuentes de luz blanca, que usan estas emisiones en el azul y combinaciones de centelladores para obtener el rojo y el verde, pero siempre en procesos de tipo Downconversion.

Una nueva alternativa en este campo es la generación de luz blanca a través de procesos de Upconversion utilizando radiación infrarroja (NIR) para generar esta luz. Si bien es cierto el material tendrá que emitir los tres colores básicos rojo, verde y azul en las proporciones

idóneas, no se necesitará el uso de centelladores.

El $NaYF_4$ dopado con iones de Yb^{3+} , Ho^{3+} y Tm^{3+} , es un material propuesto para obtener luz blanca por Upconversion, cuando es excitado con radiación de 980 nm de longitud de onda. Se pretende utilizar la cromaticidad de las emisiones por Upconversion del Ho^{3+} y el Tm^{3+} . El ión Yb^{3+} debido a su elevada sección eficaz de absorción mejora la eficiencia cuántica del sistema. Adicionalmente el $NaYF_4$ es una matriz con baja energía de fonón lo que favorece el aumento de la intensidad de las transiciones radiativas.

Se espera que el estudio de los materiales que presentan luminiscencia por Upconversion nos lleve a fuentes de luz blanca más eficientes y económicas en el futuro.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivos generales

- Obtener emisión de luz blanca por mecanismos de Upconversion en cristales de $NaYF_4$ tri-dopados con iones de Yb^{3+} , Ho^{3+} y Tm^{3+} .
- Estudiar la cromaticidad de la luz emitida al variar la concentración del ión Yb^{3+} en la muestra.

1.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar cristales de $NaY_{98-x}F_4 : Yb_x^{3+}/Ho_1^{3+}/Tm_1^{3+}$, donde $x = 10\%$, 20% y 30% son porcentajes de concentración del ión Yb_x^{3+} .
- Caracterizar estructuralmente las muestras obtenidas mediante la técnica de difracción de rayos X.
- Caracterizar Ópticamente las muestras mediante de absorción por reflectancia difusa.
- Obtener los espectros de emisión por Upconversion de las muestras excitadas con radiación de 980 nm, en el rango espectral de 380 a 780 nm.
- Obtener los espectros de emisión por Downconversion de las muestras en el rango de 1100 a 1700 nm utilizando para ese fin una cámara de imágenes hiperespectrales.
- Caracterizar la cromaticidad de la emisión en las muestras sintetizadas en el marco del sistema colorimétrico patrón CIE 1931.

Capítulo 2

Los lantánidos

Se denomina lantánidos a los elementos de la tabla periódica con números atómicos que van desde el 58 al 71, comenzando en el cerio hasta el lutecio, por extensión se incluye al lantano (número atómico 57), además junto al escandio y al itrio forman el grupo de las llamadas "Tierras raras".

Aunque se les conoce como tierras raras, se trata de materiales relativamente comunes en la corteza terrestre, el problema es que se hallan en pocas cantidades y están muy mezcladas con otros elementos lo que hace difícil su obtención con el grado de pureza necesarios.

Los lantánidos, al igual que los actínidos, aparecen en la tabla periódica en filas aparte ya que aunque los lantánidos poseen propiedades muy similares entre ellos, su estructura electrónica no permite que sigan las mismas reglas periódicas que el resto de elementos químicos, siendo una excepción a las reglas de Mendeléyev. En la mayoría de elementos de la tabla periódica, los electrones de valencia, responsables de su comportamiento químico, se hallan en las capas más externas del átomo, no así los lantánidos, lo que los convierte en una excepción y les otorga propiedades que despiertan gran interés como materiales fotónicos [1], con aplicaciones que van desde la optoelectrónica hasta su uso en marcadores biológicos pasando por nanotermometría óptica y aplicaciones en criminalística entre muchas otras más .

Otra característica importante de estos elementos es la llamada *Contracción Lantánida* que tiene ciertos efectos importantes sobre sus propiedades. Se refiere a una significativa y uniforme disminución en el tamaño de los átomos e iones con el aumento del número atómico; es decir, el Lantano tiene el mayor y el Lutecio el menor radio atómico. Esta contracción tiene como causa, el poco efecto pantalla de un electrón hacia otro en la misma subcapa. A medida que se avanza del Lantano al Lutecio, la carga nuclear y el número de electrones 4f se incrementa de a uno en cada etapa. El efecto de pantalla de un electrón 4f por otro es

muy poco efectivo, debido a la forma de los orbitales f , de tal manera que a cada aumento, la carga nuclear efectiva experimentada por cada electrón $4f$ aumenta, por lo que se produce una reducción de tamaño en toda la capa $4f^n$. La acumulación de estas contracciones sucesivas constituye la contracción Lantánida [2].

2.1. Estructura electrónica de los iones lantánidos

La estructura electrónica de los lantánidos se muestran en la tabla (1.1), podemos apreciar que conforme aumenta el número atómico de cada elemento, sus orbitales $4f$ se van llenando de forma progresiva. En todos los casos vemos que el orbital $6s^2$ esta completo, de allí podemos deducir que los electrones de valencia en estos elementos se encuentran en la capa $4f$.

Normalmente los iones lantánidos o tierras raras (RE por sus siglas en inglés) son incorporados en cristales como iones en estado divalente $[RE]^{2+}$ o trivalente $[RE]^{3+}$, siendo más común el segundo de ellos [3]. Los iones divalentes de lantánidos tienen un electrón f mas, lo que los haría tener la configuración electrónica del lantánido trivalente siguiente en la tabla periódica, pero a diferencia de estos iones, presentan transiciones ópticas intraconfiguracionales $f \rightarrow d$. Este aspecto hace que presenten propiedades espectroscópicas muy diferentes los iones lantánidos trivalentes y divalentes. Una de las principales consecuencias de esto es que en los iones divalentes, como dopantes, se ven más afectados en sus niveles electrónicos energéticos cuando cambian de una matriz a otra, al contrario de los iones trivalentes, que como veremos más adelante, apenas son afectados cuando se les cambia de matriz. En lo que respecta al presente trabajo, nos estaremos refiriendo siempre a iones trivalentes de lantánidos.

Los iones trivalentes de lantánidos tienen configuración electrónica $5s^2 5p^6 4f^n$ donde n va de 1 (Ce^{3+}) al 13 (Yb^{3+}), e indica el número de electrones en su capa $4f$ incompleta. Estos electrones $4f^n$ son los de valencia y son los responsables de sus transiciones ópticas.

Como se sabe, a medida que aumenta el número atómico de los elementos químicos, el radio iónico disminuye, esto es especialmente notorio en los lantánidos, como se aprecia en la tabla (1.1), donde se muestra los valores del radio iónico de los iones trivalentes en coordinación seis. Esto se debe a como están distribuidos los orbitales $4f$ al rededor del núcleo atómico en relación con los demás orbitales.

En la figura (2.1), se muestra el cuadrado de la función de onda radial o lo que es lo mismo la probabilidad de hallar un electrón, versus la distancia asociada a los orbitales $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$ para el Gd^{3+} , allí podemos ver como los electrones de valencia la capa $4f$ son apantallados por los orbitales externos $5s$, $5p$ y $6s$, esto provoca que cuando un ion lantánido

Tabla 1.1 Estructura electrónica de los lantánidos. Adaptado de [4].

Número atómico	Elemento	Símbolo	Radio iónico (pm) Coordinación 6 Valencia 3+	Configuración electrónica
58	Cerio	Ce	1,010	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
59	Praseodimio	Pr	0,990	[Xe]4f ³ 6s ²
60	Neodimio	Nd	0,983	[Xe]4f ⁴ 6s ²
61	Prometio	Pm	0,970	[Xe]4f ⁶ 6s ²
62	Samario	Sm	0,958	[Xe]4f ⁶ 6s ²
63	Europio	Eu	0,947	[Xe]4f ⁷ 6s ²
64	Gadolinio	Gd	0,938	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
65	Terbio	Tb	0,923	[Xe]4f ⁸ 6s ²
66	Disproσιο	Dy	0,912	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
67	Holmio	Ho	0,901	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
68	Erbio	Er	0,890	[Xe]4f ¹² 6s ²
69	Tulio	Tm	0,880	[Xe]4f ¹³ 6s ²
70	Iterbio	Yb	0,868	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
71	Lutecio	Lu	0,861	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

es introducido como dopante en una matriz, sus electrones de valencia se vean débilmente afectados por los iones vecinos en la red. Esto corresponde al régimen de *Campo cristalino débil*. Además las energías involucradas en procesos, en los cuales, electrones de esta capa pasan de un nivel a otro, están en el rango del visible, aunque en algunos casos también pueden alcanzar infrarrojo o ultravioleta cercanos.

El hecho de que los orbitales 4f de los iones lantánidos se encuentren apantallados, hace que sus espectros de emisión y absorción presenten bandas estrechas y además las posiciones de los niveles energéticos se vean muy poco afectados por el medio cristalino donde se encuentran. Es por ello que una buena aproximación para estos niveles, son los niveles energéticos calculados para el ion libre.

2.1.1. Aproximación del ión libre

De la aproximación a ion libre, podemos decir que el Hamiltoniano para los niveles de energía de los electrones en capas incompletas, puede expresarse como una suma de tres

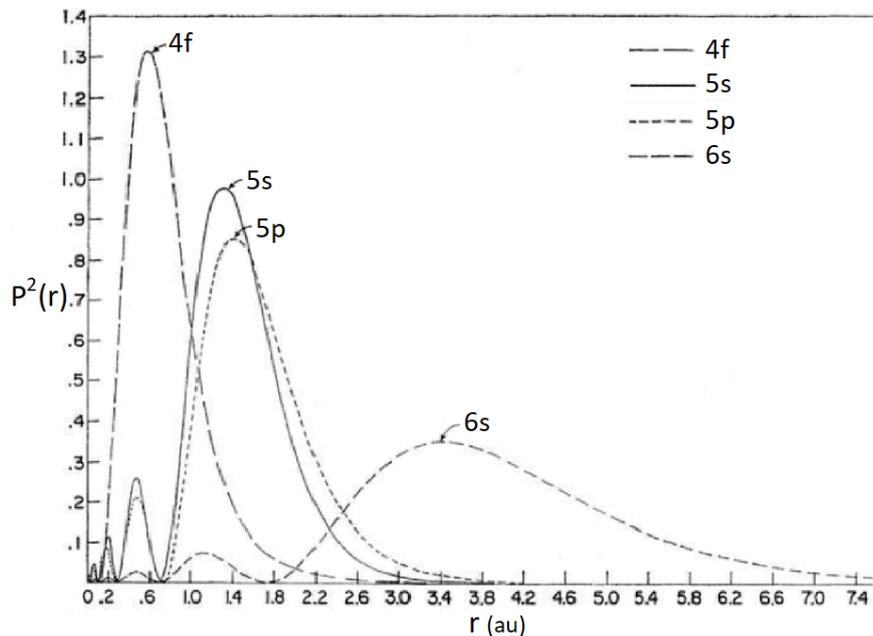


Figura 2.1: Cuadrado de la función de onda radial (o probabilidad de hallar un electrón), del los orbitales $4f$, $5s$, $5p$ y $6s$, para el Gd^{3+} . Adaptado de [5].

términos:

$$\mathcal{H} = H_o + H_{e-e} + H_{s-o} \quad (2.1)$$

El término H_o , representa la aproximación de campo central, donde se considera que los electrones se mueven de manera independiente de los demás electrones de su capa estando sometidos a un capo electrostático que presenta simetría esférica. Las soluciones de este hamiltoniano están caracterizadas por el *número cuántico principal* : n y el *número cuántico de momento orbital* : l . Para los electrones del nivel $4f$ de los iones lantánidos tenemos que $n=4$ y $l=3$.

Los siguientes términos son correcciones al primero, de acuerdo con la aproximación de Russell-Saunders, el término electrón-electrón H_{e-e} es más relevante que el espín-órbita H_{s-o} , luego deben aplicarse en ese orden. Esta aproximación es buena para elementos con número atómico bajo ya que para números atómicos altos pierde validez y es necesario realizarlo de diferente manera por que se invierte el orden de importancia de los términos. En iones lantánidos los términos H_{e-e} y H_{s-o} son de magnitud comparable, entonces deben ser considerados de manera simultanea como una perturbación de los electrones $4f$. Sin embargo, se ha demostrado que como punto de partida se puede enfrentar el asunto a partir de la aproximación Russell-Saunders y modificar luego estos resultados [1].

El segundo término, H_{e-e} , es la corrección por la pérdida de simetría esférica del campo eléctrico debida a los otros electrones que existen en las capas incompletas. Para describir correctamente los posibles estados cuánticos del átomo son necesarios el vector momento angular total \vec{L} y el vector total \vec{S} , contruidos como una suma vectorial de los números cuánticos orbitales y de espín de cada electrón ópticamente activo. Esto determina que para una configuración electrónica $4f^n$, los distintos valores de L y S determinarán distintos niveles energéticos. estos niveles se etiquetan de la forma: ^{2S+1}L , donde, a L se le asigna las letras mayúsculas: S, P, D, F, G... , para valores numéricos: 0, 1, 2, 3, 4, 5... , así para $L=4$ y $S=1$, el término será 3G . Estos niveles presentan una degeneración numéricamente igual al valor del producto $(2S+1)(2L+1)$.

Finalmente, el último término, el hamiltoniano espín-órbita H_{S-O} , actúa como una perturbación a los niveles energéticos ya determinados, rompiendo la degeneración. Esta dado por el acoplamiento de los vectores \vec{L} y \vec{S} por lo que estos valores ya no serán suficientes para describir los nuevos estados, en cambio su suma vectorial, representada por el vector \vec{J} si representa adecuadamente el sistema. los nuevos niveles se rotulan $^{2S+1}L_J$ y tienen una multiplicidad (degeneración) igual a $(2J+1)$, si j es entero y $(J+1/2)$ si J es semi-entero [7].

En la figura (2.2), podemos ver a el llamado diagrama de Dieke, donde se muestran los niveles energéticos de los iones trivalentes de lantánidos como dopantes en $LaCl_3$, etiquetados de la forma $^{2S+1}L_J$. Los niveles que decaen radiativamente presentan un semi-círculo en la parte inferior. El diagrama de Dieke es utilizado para interpretar los espectros que producen los iones lantánidos trivalentes cuando están como dopantes en una matriz, las energías están dadas en cm^{-1} . Son útiles las siguientes ecuaciones de conversion:

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.2)$$

$$\hat{\nu}(cm^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda} \quad (2.3)$$

En donde $\hat{\nu}$ es el número de onda en cm^{-1} , E es la energía en eV y λ esta en manómetros. Además este diagrama puede ser usado como una guía para predecir aproximadamente la longitud de onda promedio que corresponde a cada transición: $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_{J'}$, para iones trivalentes de lantánido en cualquier matriz.

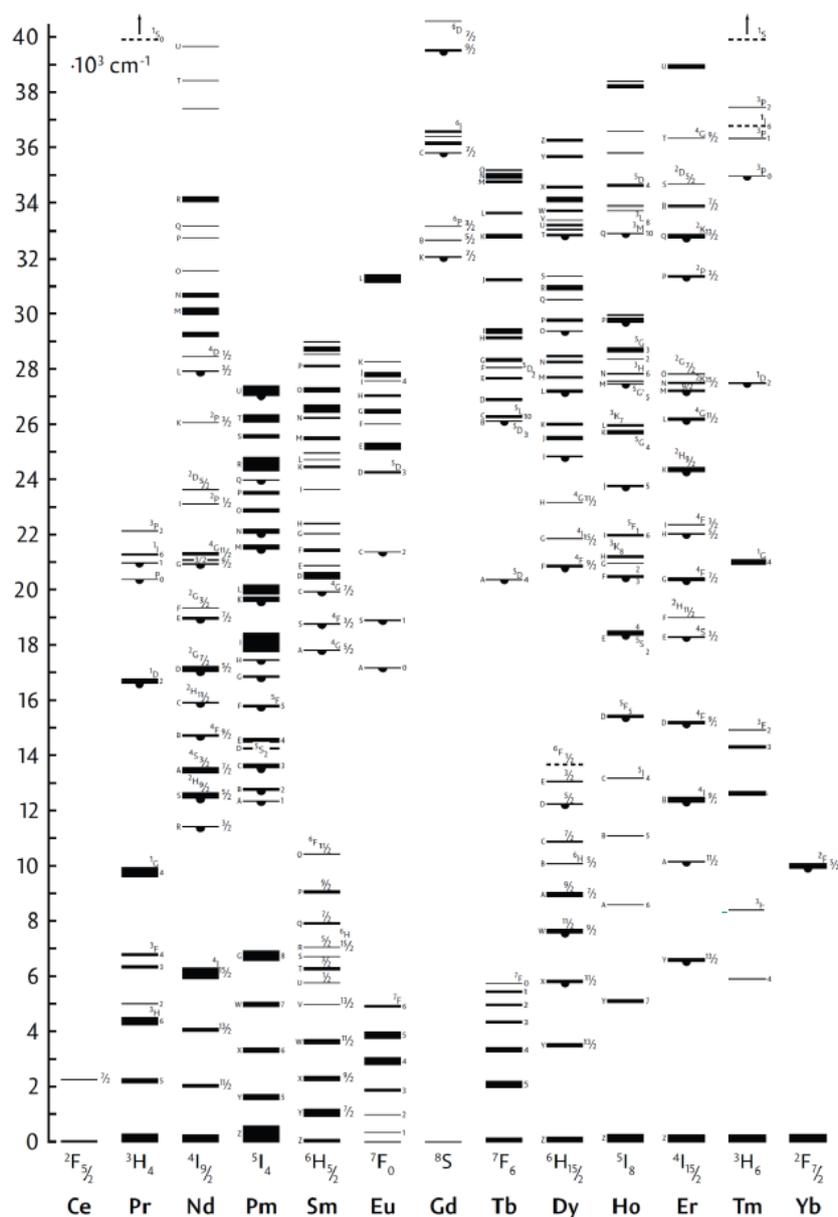


Figura 2.2: Diagrama de Dieke, donde se muestran los niveles de energía de la capa 4f de iones trivalentes de lantánidos en LaF_3 [6].

2.1.2. Efecto del campo cristalino

Cuando un ion se incorpora a una matriz, la distribución de carga asociada a los iones vecinos generan un campo eléctrico que actúa sobre el ion, este campo eléctrico es llamado *Campo cristalino*. Como ya se dijo, en los iones lantánidos, los electrones de valencia se encuentran apantallados por las capas externas (en los trivalentes serian las capas 5s y 5p), esto resulta en que el efecto sobre el ion sea débil por lo tanto afectara muy poco (comparado con las distancias entre niveles) las posiciones energéticas de su espectro, esto es valido para

cualquier matriz cristalina. Ahora, a pesar de este apantallamiento, el campo cristalino es capaz de romper la degeneración de los niveles. El grado de ruptura (Parcial o totalmente), dependerá principalmente de la simetría puntual del sitio donde se encuentre el ion en el solido y será mayor cuanto menor sea el grado de simetría. Debemos tener en cuenta según el teorema de Kramer cuando el número electrones de valencia es par, en presencia de un campo eléctrico, la degeneración puede ser levanta por completo, en caso sea impar será levantada solo parcialmente.

El hamiltoniano de la interacción del campo cristalino sobre los electrones $4f$ de un ion lantánido se puede expresar en función de las coordenadas electrónicas, r_i , y nucleares R_j :

$$H_{CC} = \sum_i \sum_j H_{cc}(r_i, R_j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \quad (2.4)$$

En donde, la suma en “ i ”, se extiende sobre los electrones y la sumatoria en “ j ”, sobre los iones vecinos. Z_j es la carga del ligando. Debido al apantallamiento de los electrones de valencia, podemos decir que nos encontramos en el régimen de campo cristalino débil: $H_{e-e}, H_{s-o} \gg H_{CC}$. Luego, este hamiltoniano debe agregarse a la ecuación (2.1) y debe tratarse como una perturbación a los niveles $^{2S+1}L_J$ obtenidos para el hamiltoniano de la aproximación de ion libre.

Si bien es cierto, calcular la energía y el número de los niveles Stark generados, es harto complejo, debido principalmente a que es necesario conocer detalladamente la distribución de cargas en la matriz, es posible obtener información del sistema usando el formalismo de la *Teoría de grupos*. Esta teoría nos permite conocer el número de niveles Stark, obtener reglas de selección entre ellos, pero no conocer sus energías [8].

En la figura (2.3), podemos ver una representación esquemática del desdoblamiento de los niveles energéticos correspondientes a cada una de las interacciones que hemos visto, así como de su orden de magnitud. Por ejemplo la interacción electrónica produce un desdoblamiento en niveles cuya separación energética es de aproximadamente $10^4 cm^{-1}$.

2.2. Probabilidades de transición

En la sección anterior, se definieron los niveles de energía para los iones trivalentes de lantánidos. Ahora estudiaremos los mecanismos que intervienen cuando sus electrones pasan de un nivel a otro absorbiendo o cediendo energía. Cuando un ion en estado excitado se relaja a un estado de menor energía, el balance energético se mantiene, principalmente, por

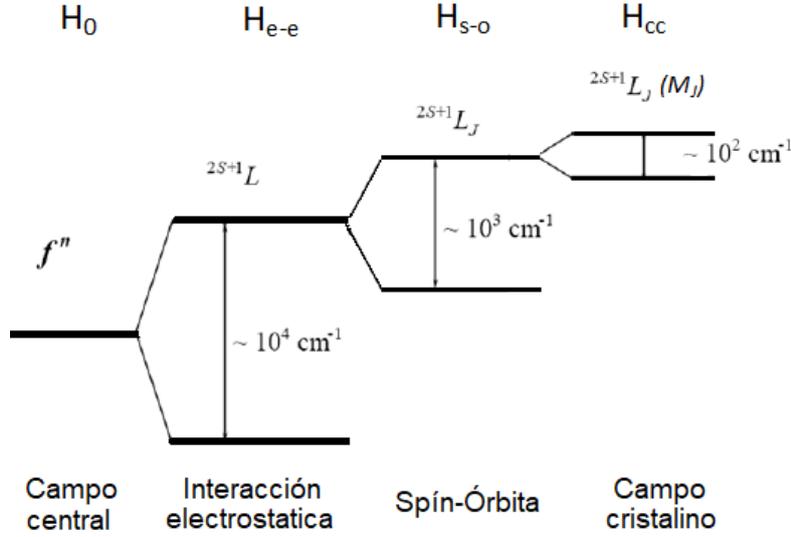


Figura 2.3: Espectro del desdoblamiento de los niveles de energía para los iones lantánidos. Se muestra el orden de magnitud en cada proceso.

dos mecanismos: la emisión de fotones y la emisión de fonones.

La probabilidad de relajación de estados excitados mediante la emisión de fotones o relajación radiativa, viene determinada por el coeficiente de emisión espontánea de Einstein:

$$A = \frac{nw_0^3}{3\pi\hbar\epsilon_0c} |\mu|^2, \quad (2.5)$$

donde n es el índice de refracción del medio, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, c la velocidad de la luz, $|\mu|^2$ es el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico y w_0 es la diferencia de energía entre los niveles inicial y final, dado en unidades de frecuencia. De esta fórmula se puede inferir que la probabilidad de un decaimiento radiativo aumenta con la distancia energética entre los niveles, siendo esta dependencia como una ley cúbica. Al contrario, la probabilidad de decaimiento no radiativo depende también de la separación energética entre niveles involucrados pero aquí la relación es inversa, es decir cuanto menor sea la brecha energética mayor es la probabilidad de un decaimiento no radiativo [9].

Sin embargo, como sabemos, las transiciones entre niveles $4f$, están prohibidas por paridad a orden dipolar según la *Regla de Laporte*, luego no deberían producirse. A pesar de esto, se observan experimentalmente absorciones y emisiones asociadas a estos niveles energéticos con anchos de bandas bien definidos, estrechos e intensos, más aun que las esperadas para transiciones cuadrupolares eléctricas o dipolares magnéticas así sean permitidas por las reglas de selección. Esto se debe a que en casos en los cuales, los sitios de simetría no son centros de

inversión, el Hamiltoniano del campo cristalino puede contener términos de paridad impar. Estas transiciones son llamadas dipolares eléctricas forzadas y ocurren por la mezcla de la configuración $4f^n$ con otra configuración de distinta paridad ($4f^{n-1} 5d$) [10]

La influencia de la red sobre un ion se puede describir utilizando el análisis de las intensidades de absorción a través de los llamados *Parámetros de Judd-Ofelt*. Este desarrollo, nos permite determinar las intensidades de línea, para transiciones dipolares eléctricas forzadas, entre estados de la configuración $4f^n$.

2.2.1. Probabilidad de Transición no-radiativas

Cuando un ión es excitado, no solo decae emitiendo radiación electromagnética, existen otros mecanismos mediante los cuales un ion en estado excitado regresa a su estado base sin que implique la emisión de fotones. Esos procesos que compiten en el despoblamiento de un nivel excitado son el *Decaimiento Multifonónico* y la *Transferencia de Energía no radiativa*. De esta última se hablará en el capítulo siguiente.

Relajación multifonónica

Los decaimientos de estados excitados a través de la emisión o creación de uno o más fonones, se le conoce con el nombre de *Relajación multifonónica*, estos procesos se pueden analizar por medio de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. El modelo que se presenta es el desarrollado por Risenberg y Moos [11] utilizando teoría de perturbaciones. En esta se asume que solo un tipo de fonones participan en las transiciones no radiativas, llamados fonones efectivos. La expresión para la probabilidad de transición a 0 °K ($W_{(0K)}$) es la siguiente:

$$W_{(0K)} = C \exp(-\alpha \Delta E) , \quad (2.6)$$

donde, las constantes C y α son positivas, dependen de la matriz y son independientes del lantánido involucrado, ΔE es la diferencia energética entre los niveles que intervienen en la transición. En estos procesos la probabilidad de decaimiento es fuertemente dependiente del número de fonones requeridos para cubrir la diferencia energética entre los niveles involucrados, este se calcula tomando solo el modo más energético del material. Sea p , el número de fonones requerido en un decaimiento multifonónico entre los niveles de energía i y j con energías E_i y E_j se define:

$$p = \frac{E_i - E_j}{\hbar\omega} = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad (2.7)$$

Luego, la probabilidad de decaimiento multifonónico (W_{MF}), se escribe:

$$W_{MF}(\Delta E, T) = C \exp(-\alpha\Delta E)(1 + n(T))^P \quad (2.8)$$

Donde, C es una constante, el término exponencial nos da la probabilidad de emisión espontánea de fonones y el último término representa la fuerza de la transición no radiativa estimulada por las vibraciones de la red a una temperatura distinta a 0 °K. El parámetro $n(T)$, es el número de ocupación de Bose-Einstein y expresa la relación con la temperatura:

$$n(T) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right] - 1} \quad (2.9)$$

Es necesario resaltar que esta no es una fórmula general y que en principio es aplicable solo para iones de lantánidos, debido a su poca interacción con la red.

Capítulo 3

Transferencia de energía y Upconversion

Otro de los mecanismos de despoblamiento de estados excitados es la *Transferencia de energía*, si bien es un fenómeno poco común, es en materiales dopados con lantánidos donde sus efectos son relevantes. Este fenómeno aparece cuando incrementamos la concentración de los dopantes en una matriz o cuando le agregamos una segunda especie de iones dopantes. El proceso consiste en que un ion en estado excitado, llamado *Donor*, se relaja cediendo su energía, en forma total o parcial a otro ion cercano denominado *Aceptor*, siendo estos últimos, como se dijo anteriormente, de igual o distinta especie que el Donor. Desde el punto de vista de la interacción, los procesos de transferencia de energía se pueden clasificar en dos grandes bloques: Transferencia de energía radiativa y no radiativa. La primera ocurre cuando la transferencia de energía se da a través de la emisión y Absorption de fotones, se da solo entre iones del mismo tipo. A estos procesos se les conoce como reabsorción o luminiscencia interna y son de poco interés para aplicaciones prácticas [4] por lo que, este tema, no será desarrollado en el presente trabajo. La segunda, ocurre sin la intermediación de fotones y son procesos que son muy usados en aplicaciones prácticas como en mejora de la eficiencia en lasers y otros.

3.1. Transferencia de energía no-radiativa entre iones ópticamente activos

La transferencia de energía no radiativa es un proceso en el cual la energía pasa de un ion a otro sin la intermediación de fotones. Aparece al aumentar la concentración de dopantes en

una matriz o cuando añadimos una segunda especie, ambos hechos, producen un acercamiento entre iones ópticamente activos en el sólido, por lo que podemos decir que estos procesos son altamente dependientes de la distancia entre dichos iones. Si denotamos por D al Donor y A al Aceptor, Esta interacción puede ser resumida en la formula:



Donde el asterisco indica que se encuentra en estado excitado. Las interacciones que se dan en estos procesos se pueden agrupar, en función del origen de dicha interacción, en dos tipos principales: interacciones Multipolares (Eléctricas y magnéticas) e interacción de intercambio. Las interacciones multipolares magnéticas son de magnitud despreciable respecto de las interacciones multipolar eléctrica y de intercambio. Los primeros en abordar el análisis teórico de la transferencia de energía fueron Förster (1948) y Dexter (1953), ellos presentaron una expresión para la probabilidad de que ocurra una transferencia de energía entre Donor y Aceptor (W_{DA}):

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \times |\langle \psi_D \psi_{A^*} || \mathcal{H}' || \psi_{D^*} \psi_A \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \quad (3.2)$$

Donde, ψ_D, ψ_{D^*} son las funciones de onda del Donor en estado base y excitado respectivamente y ψ_A, ψ_{A^*} son las funciones de onda del Aceptor en estado base y en estado excitado. \mathcal{H}' es el Hamiltoniano de la interacción entre Donor y Aceptor, $g_D(E)$ es la función de la forma de línea normalizada de la emisión del Donor y $g_A(E)$ es la función de la forma de línea normalizada de la absorción del Aceptor y la integral representa el traslape entre ambas curvas, figura (3.1). Este término se incluye por consideraciones de conservación de energía y podemos ver que este valor sera máximo cuando Donor y Aceptor tengan niveles de energía coincidentes, si ello ocurre, se dice que la transferencia de energía es *resonante*.

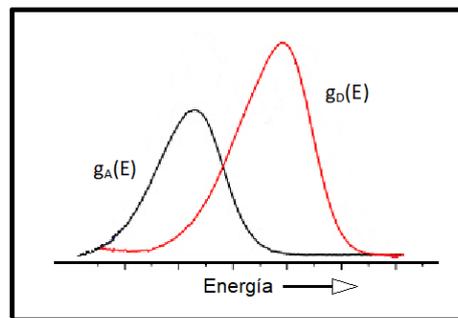


Figura 3.1: Traslape entre las bandas de emisión y absorción del Donor y Aceptor.

3.1.1. Interacción multipolar eléctrica

Las interacciones multipolares eléctricas entre dos iones vecinos, llamados Donor y Aceptor ha sido estudiada a lo largo de los años. Los primeros en desarrollar un formalismo para estas interacciones fueron Föster (1948) y Dexter (1953) [12].

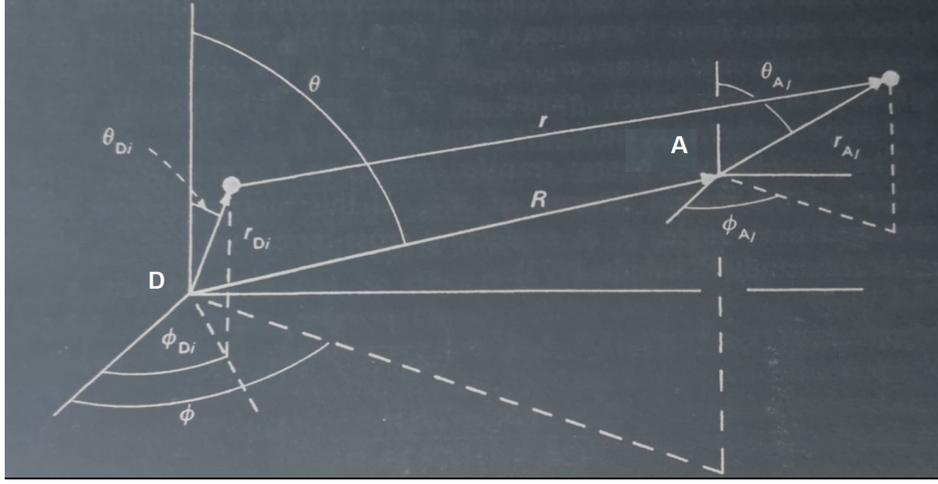


Figura 3.2: Coordenadas de los electrones en los iones Dador y Aceptor [13].

La relación entre las coordenadas de los electrones en el Donor y el Aceptor se explican en la figura (3.2). Donde $r = |\vec{R} + r_{Aj} - r_{Di}|$ es la distancia entre el i -ésimo electrón del Donor y el j -ésimo electrón del Aceptor. Con la ayuda de esta figura se puede definir la interacción electrostática coulombiana, con el hamiltoniano:

$$\mathcal{H}'_{Coul.} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R} + r_{Aj} - r_{Di}|}. \quad (3.3)$$

Cuando R (distancia entre Donor y Aceptor) es mucho mayor que r_{Di} o r_{Aj} , este potencial, lo podemos expandir en una serie de modo que cada término que resulte de la expansión determine un orden de multipolo. Reemplazando esto en la ecuación (3.2), la probabilidad de que ocurra una transferencia de energía entre Donor y Aceptor (W_{DA}), se puede expresar como suma de las contribuciones de cada orden multipolar, a saber:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}^{(6)}}{R^6} + \frac{C_{DA}^{(8)}}{R^8} + \frac{C_{DA}^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (3.4)$$

Así, el término $C_{DA}^{(6)}/R^6$, corresponderá a la interacción dipolo-dipolo, el término $C_{DA}^{(8)}/R^8$ corresponderá a la interacción dipolo-cuadrupolo, el término $C_{DA}^{(10)}/R^{10}$ corresponderá a la interacción cuadrupolo-cuadrupolo y así sucesivamente. A los términos $C_{DA}^{(n)}$, con $n=6, 8, 10, 12, \dots$, se les conoce como *microparámetros de transferencia de energía*, dependen de las

características espectroscópicas de cada ion y son independientes de la concentración de los mismos, luego la dependencia de la concentración de los iones dopantes en la fórmula (3.4) esta contenida en el término R , que es la distancia entre los iones Dador y Aceptor.

El problema de hallar los microparámetros de transferencia de energía, para cada orden de interacción fue abordado inicialmente por Föster (1948), utilizando variables experimentales como las vidas medias y las secciones eficaces de absorción y emisión. Las fórmulas desarrolladas por el, solo servían para orden dipolar. Posteriormente Dexter (1953) las amplio para ordenes superiores, dando lugar a las ecuaciones Föster-Dexter. Años después Kushida (1973), dedujo un nuevo conjunto de ecuaciones para calcular los microparámetros, dejando de lado las variables experimentales y haciendo uso de los parámetros de Judd-Ofelt. Cabe mencionar que las ecuaciones propuestas por Kushida solo son aplicables para iones trivalentes de lantánidos y están restringidas a los casos en que el formalismo de Judd-Ofelt es válido.

Normalmente, el término preponderante de la Ecuación (3.4) es el de orden dipolo-dipolo ya que, como se ve, tiene un mayor alcance, aunque en algunos casos los otros términos no se pueden despreciar y llegan a veces a cobrar mayor importancia, incluso que la interacción dipolar misma.

Si definimos a R_0 , como la distancia a la cual la probabilidad de que se de la transferencia de energía entre Donor-Aceptor sea igual a la probabilidad intrínseca de decaimiento del Donor τ_D (osea, en ausencia del Aceptor), para el caso de la interacción dipolo-dipolo, se tiene:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}^{(6)}}{R_0^6} = \frac{1}{\tau_D} \quad (3.5)$$

Usando la Ecuación (3.4)

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} (R_0/R)^6 \quad (3.6)$$

Desde el punto de vista del estado excitado del Donor, la probabilidad de decaimiento sera igual a la suma de la probabilidad de decaimiento radiativo $1/\tau_0$, más la probabilidad de decaimiento por transferencia de energía, entonces usando la Ecuación (3.6):

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_D} (R_0/R)^6. \quad (3.7)$$

Si definimos la eficiencia de la transferencia de energía entre Dador y Aceptor η_{DA} , co-

mo la relación entre la probabilidad de transición por transferencia de energía frente a la probabilidad de decaimiento del ion dador, entonces podemos escribir:

$$\eta_{DA} = \left[\frac{1}{\tau_D} (R_0/R)^6 \right] / \left[\frac{1}{\tau_D} \right] = (R_0/R)^6 \quad (3.8)$$

3.1.2. Interacción de intercambio

La interacción de intercambio esta asociada al traslape entre las funciones de onda electrónicas del ion Dador y Aceptor. El hamiltoniano que representa esta interacción es:

$$\mathcal{H}'_{Int.} = - \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} P_{ij}, \quad (3.9)$$

donde P_{ij} , es el operador de interacción de intercambio, que se define:

$$P_{ij} = \frac{1}{2} + 2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.10)$$

Usando este Hamiltoniano en la Ecuación (3.2), obtenemos la probabilidad para transferencia de energía por interacción de intercambio.

Los procesos de transferencia de energía por interacción de intercambio no implican en modo alguno la interacción dipolar eléctrica, no hay relación entre los procesos de intercambio y la fuerza de oscilador de las transiciones ópticas. De hecho, no existe relación entre la interacción de intercambio y cualquier característica espectroscópica del Donor o el Aceptor.

La interacción de intercambio ocurre solo si hay un traslape entre las funciones de onda de los iones Dador y Aceptor, por lo cual para que se produzca es necesario que los iones estén muy próximos. Esta interacción decae muy rápidamente para distancias R , mayores a 1 nm. [14]

3.1.3. Transferencia de energía asistida por fonones

En los casos anteriores, se dio como condición para que exista la transferencia de energía entre iones Dador y Aceptor que exista un solapamiento entre las formas de línea de emisión del dador y la absorción del Aceptor, sin embargo es posible observar este fenómeno aun cuando este solapamiento es pequeñísimo o simplemente no se da. En estos casos se dice es una la transferencia de energía asistida por fonones.

En la figura (3.3), podemos ver un esquema del proceso de transferencia de energía asistida por fonones, se observa que el balance energético se mantiene por la creación o destrucción

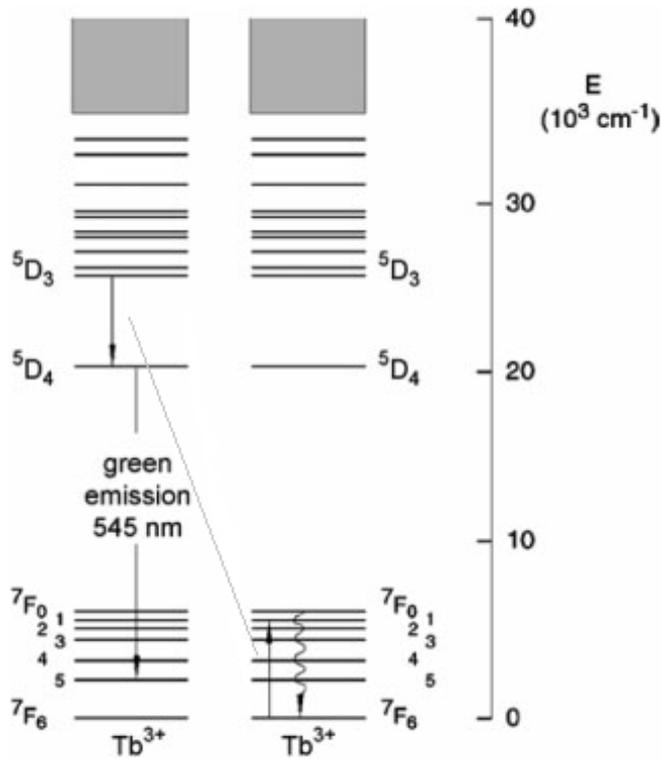


Figura 3.4: Proceso de relajación cruzada entre iones de Tb^{3+} , involucra los niveles energéticos: 5D_3 , D_4 y 7F_1 , 7F_6 [14].

con radiación del infrarrojo cercano (NIR) y emitir fotones en el visible con longitudes de onda en el rojo, verde y violeta [15].

Los fenómenos de Upconversion se pueden clasificar, de acuerdo a los mecanismos físicos que subyacen, en dos tipos: procesos de un solo fotón y procesos multifotónicos. El caso más conocido de Upconversion de un fotón son las emisiones anti-Stokes, donde un fotón es absorbido y luego emitido con mayor energía. La energía adicional es aportada por la red en forma de aniquilación de uno o más fonones. La brecha energética en estos casos es muy pequeña y en los casos en que es relativamente grande son procesos muy poco eficientes. En los casos multifotónicos, donde intervienen dos o más fotones, tenemos una apreciable diferencia de energía entre la longitud de onda de excitación y las longitudes de onda de las emisiones. En la figura (3.5) vemos los principales mecanismos de Upconversion representados sobre un sistema ideal de niveles de energía fijos (como se representan en el caso de sólidos dopados con iones trivalentes de lantánidos).

Las líneas horizontales solidas representan niveles de energía, las punteadas niveles de energía virtuales. Flechas hacia arriba son absorciones las flechas hacia abajo proceso de relajación, las oblicuas indican procesos de transferencia de energía, así tenemos en la figura

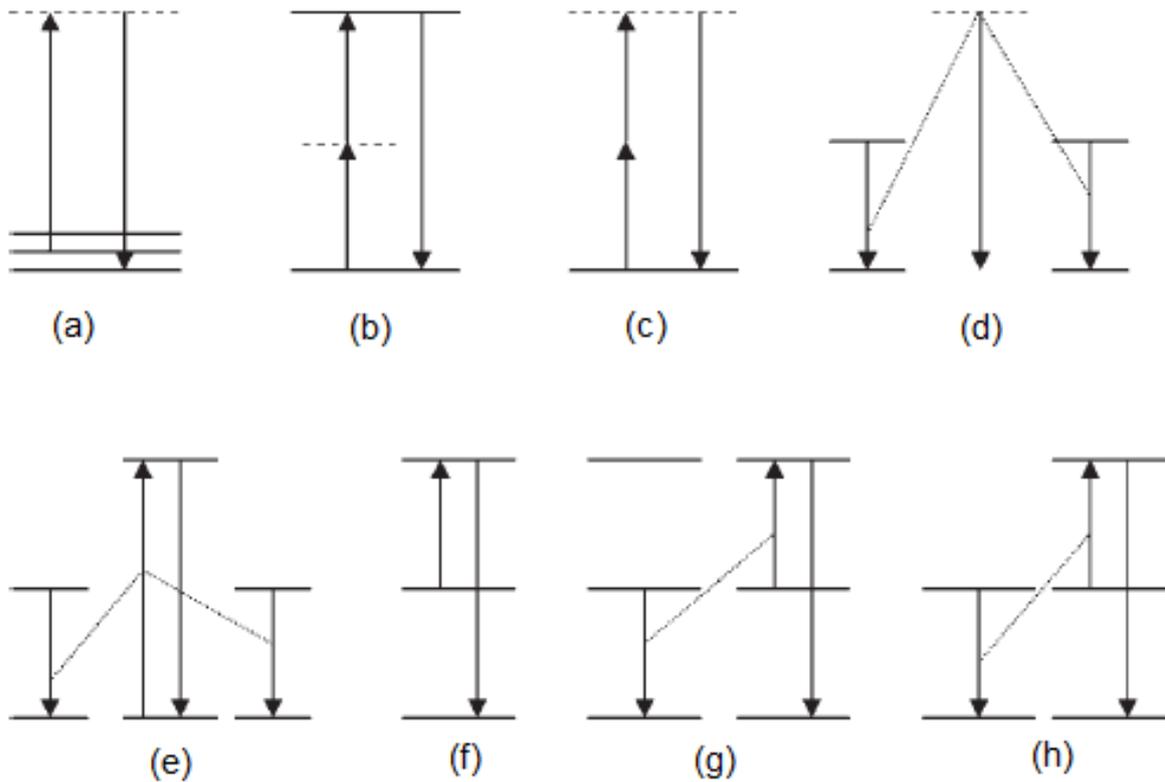


Figura 3.5: Principales mecanismos de Upconversion, (a) corrimiento anti-Stokes, (b) Absorción de 2 fotones, (c) Generación de segundos armónicos, (d) Luminiscencia cooperativa, (e) cooperación de Donores, (f) absorción de estado excitado, (g) Transferencia de energía Upconversion, (h) Transferencia de energía Upconversion asistida por Donor [16].

(3.5): (a) representa la emisión anti-Stokes, se puede apreciar que la diferencia energética entre absorción y emisión es pequeña. A continuación, (b) es la absorción de dos fotones (TPA), (c) Proceso de generación de segundos armónicos (SHG) (d) luminiscencia cooperativa y (e) excitación cooperativa, son fenómenos de Upconversion de interacción simultánea de fotones, en (a), (b), (c) y en (d) se requiere de niveles virtuales de energía para explicar el fenómeno. Los apartados (f), (g), y (h) son mecanismos presentes en el Upconversion de dos fotones, en ese orden: La absorción de estado excitado (ESA), transferencia de energía Upconversion (ETU), cuando en el proceso Donor y Aceptor son de la misma especie y el último es ETU cuando el ion Donor es de diferente especie que el Aceptor. Este proceso se da mediante la absorción secuencial de fotones y por este mecanismo se puede llegar a procesos de Upconversion de 3 y hasta 4 fotones, dando lugar a grandes diferencias energéticas entre la radiación excitadora y la emisiones.

Si asumimos la excitación en forma de un pulso y que el segundo nivel excitado se encuentra inicialmente des poblado, tendremos las condiciones de frontera:

$$N_1(t = 0) = \sigma P , \quad (3.13)$$

$$N_2(t = 0) = 0 , \quad (3.14)$$

donde σ , es la sección eficaz de absorción y P es la potencia del láser excitador. El sistema de ecuaciones (3.11) y (3.12), no tiene solución cerrada para el segundo estado excitado, sin embargo, en el limite donde la densidad de excitación (W/cm^2) permanece pequeña, podemos hacer la aproximación:

$$2(N_1(t))^2 \approx N_1(t) , \quad (3.15)$$

Luego, en la Ecuación (3.11):

$$N_1(t) \propto \exp[(k_T - k_R)t] \quad (3.16)$$

y

$$N_2^{ETU}(t) \propto (1 - \exp[(k_T + k_{UC} - k_R)t]) \exp[-k_{UC}t] \quad (3.17)$$

Analizamos ahora el caso de la evolución temporal en la intensidad de emisión Upconversion, donde la Absorción de estado excitado (ESA) es el mecanismo dominante. Aquí, tanto la absorción de estado base (GSA), como el ESA ocurren dentro del tiempo de excitación, luego, pasado el pulso excitador (típicamente entre 5-10 *ns*), solamente existe despoblamiento en el estado N_2 , que es el emisor por Upconversion. entonces podemos escribir:

$$N_2^{ESA}(t) \propto \exp[-k_{UC}t] \quad (3.18)$$

Nótese que en las ecuaciones no hemos incluido explícitamente el factor de proporcionalidad, esto debido a que las intensidades son relativas y pueden ser modificadas por factores experimentales como variar la intensidad excitadora o el ancho de un slit.

En la práctica, en un material, los procesos ESA y ETU no son mutuamente excluyentes sino que se dan a la vez. por ello la evolución temporal del poblamiento del segundo estado excitado (emisor por Upconversion) depende de cual de los mecanismos es el dominante. De las

Ecuaciones (3.17) y (3.18), vemos que la curva del decaimiento por ESA (exponencial simple, dada por el decaimiento natural del estado excitado) es muy diferente al ETU. En la figura (3.7) vemos gratificada la variación temporal de la intensidad de emisión Upconversion para una excitación de forma de onda cuadrada, para el caso ESA (a) y ETU (b), observándose que en el primer caso el decaimiento se da más rápidamente. Esto se puede utilizar como un mecanismo para discriminar cual es el proceso dominante en una emisión Upconversion.

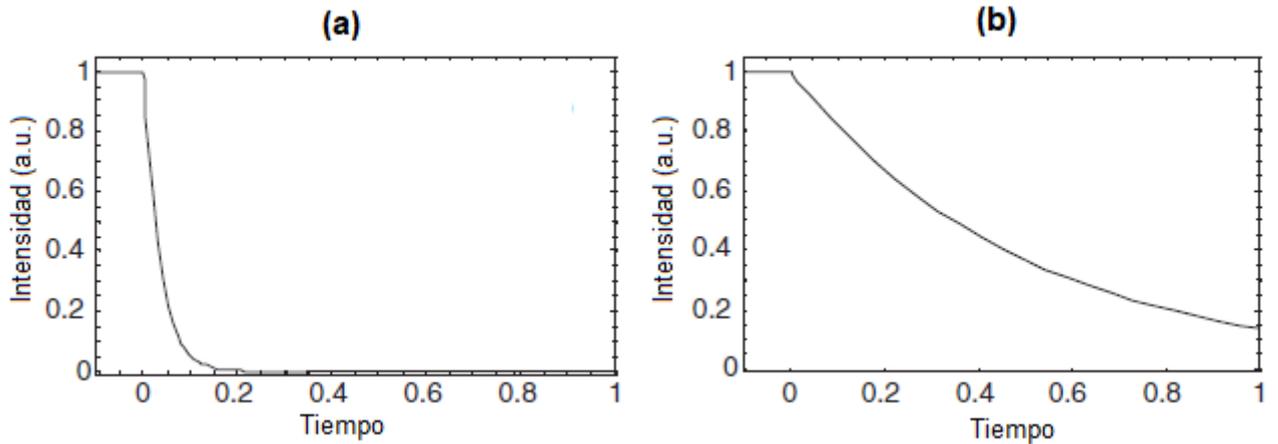


Figura 3.7: Decaimiento temporal de la intensidad de emisión Upconversion: (a) ESA, (b) ETU. Utilizando un pulso excitador con forma de onda cuadrada. Adaptado de [16].

3.3. El Upconversion en el $NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$

El $NaYF_4$ tri-dopado con iones lantánidos de Yb^{3+} , Ho^{3+} y Tm^{3+} , es un material que presenta luminiscencia por Upconversion, es decir, cuando es excitado con radiación láser de 980 nm emite luz en el rango visible. En este proceso el Yb^{3+} cumple el rol de Donor, el Ho^{3+} y el Tm^{3+} se desempeña cada uno como Aceptor.

Los iones dopantes, como todos los lantánidos, poseen sus capas electrónicas externas $5s$ y $5p$ llenas que actúan como pantallas que aíslan del campo cristalino a su capa $4f$ que es su capa ópticamente activa, consecuencia de esto los iones presentan una estructura de niveles electrónicos energéticos de un ion libre. Además como ya se vio las transiciones $4f - 4f$ están prohibidas por paridad por la regla de *Laporte*, pero son posibles en este material debido a su baja simetría de inversión de su campo cristalino, lo que permite mezclas de estados de diferente paridad dando lugar a las llamadas transiciones dipolares forzadas.

Las transiciones energéticas y los procesos de Upconversion que se presentan en este material cuando es excitado con radiación NIR de 980 nm, se representan en el llamado

diagrama de niveles de energía, figura (3.8)

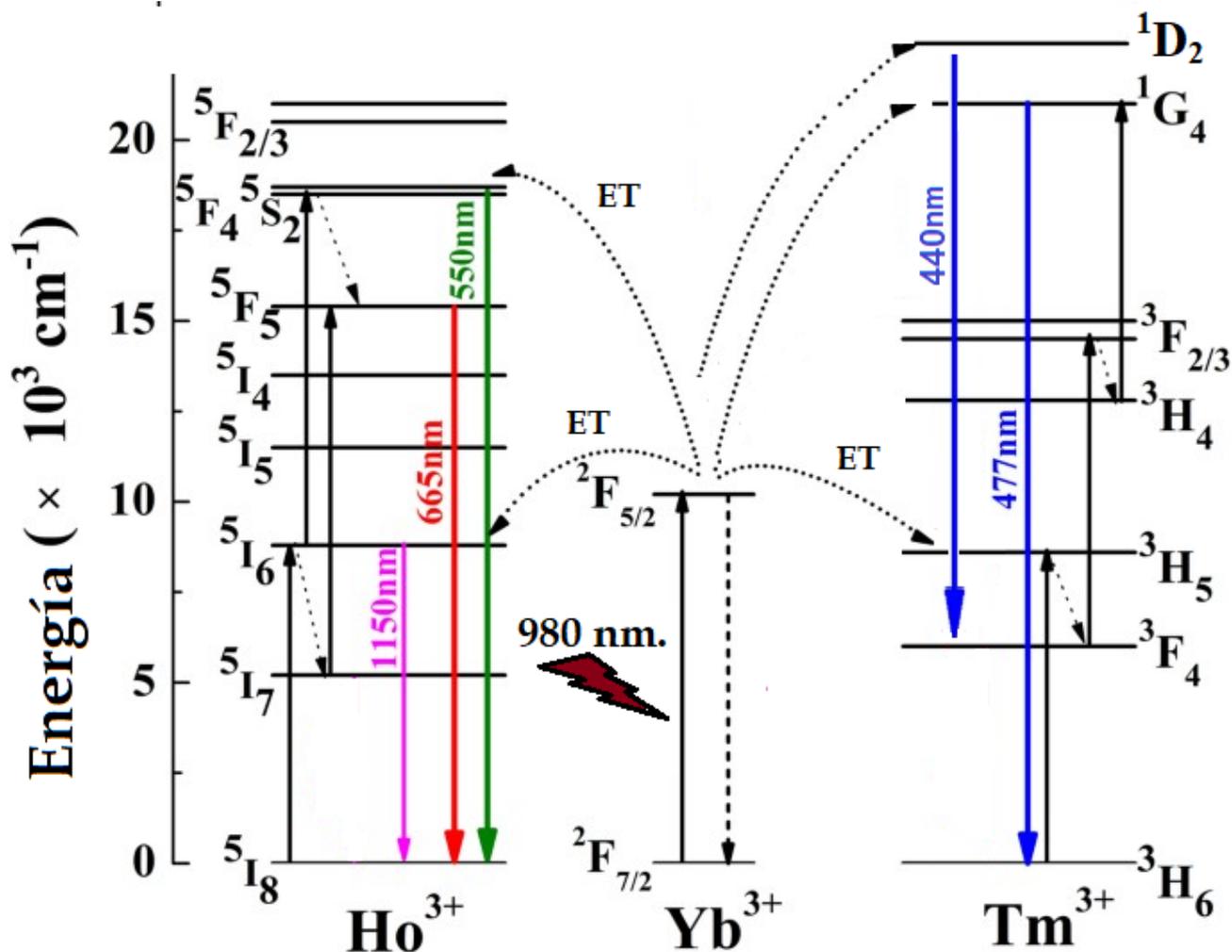


Figura 3.8: Diagrama de niveles de energía para el Ho^{3+} , Yb^{3+} y Tm^{3+} excitado con radiación NIR de 980 nm. Se presentan los mecanismos de transferencia de energía (ET), propuestos para la luminiscencia por Upconversion. Las líneas rectas punteadas representan decaimientos no radiativos. Adaptado de [17].

En estos materiales dopados con iones lantánidos, la matriz tiene una gran importancia en las emisiones por Upconversion, su estructura determina la posición relativa de los dopantes, la distancia entre ellos, grupo de simetría entre otros factores clave que resultan en la determinación de las probabilidades de los procesos que intervienen en el Upconversion y por ello en las intensidades de las emisiones.

En cuanto al NaYF_4 es una de las matrices más eficientes para producir luminiscencia por Upconversion [18][19], Esto se debe en parte a su baja energía de fonón ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$), haciendo menos probable la pérdida de energía (quenching) por decaimientos no radiativos ya que esta, es inversamente proporcional al número de fonones requeridos para cubrir la

brecha energética entre los estados involucrados. Este material cristaliza en 2 fases: cúbica ($\alpha - NaYF_4$) perteneciente al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y Hexagonal ($\beta - NaYF_4$) que pertenece al grupo espacial $P6$. Figura (3.9)

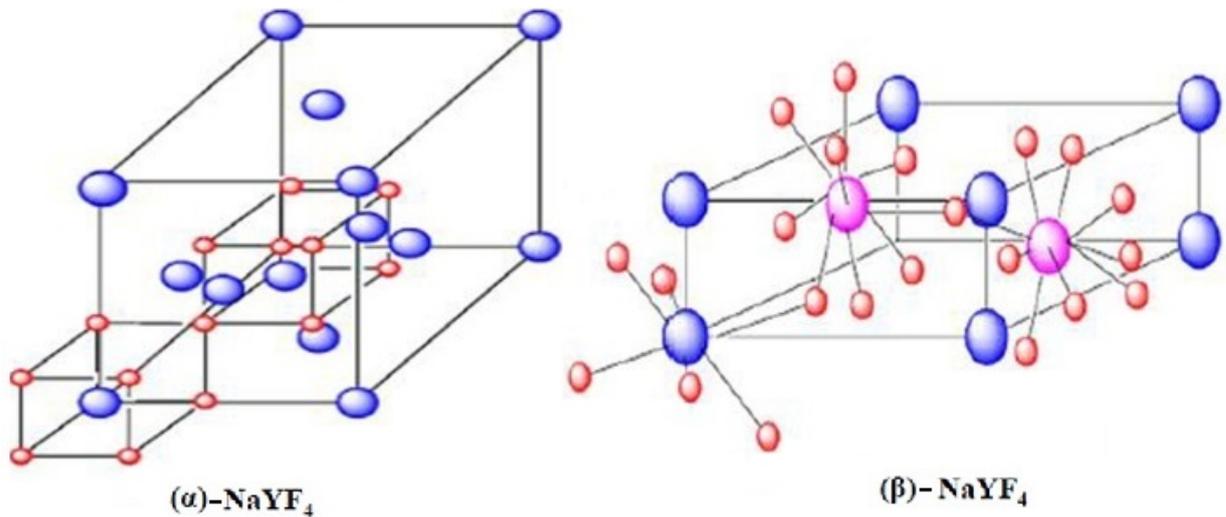


Figura 3.9: Fase cúbica (α) y hexagonal (β) del $NaYF_4$. Las esferas azul y rosada representan a los iones de Sodio e Itrio respectivamente, las rojas más pequeñas al Flúor (en concordancia con sus radios atómicos). En la fase (α), el Sodio y el Itrio comparten lugares. Adaptado de [20].

La fase hexagonal del $NaYF_4$ es varias veces más eficiente para emisiones de Upconversion en el visible que la fase cúbica debido a que tiene una simetría de inversión más baja, lo que aumenta las probabilidades de transición, es decir aumenta la intensidad de las emisiones en su capa $4f$. La fórmula estándar para esta fase es $Na_{(1,5)}Y_{(1,5)}F_6$, sus parámetros de red son: $a = b = 5.91480 \text{ \AA}$, $c = 3.49360 \text{ \AA}$. Su punto de fusión es aproximadamente $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y su densidad 4.20 mg/cm^3 .

Capítulo 4

Sistema de color CIE-1931

El color es un atributo de la visión y una característica de la luz que se afirma es una magnitud psicofísica. En 1944 la OSA definió el color como “*aquellas características de la luz distintas de las inhomogeneidades espaciales y temporales*”. Esta definición nos induce a pensar que el color es más una magnitud física que psicofísica. Judd, definió el color de la siguiente forma: “*Si dos objetos de igual forma y textura iluminados con la misma luz en iguales condiciones de observación pueden diferenciarse, el atributo de esos objetos que las hace diferenciarse es el color*”.

La medición del color enfrenta un gran problema, ya que es la interpretación de nuestros sentidos de un tipo de radiación electromagnética con una determinada distribución espectral. Desde el punto de vista sensorial, podemos definir tres características de los colores que percibimos: la *luminosidad*, es nuestra percepción de si una fuente luminosa emite mayor menor flujo luminoso; el *tono*, que se asocia a la composición espectral de la radiación percibida, de aquí provienen las definiciones de rojo, verde o azul, y por último la *saturación*, que da cuenta de nuestra sensación de poder estimar cuanto de colores puros hay en una radiación. La saturación y el tono definen las características espectrométricas de un estímulo de color y juntas se les denomina *cromaticidad*.

La CIE (es un acrónimo de el nombre francés de la Comisión Internacional sobre la Iluminación), define dos conceptos diferentes: *color percibido* y *color psicofísico*. De acuerdo a la CIE (1970), el *color percibido* es la característica de la percepción visual por la que un observador distingue entre dos campos de igual forma, tamaño y textura en base a las diferencias espectrales de las radiaciones involucradas en la observación.

Por otro lado, el *color psicofísico* es la característica de la radiación en el rango visible, por medio de la cual un observador puede diferenciar entre dos muestras de la misma forma,

dimensiones y estructura. Estas diferencias son de la misma naturaleza que las producidas en los espectros de la radiación que interviene en la observación. Es decir, esas diferencias dependen de la composición espectral de las muestras.

En general, se llaman procesos psicofísicos, a aquellos procesos que intentan relacionar fenómenos físicos a fenómenos psicológicos, entonces, la medida del color intenta relacionar el fenómeno psicológico llamado color con el fenómeno físico (longitud de onda, flujo luminoso, etc.), esto además, implica la asignación de números que representen al fenómeno psicológico llamado color.

4.1. La medida del color

Se sabe desde la época de Newton y es verificado por la práctica, que cualquier color puede ser igualado por la suma de tres colores primarios si son elegidos adecuadamente. La *colorimetría tricromática* esta basada en la suposición de que nuestra visión existe un sistema de tres receptores, sea cual fuere la composición espectral de la radiación que percibe nuestra retina, la respuesta siempre será evaluada por tres parámetros, estos son conocidos como valores triestímulo.

Inicialmente las radiaciones representativas se eligieron monocromáticas: azul (435.8 nm), verde(546.1 nm)y rojo (700 nm), a este sistema se le denominó RGB. Así, cualquier color se puede determinar sin errores mediante una terna de números (R,G,B). De tal forma que un color se puede expresar:

$$C = R(\text{Rojo}) + G(\text{Verde}) + B(\text{Azul}) \quad (4.1)$$

Posteriormente debido a que el sistema RGB tenia problemas en representar los colores reales, se escogieron tres nuevas fuentes primarias definidas por las *funciones colorimétricas* ($\xi(\lambda)$, $\Psi(\lambda)$, $\zeta(\lambda)$), representadas en la figura (4.1). Estas funciones colorimétricas, forman el **sistema colorimétrico patrón CIE 1931**.

La terna de números que identifican un color en este sistema colorimétrico se llaman *valores triestímulo espectrales* (X, Y, Z). Además queda definido el **Observador Colorimétrico Patrón UNE 3**, conocido también como el *Observador 2°*.

Para calcular las coordenadas cromáticas de una radiación compuesta, tenemos que conocer su distribución espectral. si llamamos $P(\lambda)$ al flujo radiante espectral del estímulo luminoso, los valores triestímulo vienen dados por:

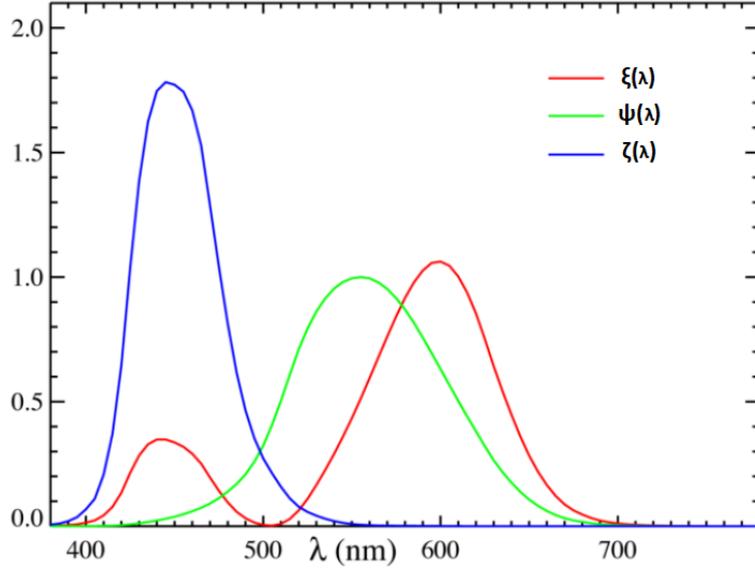


Figura 4.1: Funciones colorimétricas del sistema patrón CIE 1931. Adaptado de [21].

$$X = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda)\xi(\lambda)d\lambda \quad (4.2)$$

$$Y = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda)\Psi(\lambda)d\lambda \quad (4.3)$$

$$Z = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda)\zeta(\lambda)d\lambda \quad (4.4)$$

Donde, $\lambda_1 = 380$ nm y $\lambda_2 = 780$ nm. Debido a la dificultad con la formulación analítica de las funciones implicadas, para una medida práctica del color, se aproximan por sumas finitas, además el intervalo más utilizado, que usaremos en el presente trabajo y que nos da una aproximación suficientemente precisa es $\Delta\lambda = 5$ nm. luego los valores triestímulo CIE 1931 para observador patrón 2° se expresa:

$$X = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda)\bar{x}(\lambda)\Delta\lambda \quad (4.5)$$

$$Y = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda)\bar{y}(\lambda)\Delta\lambda \quad (4.6)$$

$$Z = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda)\bar{z}(\lambda)\Delta\lambda \quad (4.7)$$

Donde, \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} son los valores de igualación de color y se corresponden con las ordenadas de las funciones colorimétricas en las longitudes de onda correspondientes a la partición $\Delta\lambda = 5$ nm y sus valores se pueden encontrar en la bibliografía.

Hallados los valores triestímulo, la cromaticidad (color) de un estímulo compuesto se define mediante tres nuevas variables, llamadas *coordenadas de cromaticidad*. Se definen:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (4.8)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (4.9)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (4.10)$$

La descripción completa de un color en el sistema CIE comprende los valores (x, y, Y), donde (x,y) son las que evalúan la cromaticidad de la muestra e Y para la luminosidad. los pares (x,y) se pueden representar en el **Diagrama de cromaticidad CIE 1931**, figura (4.2), el cual nos presenta visualmente la cromaticidad de la muestra.

En este espacio de color, el punto de luz acromática (blanca), se halla en las coordenadas $x = 1/3$ e $y = 1/3$. Existen muchos espacios de color definidos por coordenadas de color que se relacionan con la terna (X; Y; Z) mediante expresiones matemáticas. Algunos de ellos son: CIE-UCS 1960, CIE 1964, CIELuv y CIELAB entre otros.

Se define también al *Observador colorimétrico patrón UNE 3* comúnmente llamado *Observador 2°*, como un receptor teórico de radiación, adoptado por acuerdo internacional.

En la figura (4.3), se puede apreciar como se definen el observador colorimétrico patrón CIE 1931 (2°) y el observador colorimétrico complementario CIE 1964 (10°).

Una asignación de colores aproximados sobre las áreas del diagrama de cromaticidad se puede apreciar en la figura (4.4), estas son categorías aproximadas y son solo de uso referencial [22]

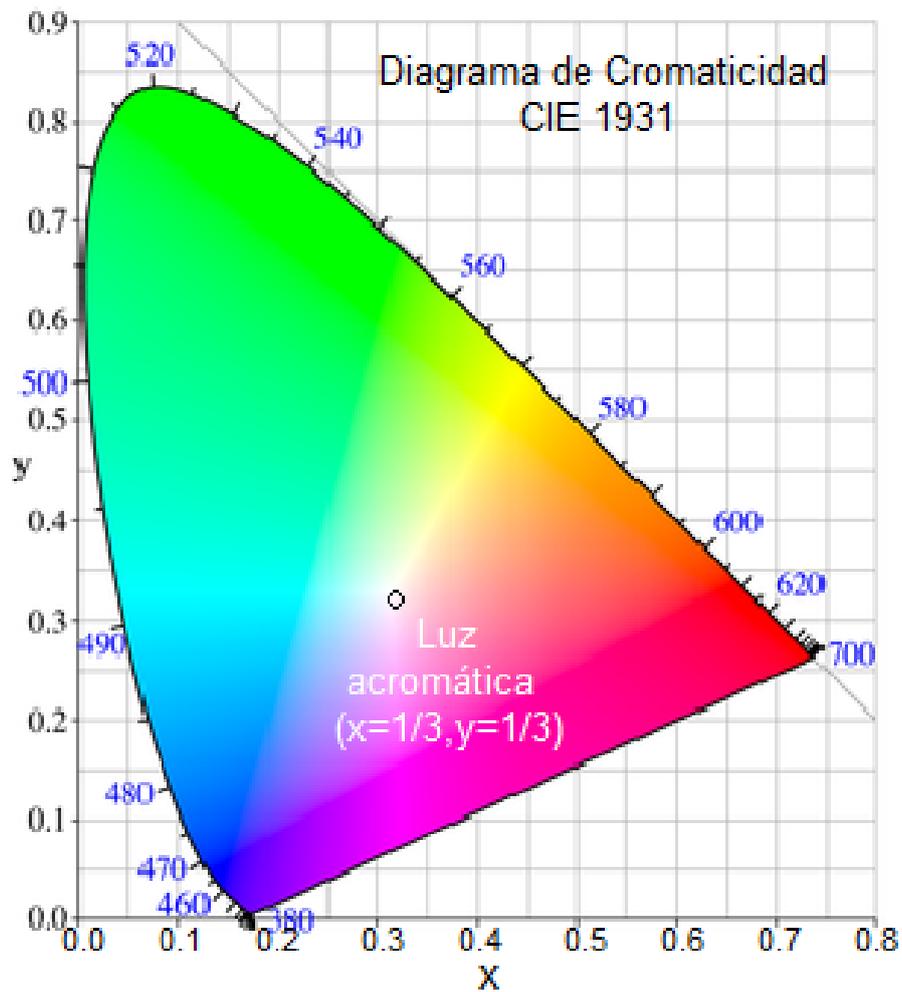


Figura 4.2: Diagrama de cromaticidad CIE 1931. En círculo negro indica el punto correspondiente a la luz acromática. Adaptado de [23].

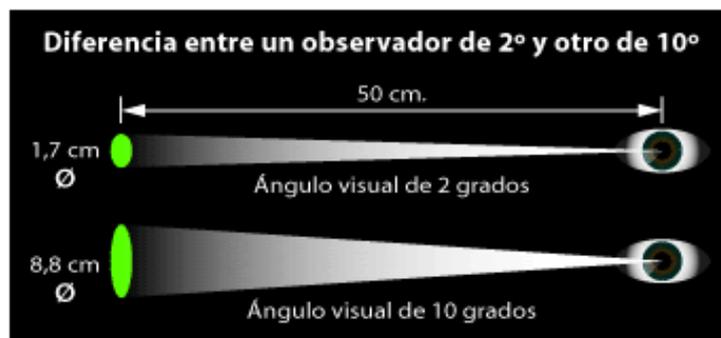


Figura 4.3: Observador colorimétrico patrón 2° y 10° UNE 3 [24].

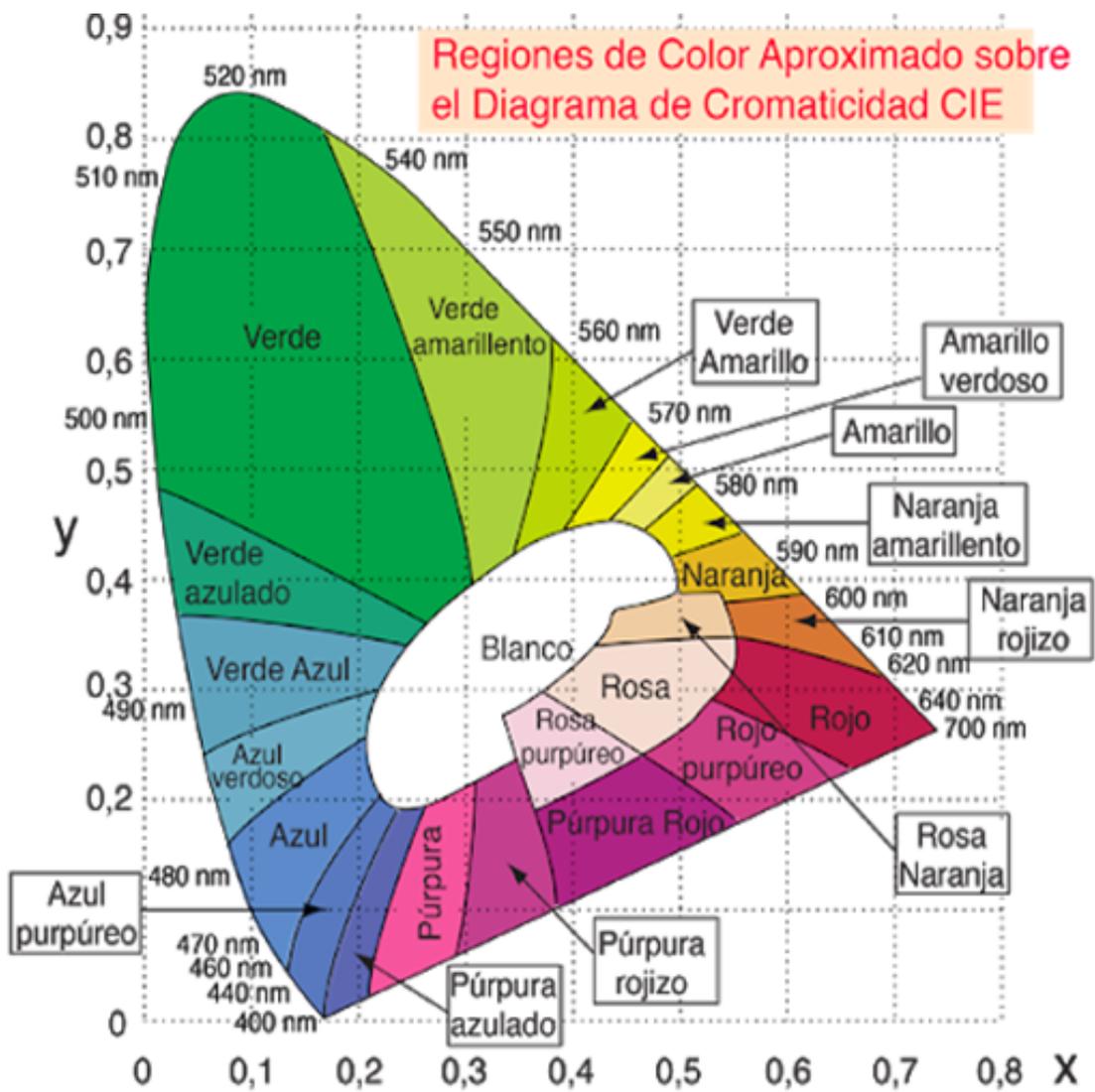


Figura 4.4: Áreas aproximadas de color sobre diagrama de cromaticidad CIE 1931[22].

Capítulo 5

Técnicas experimentales

5.1. Síntesis solvotermal de nanocristales

Cuando ponemos un disolvente en un contenedor sellado se puede calentar a temperaturas mucho más altas que su punto de ebullición debido a la presión que se produce en su interior. Los procesos químicos producidos en estas condiciones son llamados *métodos solvotermales* o *hidrotermales*, si el solvente es agua.

Las condiciones de presión y temperatura aumentan la solubilidad de las especies presentes que en otras condiciones serían prácticamente insolubles.

Una definición más rigurosa de reacción solvotermal la define como toda reacción química heterogénea en presencia de un solvente a temperaturas mayores a la temperatura ambiente y a presiones mayores a 1 atm.

la principal ventaja del método solvotermal en la síntesis de nanopartículas es su relativa facilidad para obtener fases cristalinas a temperaturas relativamente mucho más bajas comparado con otros métodos para obtener cristales. La principal desventaja es el uso de recipientes especiales llamados *autoclaves*, fabricados en acero inoxidable, llevan en su interior una capsula de teflón, para evitar que las paredes de metal reaccionen con los compuestos en su interior. Además por ser el autoclave sellado herméticamente, no podemos observar el crecimiento de los cristales en su interior.

Normalmente en una síntesis solvotermal, primero se mezclan los llamados precursores, que son los compuestos que formaran la matriz cristalina, luego se agregan los disolventes y el surfactante. Esta mezcla se vierte en el autoclave, se sella y es llevado al horno para ser calentado a temperatura determinada. Los surfactantes más usados son : ácido oleico (OA), polietilenglicol (PEG) y etilenediaminetetraacético (EDTA), estos proporcionan la habilidad

quelante con los cationes para regular sus reacciones de agregación y son esenciales en la determinación del tamaño, forma y fase de los nanocristales.

5.2. Técnicas espectroscópicas

5.2.1. La espectrometría UV-visible

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopía de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes, el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. Trata las transiciones electrónicas en esta región del espectro electromagnético.

La espectrometría de absorción

la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado, se refiere a una variedad de técnicas que emplean la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En la espectrometría de absorción, se compara la intensidad de un haz de luz medida antes y después de la interacción con una muestra. Las palabras transmisión y dispersión se refieren a la dirección de viaje de los haces de luz medidos antes y después de la absorción. Las descripciones experimentales por lo general asumen que hay una única dirección de incidencia de la luz sobre la muestra y que un plano perpendicular a esta dirección pasa por la muestra.

El instrumento utilizado para medir la absorción de una muestra se llama *Espectrofotómetro*, el arreglo típico de este instrumento se da en la figura (5.1)

Generalmente se usa una lampara de deuterio para la región UV y una de tungsteno para la región Visible-Infrarrojo cercano. Además de la absorbancia (A), otras magnitudes relacionadas que se pueden medir directamente en un Espectrofotómetro son el coeficiente de absorción (α), la Transmitancia (T) y la densidad óptica (OD).

Experimentalmente se observa que la intensidad de la radiación electromagnética es atenuada al atravesar una muestra. Si llamamos dI a la atenuación en intensidad de la luz luego de atravesar un diferencial de espesor dx de un material, podemos decir:

$$dI = -\alpha I dx, \quad (5.1)$$

Donde I representa la intensidad del haz luego de recorrer una distancia x en el material y α es una constante de proporcionalidad que depende del medio. Integrando la ecuación

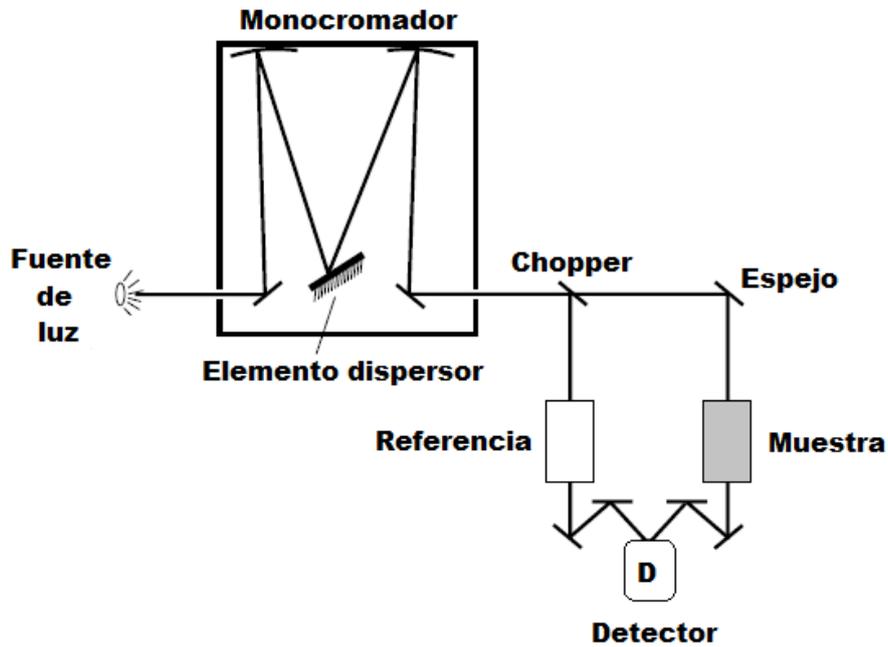


Figura 5.1: Esquema de un espectrofotómetro de doble haz. Adaptado de [14]

(5.1), tenemos:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.2)$$

Si despreciamos la dispersión α recibe el nombre de *Coefficiente de absorción* del material. Esta ecuación (5.2), describe un decaimiento exponencial de la intensidad de luz incidente I_0 (menos la intensidad reflejada por la superficie), a una profundidad x . Esta relación es conocida como *ley de Lambert-Beer*. Si definimos la *densidad óptica*:

$$OD = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.3)$$

Podemos escribir la siguientes relaciones:

$$\alpha = 2,303\left(\frac{OD}{x}\right) \quad (5.4)$$

donde x es el espesor de la muestra, además:

$$A = 1 - T = 1 - 10^{-OD} \quad (5.5)$$

En la figura (5.2) se aprecia el coeficiente de absorción para un material vítreo dopado

con $Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$

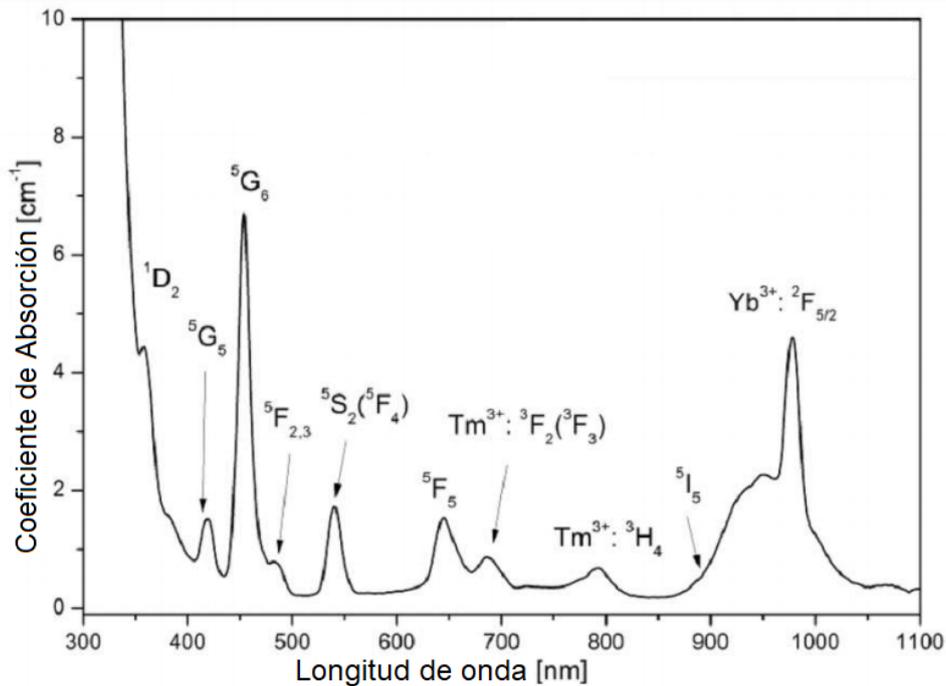


Figura 5.2: Coeficiente de absorción del Yb/Ho/Tm dopantes en una matriz vítrea con 0.21 cm de espesor. Adaptado de [25]

Espectro de absorción por reflectancia difusa

La reflectancia es la parte de la intensidad electromagnética incidente que se refleja en un material. El espectro de reflectancia es el diagrama de la reflectancia en función de la longitud de onda. Cuando hacemos incidir radiación electromagnética sobre una muestra, la reflexión de esta, puede ser de dos tipos: reflexión especular o reflexión difusa, generalmente las medidas de reflectancia contienen ambos tipos de reflexión, figura (5.3), la especular (superficial), gobernada por las ecuaciones de Fresnel, donde la relación entre la intensidad reflejada y la intensidad total incidente dependen de los índices de refracción del aire y de la muestra, esta, nos da poca información sobre como esta compuesta la muestra. La reflexión difusa, que corresponde a aquella que es absorbida temporalmente por el material antes de ser reemitida en todas direcciones, como consecuencia de mecanismos de absorción y dispersión, nos proporciona información cuantitativa del material.

Cuando hablamos de reflectancia difusa se debe cumplir con la condición de que el camino recorrido por la haz incidente dentro del material sea mucho mayor que la longitud de onda

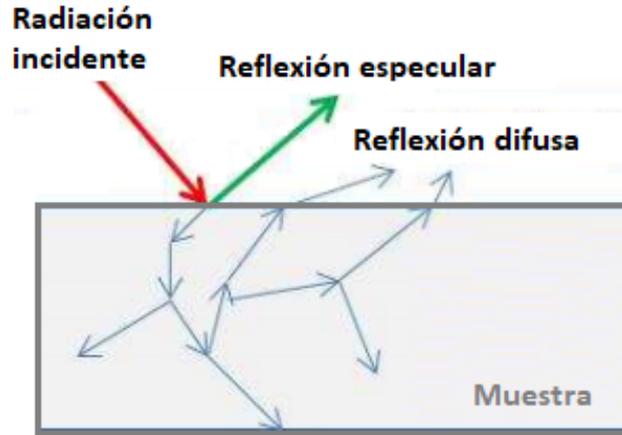


Figura 5.3: Reflexión especular y difusa debido a una radiación incidente.

de dicho haz.

Si tomamos en cuenta radiación electromagnética que incide sobre un material con intensidad I_i , podemos decir que se cumple: $I_i = I_A + I_T + I_R$, donde I_A es la intensidad absorbida por la muestra, I_T es la transmitida y I_R es la reflejada. En materiales opacos $I_T \rightarrow 0$, luego:

$$I_i = I_A + I_R, \quad (5.6)$$

si definimos $r = \log(I_i/I_R)$, entonces $I_i/I_R = 10^r$, o lo que es lo mismo, $I_R/I_i = 10^{-r}$, reemplazando esto en la Ecuación (5.6):

$$I_i = I_A + I_i * 10^{-r}, \quad (5.7)$$

dividiendo ambos lados de la ecuación por I_i y trasponiendo términos:

$$A = 1 - 10^{-r}, \quad (5.8)$$

donde $A = I_A/I_i$, es la absorbancia. Cuando la muestra es muy poco absorbente, r es muy pequeño, entonces podemos aproximar: $10^{-r} \approx 1 - r$, luego:

$$A \approx 1 - (1 - r) = r = \log\left(\frac{1}{R}\right). \quad (5.9)$$

donde $R = I_R/I_i$, es la reflectancia. esta relación aproximada es de uso muy difundido.

Espectrometría de fluorescencia

La espectrometría de fluorescencia o también conocida como fluorimetría, es una técnica espectroscópica cuyo objetivo es analizar la fluorescencia de una muestra. La fluorescencia es un proceso de emisión de radiación electromagnética en forma de fotones, producidos cuando un átomo pasa de un estado excitado a su estado base o a otro estado excitado pero de menor energía. El instrumento utilizado para analizar los fenómenos de fluorescencia es el *fluorímetro*, en la figura (6.4), se muestra el esquema general de un fluorímetro donde podemos apreciar sus principales componentes: lámpara de luz, monocromadores tanto de excitación como de emisión, el detector y el porta muestra.

La información obtenida por el fluorímetro nos la presenta en gráficos llamados espectros, en donde se aprecian las intensidades de las emisiones versus la longitud de onda (λ) de los fotones

Existen dos tipos principales espectros que podemos obtener con un fluorímetro. El *espectro de emisión*, cuando dejamos fija la longitud de onda de la fuente excitadora y monitoreamos la región del espectro que es de interés y el *espectro de excitación*, que se obtiene variando la longitud de onda excitadora en un determinado rango y monitoreando una longitud de onda específica .

Un caso especial de espectro de emisión es cuando excitamos en una determinada longitud de onda y monitoreamos una región del espectro de menor longitud de onda (más energética), a estos espectros se les denomina *Espectros de Upconversion*, y solo se pueden registrar en materiales que poseen esta propiedad.

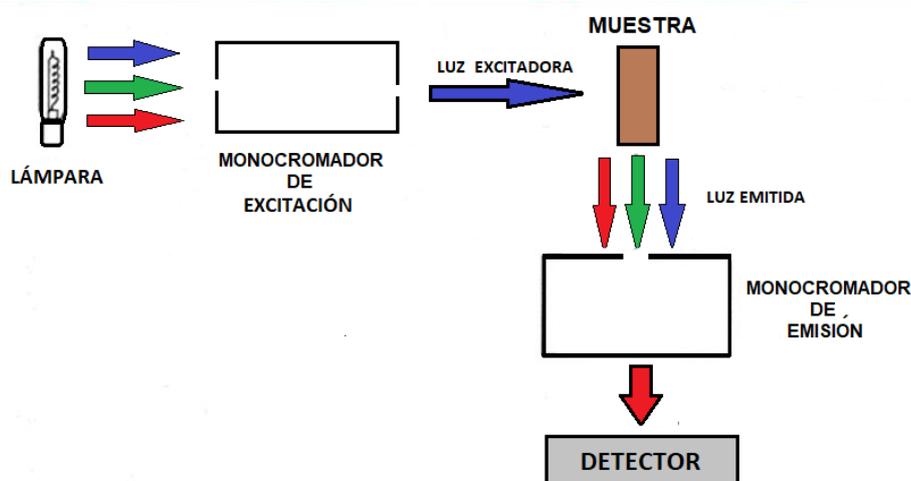


Figura 5.4: Esquema de funcionamiento del fluorímetro.

5.3. Difracción de rayos X

La difracción de Rayos X es una herramienta utilizada en la identificación de las estructuras atómicas y moleculares en cristales, se hace incidir un haz de Rayos X sobre los átomos del cristal, el haz es dispersado y se presentan interferencias entre ellos, estas pueden ser destructivas o constructivas. Midiendo los ángulos y las intensidades de los haces dispersados podemos reproducir una figura tridimensional de la densidad de electrones en un cristal. De esta densidad de electrones se puede determinar las posiciones medias de los átomos en la red cristalina. Una condición necesaria para que se produzca esta difracción es que la distancia entre los centros de dispersión sean del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente.

La difracción de Rayos X fue estudiada por W. L. Bragg quien estableció que para un haz monocromático de Rayos X , con longitud de onda λ , que irradia una muestra, solo se observará picos de difracción en ciertos valores de el ángulo de incidencia θ , determinados por la distancia d entre los planos del cristal, de acuerdo a la relación :

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad n = 1, 2, 3, 4\dots \quad (5.10)$$

A esta expresión se le conoce como **condición de Bragg** y en donde n es el orden máximo de intensidad.

5.3.1. Generación de rayos X

Los rayos X se producen cuando un haz de electrones muy energéticos (del orden de 1 keV) se desaceleran al chocar con un blanco metálico. El espectro de emisión producido por el metal bombardeado se aprecia en la figura (5.5). Este espectro se compone de una parte continua sobre la cual se aprecian dos picos en forma de bandas espectrales estrechas e intensas. Esto se debe a que, cuando un electrón acelerado choca con un átomo, pueden ocurrir dos tipos de procesos responsables de la radiación X: radiación de frenado y Rayos X característicos.

El espectro continuo de rayos X resulta de la dispersión indirecta de los electrones con átomos de metal. En tales colisiones sólo una parte de la energía de los electrones se transforma en radiación. Este proceso se denomina bremsstrahlung (en alemán significa radiación de frenado), y se refiere a la radiación emitida por cualquier partícula cargada cuando es frenada, es decir, la parte continua del espectro se produce cuando electrones u otras partículas cargadas de alta energía, la pierden al interactuar con el campo coulombiano del núcleo

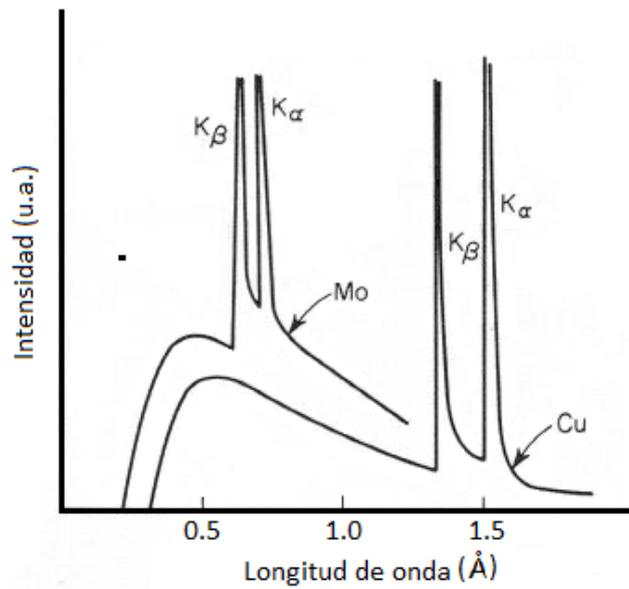


Figura 5.5: Espectro de radiación de rayos X para Cu y Mo, se aprecia el espectro continuo, los picos característicos de cada material y las longitudes de onda a las que se producen. Adaptado de [26].

atómico.

Los picos característicos se producen cuando un proyectil suficientemente energético (como consecuencia del choque), arranca uno de los electrones de las capas atómicas internas y ambos salen disparados en distintas direcciones.

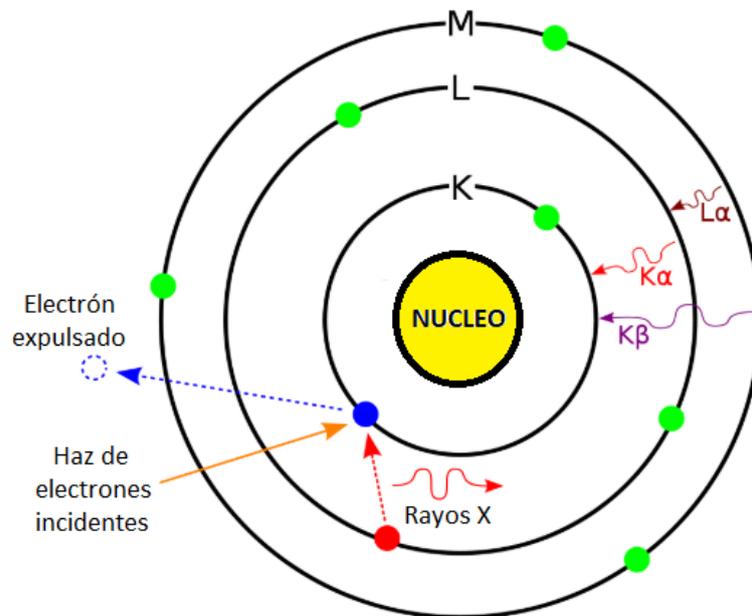


Figura 5.6: Proceso de generación de rayos X característicos. Si las capas involucradas son la K y la L se denominara radiación K_{α} , si son la capa K y la M , se le denomina radiación K_{β} . Adaptado de [27].

Al quedar una vacante en esa capa interna, alguno de los electrones de las capas más externas como la L o la M , “caerá” en ella, con la emisión de una radiación que, a diferencia del caso anterior, tendrá valores precisos de frecuencia energéticamente igual a la diferencia de energías entre los dos “niveles atómicos” involucrados, figura (5.6). Se les llaman rayos X característicos por que los picos en las curvas se deben a la estructura atómica del blanco específico, es decir, del elemento atómico que conforma el blanco.

5.3.2. El difractómetro y la difracción de polvos

El difractómetro es un instrumento que se utiliza para medir las intensidades de la difracción de un haz de radiación incidente a un ángulo variable, sobre una muestra de un material. Los difractómetro se emplean para los experimentos de difracción de rayos X y difracción de neutrones. Los principales componentes de un difractómetro son la fuente de rayos X, el detector y el porta-muestra, existen además otros elementos ópticos como los soller slit, slit de divergencia, slit anti scattering y el monocromador difractor.

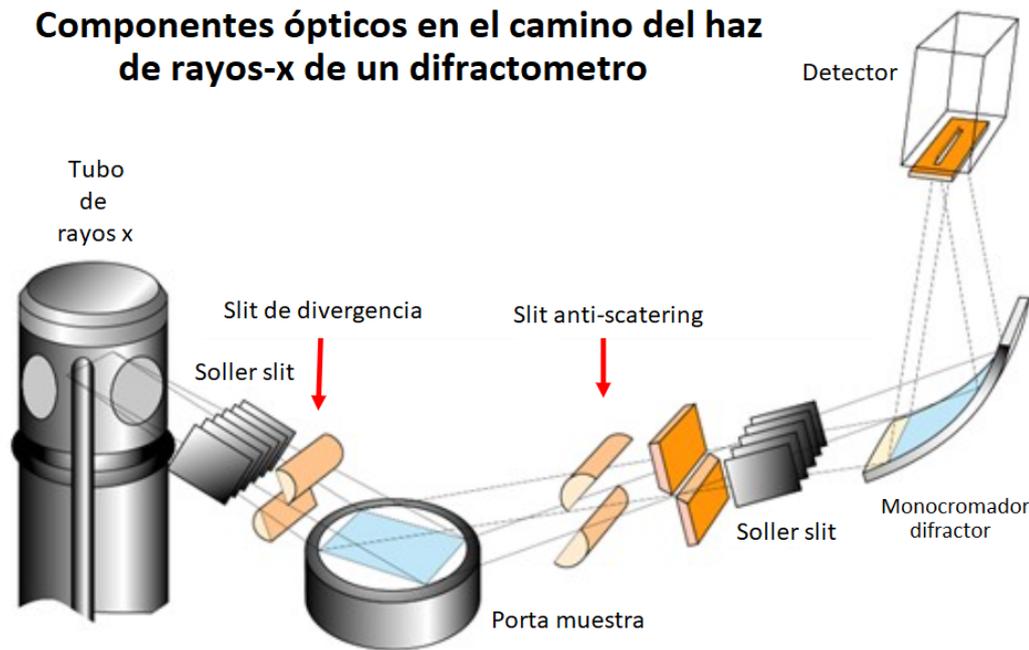


Figura 5.7: Componentes internos de un difractómetro de rayos X. Al arreglo de componentes antes del porta muestra se la llama óptica primaria, al arreglo de componentes entre el porta muestra y el detector se le llama óptica secundaria. Adaptado de [28].

En la figura (5.7), vemos el camino seguido por los rayos X en un difractómetro y sus componentes ópticos. Tenemos los soller slits que son un gran número de laminas metálicas paralelas cuya función es limitar la divergencia axial de los rayos X emitidos por la fuente,

separándolos en planos paralelos. el slit de divergencia determina el largo irradiado sobre la muestra, tiene un gran efecto sobre la intensidad de los picos pero influyen muy poco en la resolución. El slit anti-scattering determina el largo de la muestra que se observa y es útil para reducir el ruido de fondo, lo ideal es que el área irradiada sea igual al área observada. El monocromador que tiene como función eliminar la radiación K_β que se produce cuando se generan los rayos X, dejando pasar solo la radiación K_α , caso contrario aparecerían en el difractograma 2 picos de difracción por cada plano cristalino para un mismo ángulo 2θ , volviéndolo confuso. Si bien es cierto que la radiación K_α , esta constituida en realidad por dos radiaciones: $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, su distancia energética es tan poca o lo que es lo mismo la diferencia en sus longitudes de onda es tan pequeña que normalmente se aprecia en el difractograma como un solo pico. Los monocromadores más comunes son los de grafito, también se puede obtener el mismo efecto usando filtros, para una fuente de *Cu*, se usa una lamina de níquel. Finalmente los detectores que pueden ser puntuales, detectan un ángulo a la vez aunque en realidad lo hacen a lo largo de una línea pero solo un ángulo a la vez y los de área que pueden medir varios ángulos de manera simultanea, se usan para difracción de ángulo rasante y en sincrotrones, siendo su costo muy elevado.

En cuanto a las geometrías en los difractómetros. En la actualidad la más difundida es la geometría de haz focalizado o también conocida como *Bragg-Brentano*, cuya principal característica es que tanto la fuente como el detector se hallan siempre de manera simétrica respecto del plano de la muestra, figura (5.8).

Como se sabe los resultados obtenidos por el difractometro se presentan en lo que llamamos un difractograma, donde se puede apreciar una gráfica continua con picos en determinados ángulos, esto es, el instrumento barre ángulos en un determinado intervalo y registra intensidades a cada ángulo. Existen dos tipos de geometrías Bragg-Brentano, con simetría $\theta/2\theta$ y con simetría θ/θ , como se aprecia en la figura (5.9).

En la geometría $\theta/2\theta$ el tubo de rayos X se mantiene fijo mientras la muestra y el detector rotan, mientras la muestra gira un ángulo θ , el detector lo hace en un ángulo 2θ . En la geometría θ/θ la muestra permanece fija, el detector y el tubo de rayos X giran simultáneamente un ángulo θ .

La difracción de Rayos X de polvos policristalinos es una técnica de caracterización básica de todo tipo de material con estructura cristalina (no amorfo): metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas, semiconductores y otros. Esta técnica es no destructiva y ha llegado a ser un método indispensable para la caracterización y control de calidad de diversos materiales.

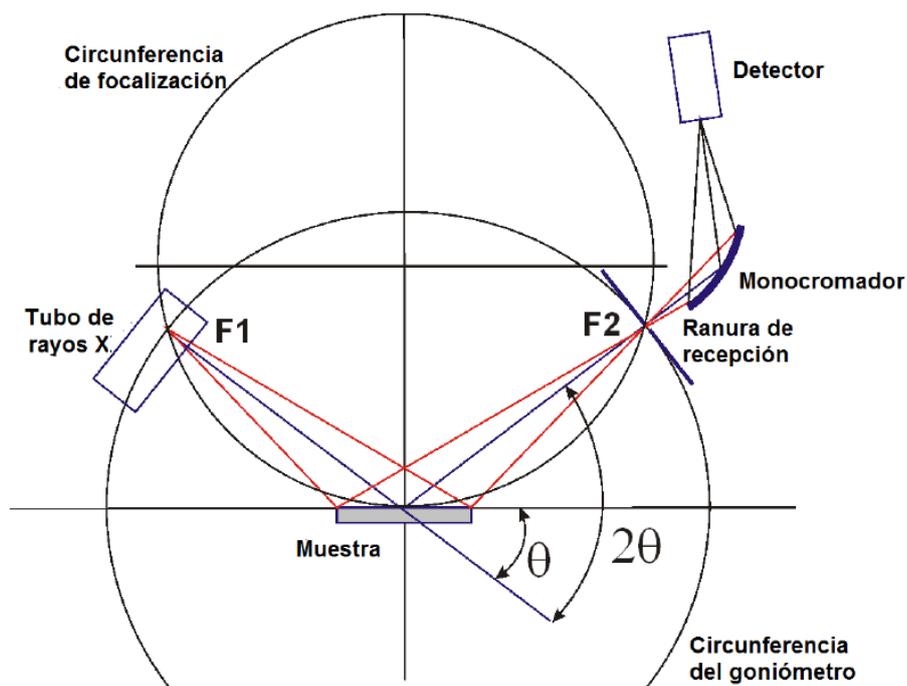


Figura 5.8: Geometría de haz focalizado. Se aprecia que para un ángulo dado, el tubo de rayos X y el detector se hallan siempre sobre la misma circunferencia llamada *circunferencia de focalización* [29].

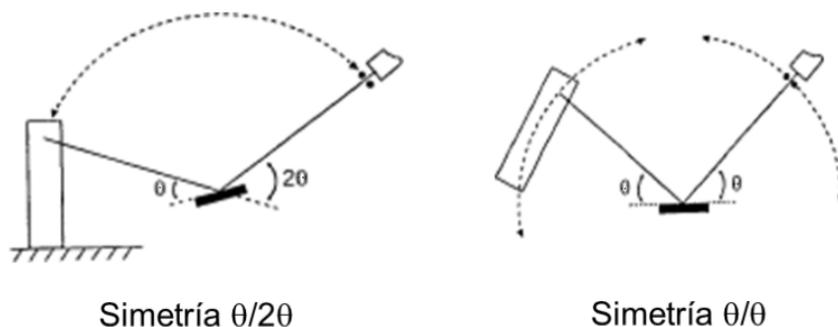


Figura 5.9: Geometrías Bragg-Brentano: simetría $\theta/2\theta$ y simetría θ/θ Adaptado de [29].

Llamamos monocristal, a un arreglo periódico de largo alcance de celdas unitarias, perfectamente apiladas y llamamos policristales a un arreglo periódico de celdas unitarias de tamaño finito, orientados al azar.

En un monocristal, el patrón de difracción presenta puntos bien definidos ya que sus familias de planos presentan una orientación definida, figura (5.10a). En las muestras policristalina como los cristales se encuentran orientados al azar esos puntos se convierten en circunferencias, figura (5.10b).

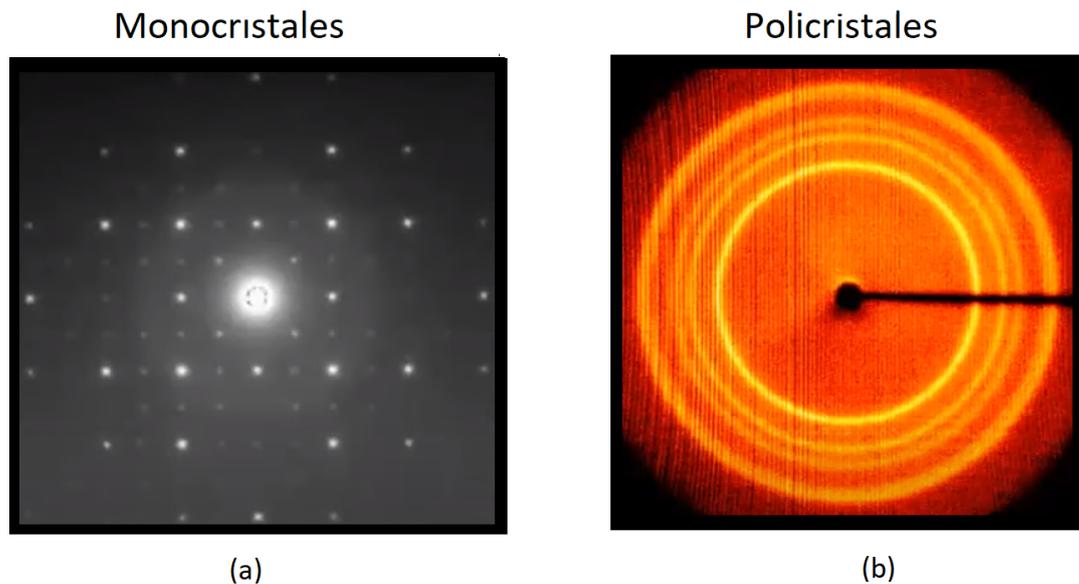


Figura 5.10: Patrón de difracción de una muestra: (a) monocristalina y (b) policristalina. Adaptado de [29].

siendo más específicos, si consideramos un polvo policristalino micrométrico orientado al azar, si una familia de planos (h,k,l) difracta radiación X que incide sobre el con un ángulo de Bragg θ , habrá cristales que difractarán en este ángulo hacia cualquier dirección del espacio formándose un cono. El método de difracción de polvos se basa en interceptar estos conos con un detector, barriendo el ángulo 2θ , que es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado.

5.4. La cámara hiperespectral

Las cámaras Hiperespectrales son dispositivos ópticos que poseen sensores que registran simultáneamente múltiples bandas de luz en distintos rangos del espectro electromagnético. Las cámaras Hiperespectrales captan radiación en el infrarrojo cercano y lo guarda en bandas estrechas (más de 100) de diferente longitud de onda.

En la figura (5.11), se puede apreciar la diferencia entre el número de bandas que registran una cámara RGB, una Multiespectral y una Hiperespectral, la cámara RGB registra solo 3 bandas correspondientes a los colores primarios rojo, verde y azul, las cámaras Multiespectral e Hiperespectral se diferencian solo en la cantidad de bandas teniendo la última un número mucho mayor. Por otra parte, una imagen Hiperespectral nos entrega el espectro de longitud de onda versus reflectancia por cada píxel en la imagen.

Las cámaras Hiperespectrales realizan un barrido de de la muestra de forma lineal, cap-

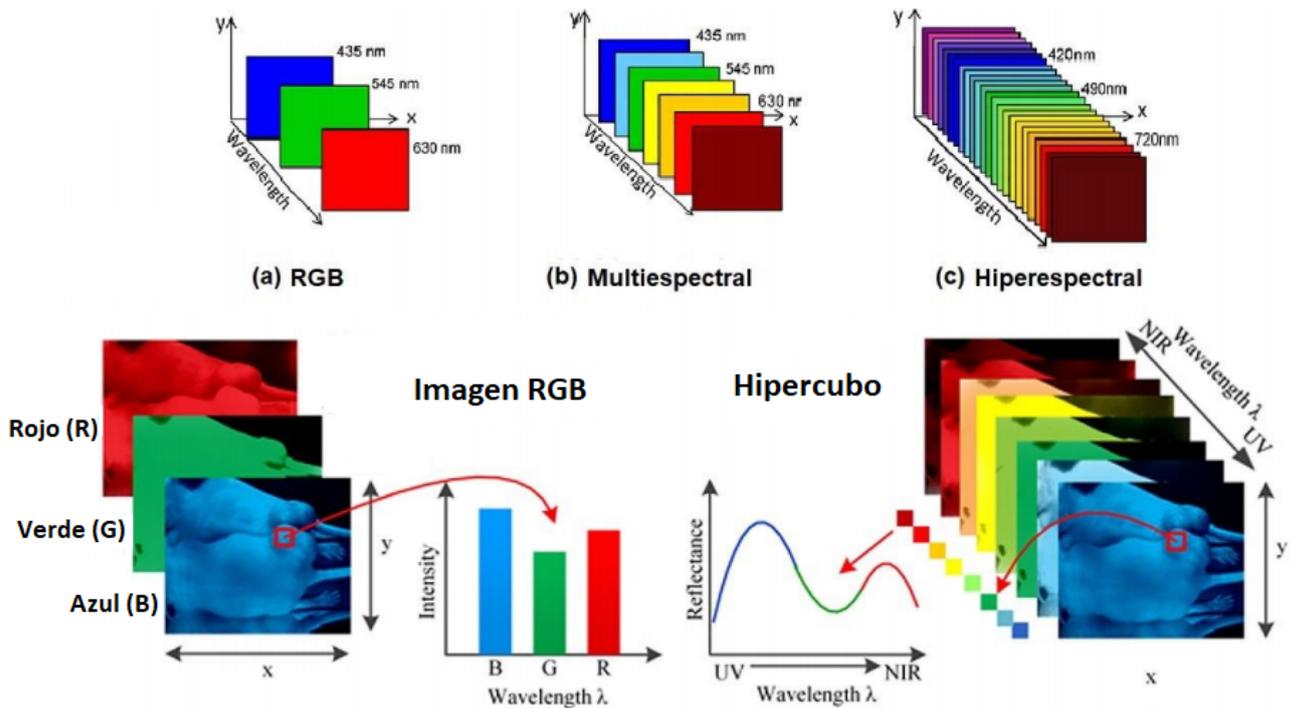


Figura 5.11: En la parte superior de la imagen se aprecia una comparativa del número de bandas de detección de una cámara RGB, Multiespectral e Hiperespectral. En la parte inferior la información contenida en un píxel de una imagen RGB y una imagen Hiperespectral. Adaptado de [30].

turando la información de toda la línea de manera simultánea, para ello utilizan sensores bi-dimensionales. Figura (5.12). Las cámaras Hiperespectrales se usan en prospección minera, agricultura en control de cultivos, plagas y en la industria en general.

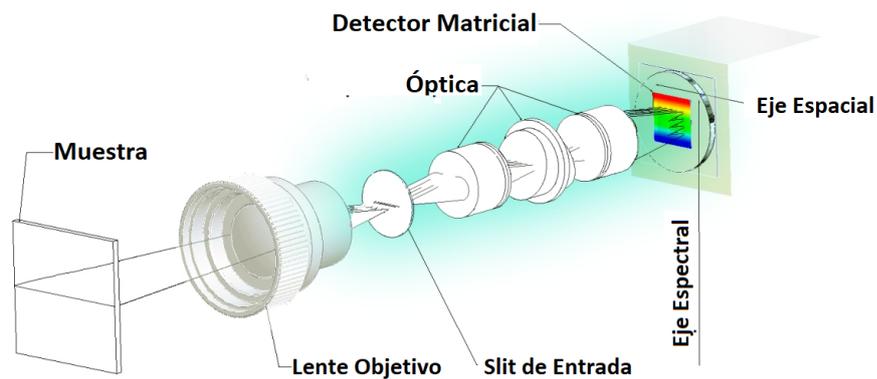


Figura 5.12: Esquema de una cámara Hiperespectral. Se puede apreciar que la cámara barre la muestra de forma lineal. Adaptado de [31].

Capítulo 6

Resultados experimentales

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de esta investigación, así como los métodos específicos, instrumentos utilizados y arreglos experimentales por medio de los cuales llegamos a estos resultados. Se detalla la síntesis del $NaY_{98-x}F_4 : Yb_x^{3+}/Ho_1^{3+}/Tm_1^{3+}$, donde $x = (10, 20, 30)$ mol%. Los materiales se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X, en la caracterización óptica se utilizó la técnica de absorción por reflectancia difusa, espectroscopía de emisión por Upconversion. Adicionalmente se tomaron espectros de emisión Downconversion en el infrarrojo utilizando una cámara hiperespectral. Finalmente se realizó el cálculo de las coordenadas de color para las emisiones del material haciendo uso del sistema patrón CIE 1931.

6.1. Síntesis del $NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$

En la síntesis del material se utilizó una adaptación de la referencia [32], las tierras raras utilizadas están en forma de tricloruros hexa-hidratados con una pureza del 99.99% todas adquiridas a la firma SIGMA ALDRICH.

El proceso de síntesis se detalla en la figura (6.1), inicialmente se pesaron los compuestos de acuerdo a la relación proporcional en moles de los dopantes, luego se procedió a agregar los solventes y el surfactante haciendo uso del agitador magnético. Disueltos los componentes, la solución resultante se vertió en la capsula de teflón, se introdujo en el autoclave y se llevó al horno hasta los $200^{\circ}C$, con una rampa de calentamiento de $5^{\circ}/min.$ y se mantuvo a esa temperatura por 12 horas. Finalmente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente de manera natural, así, en todas las síntesis. El material se lavó 4 veces en mezcla de Ethanol y agua destilada y se precipitó en centrifuga a 9000 rpm por lapso de 10 minutos. La muestra obtenida se secó a $60^{\circ}C$, por 12 horas.

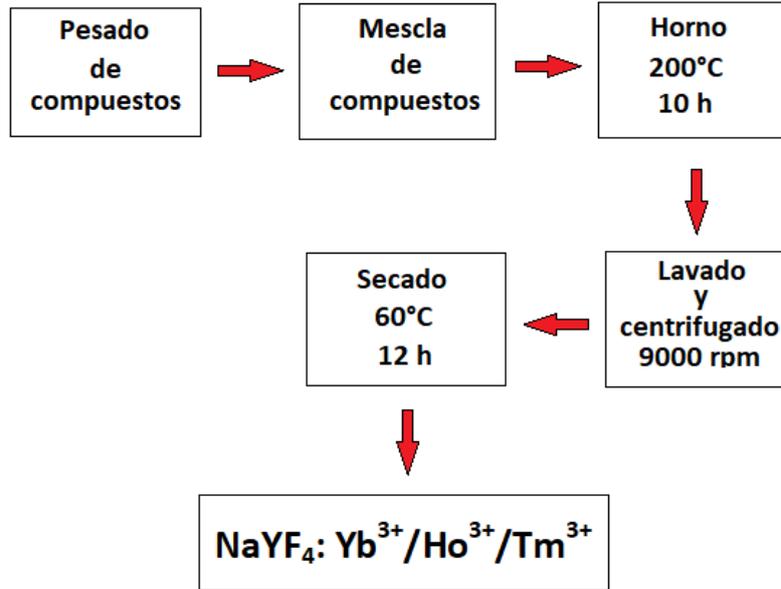


Figura 6.1: Esquema del proceso de síntesis de las muestras de $NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$

Se realizó la síntesis del $NaY_{98-x}F_4 : Yb_x^{3+}/Ho_1^{3+}/Tm_1^{3+}$, donde x representa la variación del porcentaje molar del Yb respecto de los demás dopantes y el Itrio. Las relaciones molares se detallan la tabla(6.1).

Tabla 6.1 Síntesis del $NaY_{98-x}F_4 : Yb_x^{3+}/Ho_1^{3+}/Tm_1^{3+}$.

Síntesis	x	Y (% mol)	Yb (% mol)	Ho (% mol)	Tm (% mol)
S1.0	10	88	10	1	1
S2.0	20	78	20	1	1
S3.0	30	68	30	1	1

En la figura (6.2), podemos ver varios de los equipos utilizados en le síntesis de las muestras.

De cada una de las síntesis realizadas se obtuvo un material en forma de polvo cristalino. En la figura (6.3) se muestra el láser de 980 nm. de longitud de onda excitando una de las muestras.



Figura 6.2: Equipos utilizados en la síntesis del material, (a) Balanza electrónica de precisión, (b) Agitador magnético, (c) Cápsula de teflón, (d) Autoclave, (e) Horno, (f) Centrifugadora.



Figura 6.3: Emisiones del material obtenido en la síntesis S2.0, al ser excitado con láser IR de 980 nm. y 0.8 W de potencia.

En la figura (6.4), se muestran los materiales obtenidos (parte superior) y las emisiones producidas al ser excitadas con láser de 980 nm. (parte inferior). A la izquierda se presenta el material obtenido en la síntesis S1.0, al centro el material obtenido en la síntesis S2.0, y a la derecha el material obtenido en la síntesis S3.0. Todas las fotografías fueron tomadas con luz de día.



Figura 6.4: Material sintetizado y sus emisiones al ser excitado con láser IR de 980 nm. y 0.8 W de potencia.

6.2. Difracción de rayos X

Para la caracterización estructural de las muestras sintetizadas se utilizó la técnica de difracción de rayos X. El equipo utilizado fue un difractómetro marca PANalytical, modelo Aeris, figura (6.3) con fuente de radiación $Cu - (K_{\alpha})$ de 0.1540 nm de longitud de onda y geometría $\theta - 2\theta$. Equipo perteneciente al Laboratorio de Física de la Materia Condensada, del Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI.



Figura 6.5: Difractómetro PANalytical, modelo AERYS.

Las muestras fueron previamente molidas en un mortero de ágata para lograr un tamaño de grano uniforme, se utilizó además un portamuestras del tipo zero-background. Figura (6.6)

Los difractogramas obtenidos para las muestras S1.0, S2.0 y S3.0 se muestran en las figuras (6.7), (6.8) y (6.9) respectivamente. Se observa coincidencia con el $NaYF_4$ en sus fases α y

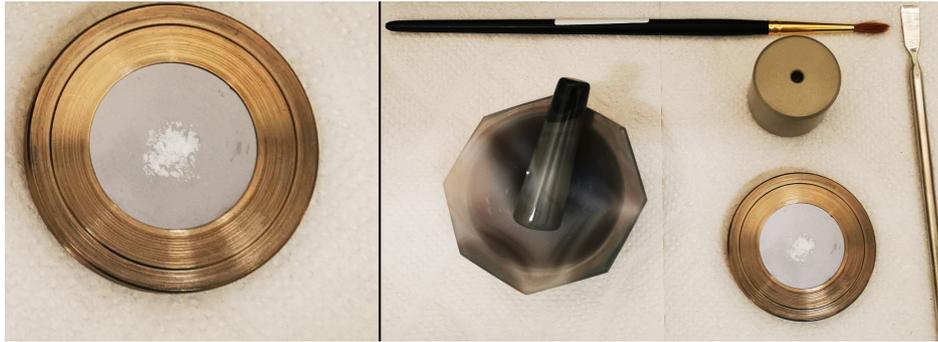


Figura 6.6: Der. Equipo usado en la preparación del material para DRX usando porta muestras zero-background. Izq. Ampliación del portamuestra con material.

β , según los patrones estándar de referencia JCPDS 77-2042 y JCPDS 16-0334.

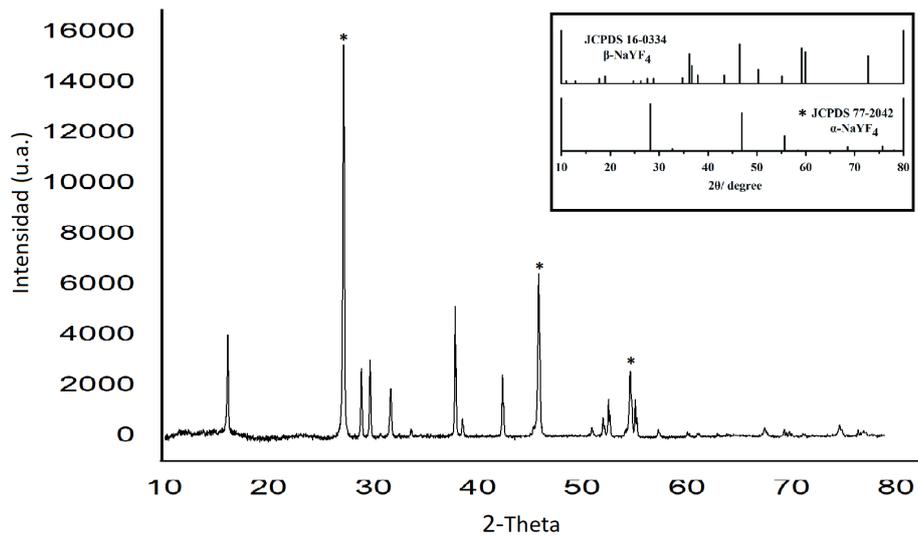


Figura 6.7: Difractograma del $NaY_{(88)}F_4 : Yb_{(10)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$, síntesis S1.0.

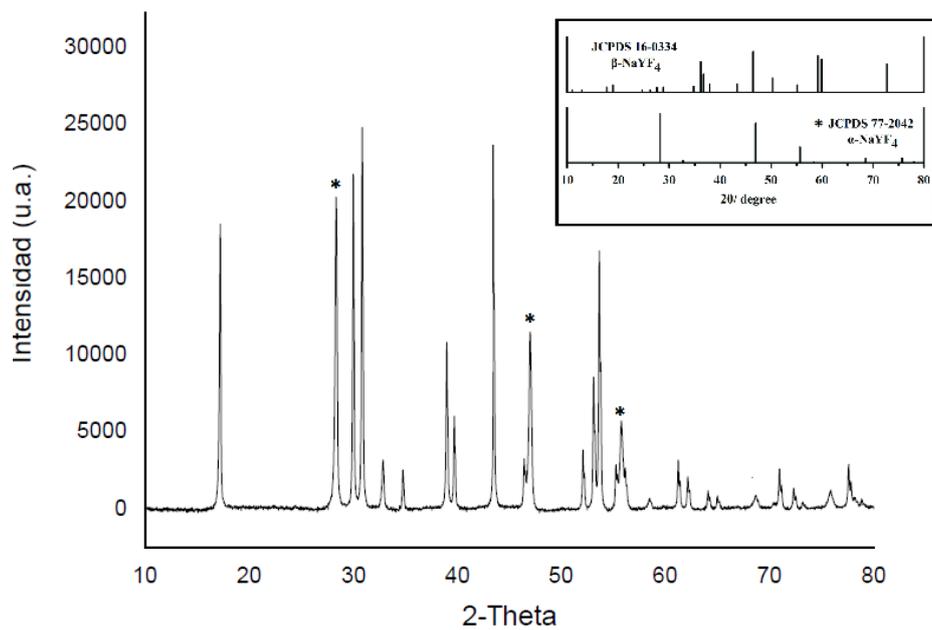


Figura 6.8: $NaY_{(78)}F_4 : Yb_{(20)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$, síntesis S2.0.

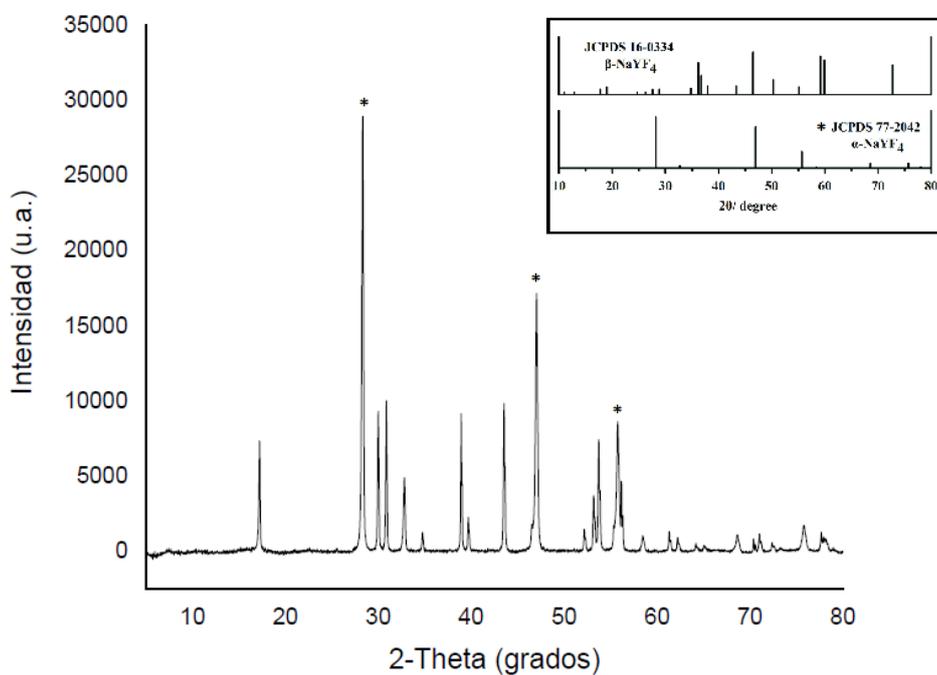


Figura 6.9: Difractograma del $NaY_{(68)}F_4 : Yb_{(30)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$, síntesis S3.0.

6.3. Espectroscopia UV-Visible

6.3.1. Espectroscopia de absorción por reflectancia Difusa

Para obtener los espectros de absorción de las muestras se utilizó un espectrofotómetro marca SHIMADZU modelo UV-2600, figura (6.10), en el cual se instaló una esfera integradora IRS-2600 PLUS. El software utilizado en el procesamiento de datos fue el *UV-prove*, versión 7.0. El equipo se configuró en velocidad de escaneo media y un slit de 5 nm.



Figura 6.10: Espectrofotómetro SHIMADZU UV-2600 utilizado en la toma de espectros de absorción.

En las figuras (6.11), (6.12) y (6.13), se pueden apreciar los resultados obtenidos para la absorbancia en el rango entre 400 y 730 nm. Adicionalmente se muestran los picos máximos y las transiciones en los respectivos *Diagramas de Niveles*, donde están etiquetados los niveles de energía electrónicos en una escala de energías expresados en cm^{-1} .

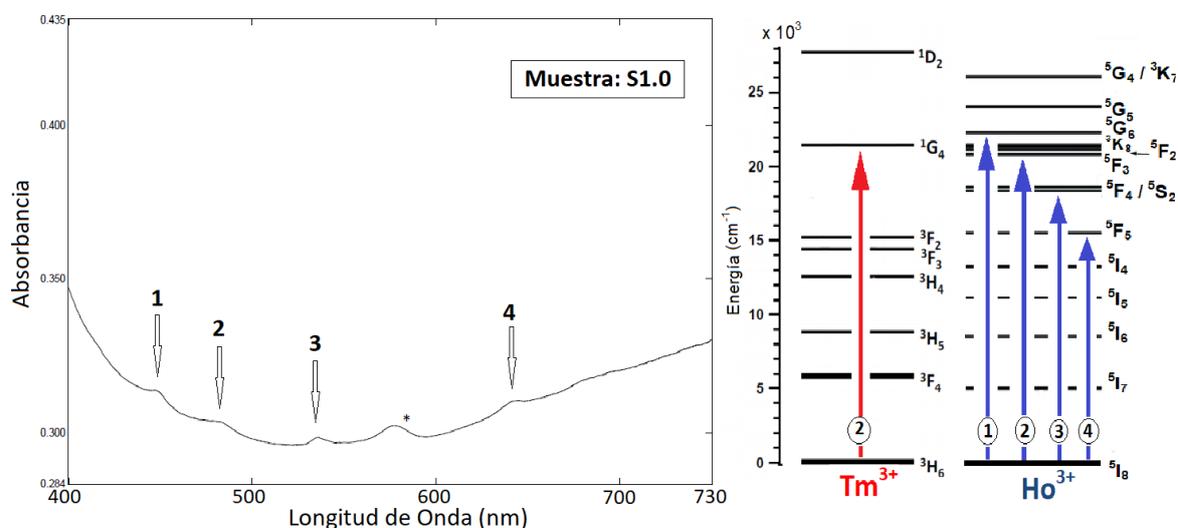


Figura 6.11: Espectro de absorción $NaY_{(88)}F_4 : Yb_{(10)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ (muestra S1.0). Se indican las transiciones correspondientes a cada dopante.

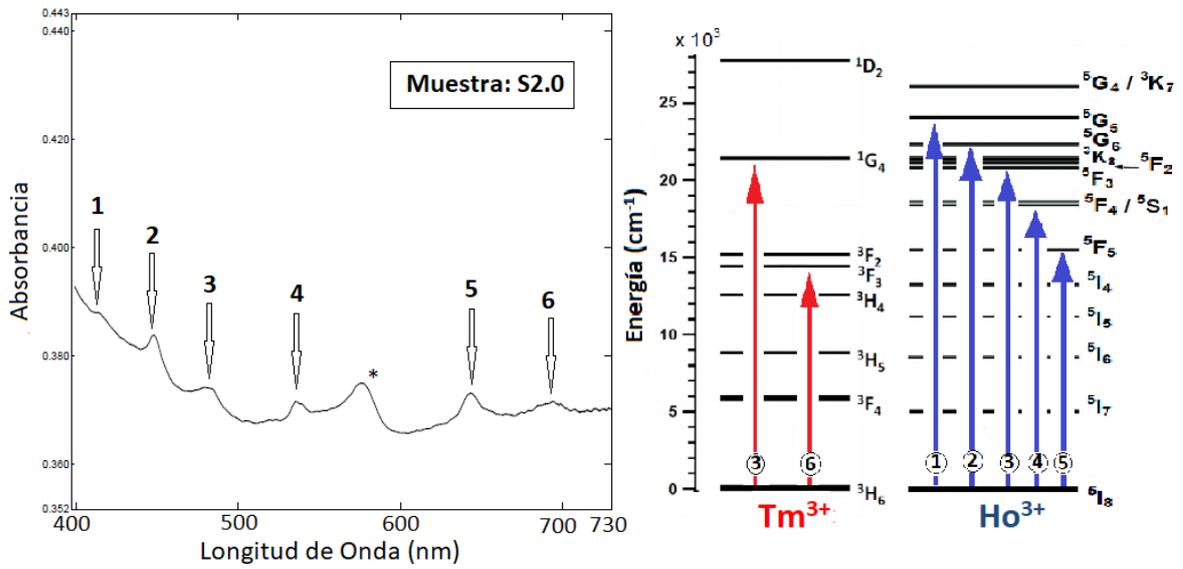


Figura 6.12: Espectro de absorción $NaY_{(78)}F_4 : Yb_{(20)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ (muestra S2.0). Se indican las transiciones correspondientes a cada dopante.

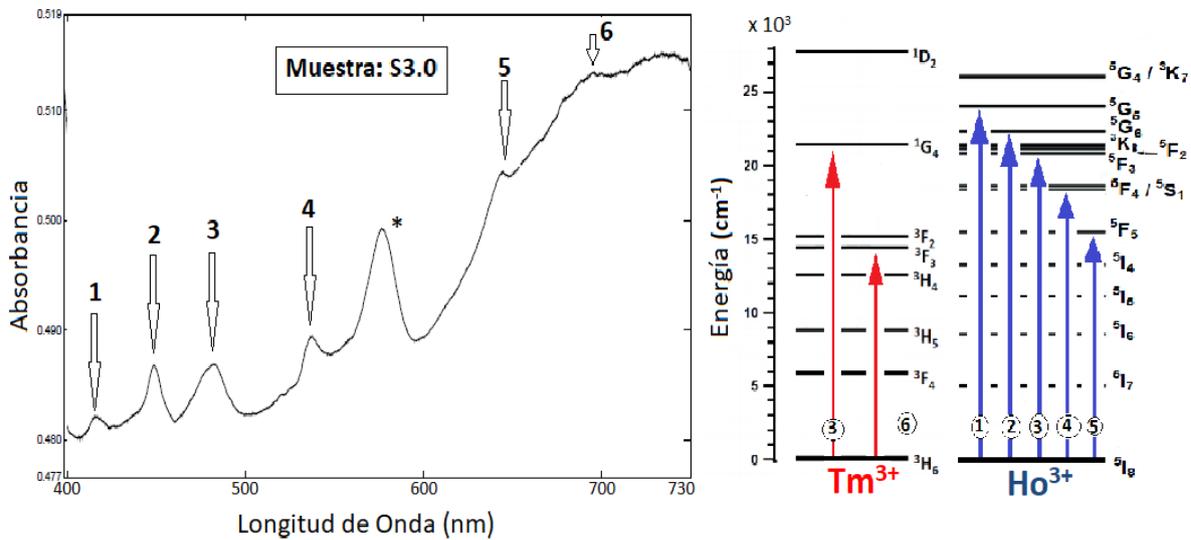


Figura 6.13: Espectro de absorción $NaY_{(68)}F_4 : Yb_{(30)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ (muestra S3.0). Se indican las transiciones correspondientes a cada dopante.

Los resultados para la absorbancia en el rango entre 740 y 1300 nm, se muestran en las figuras (6.14), (6.15) y (6.16), igualmente se aprecian las transiciones correspondientes en el *diagrama de niveles*.

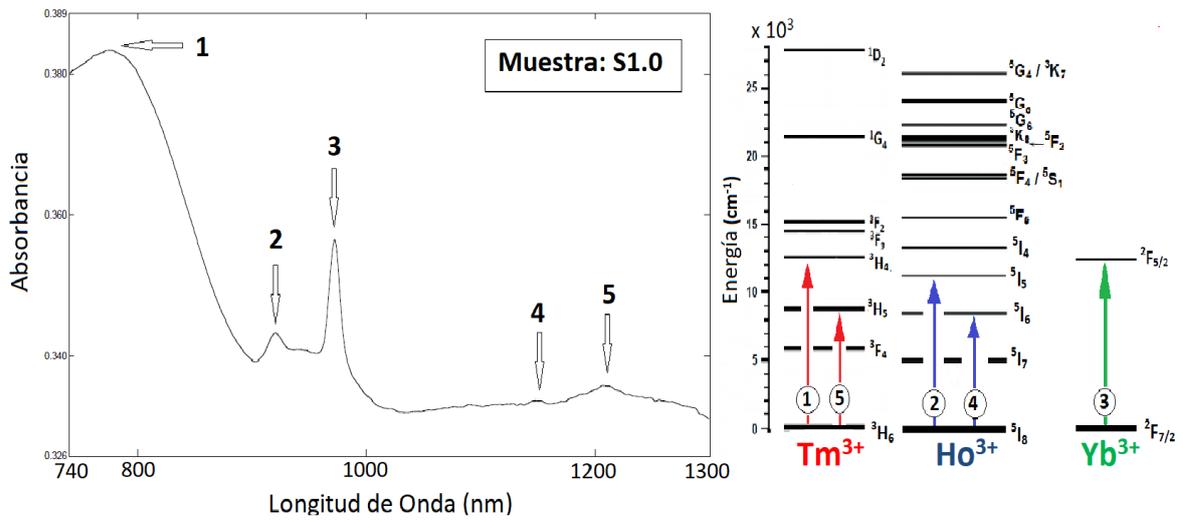


Figura 6.14: Espectro de absorción $NaY_{(88)}F_4 : Yb_{(10)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ (muestra S1.0), rango: 700-1300 nm. Se indican las transiciones correspondientes a cada dopante.

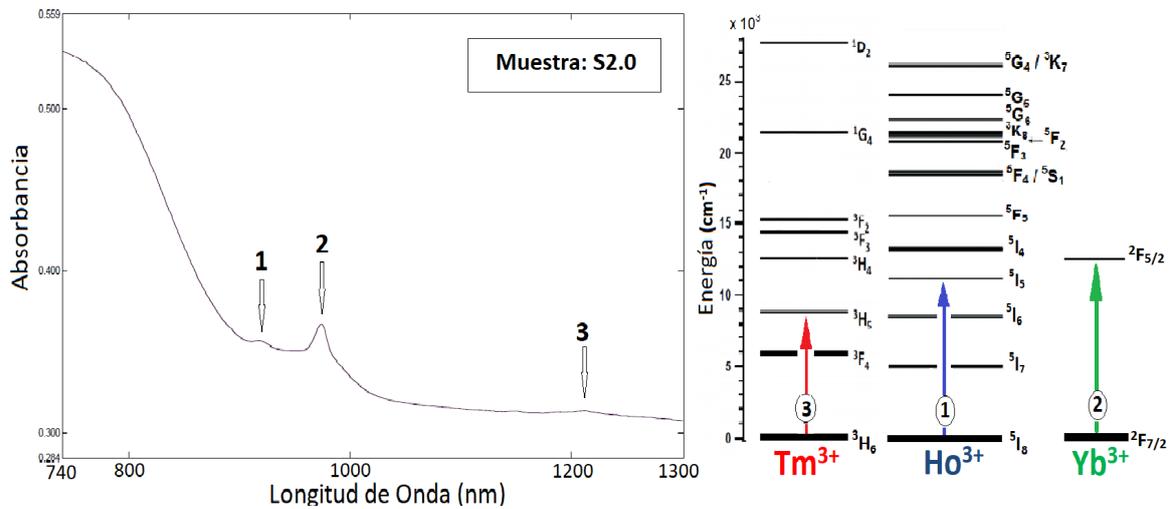


Figura 6.15: Espectro de absorción $NaY_{(78)}F_4 : Yb_{(20)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ (muestra S2.0), rango:700-1300 nm. Se indican las transiciones correspondientes a cada dopante.

En la tabla (6.2), se muestra un resumen de las transiciones de absorción, entre los niveles energéticos electrónicos, identificadas, pertenecientes a la capa 4f, de los iones dopantes en el rango espectral de 400 a 1300 nm.

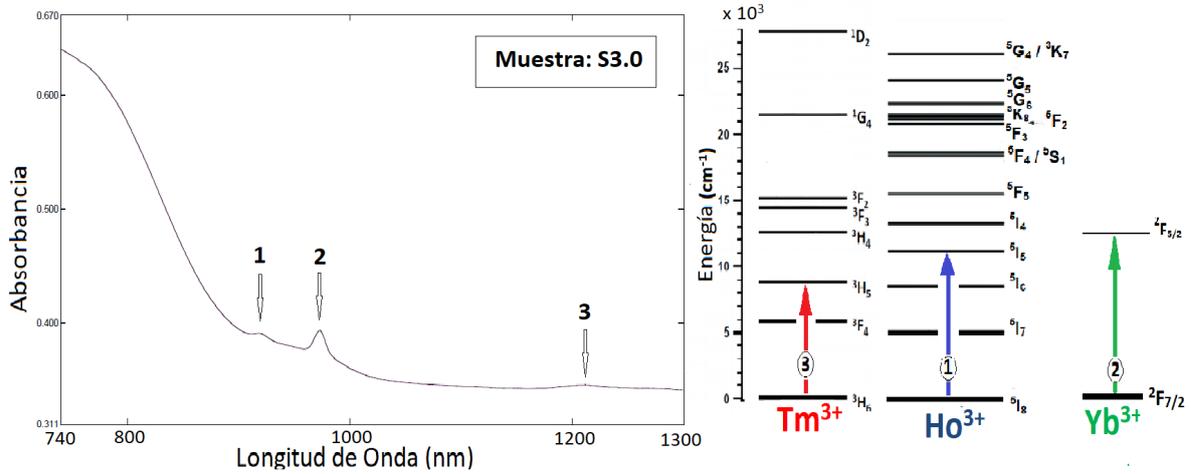


Figura 6.16: Espectro de absorción $NaY_{(68)}F_4 : Yb_{(30)}^{3+}/Ho_{(1)}^{3+}/Tm_{(1)}^{3+}$ (muestra S3.0), rango:700-1300nm. Se indican las transiciones correspondientes a cada dopante.

Tabla 6.2 Bandas de absorción identificadas y las transiciones correspondientes al $NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$.

Ión	Transición	Máximo (nm)
Ho^{3+}	$^5I_8 \rightarrow ^5G_5$	415.40
Ho^{3+}	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	448.85
Ho^{3+}	$^5I_8 \rightarrow ^5F_3$	481.40
Ho^{3+}	$^5I_8 \rightarrow ^5F_4/^5S_2$	536.90
Ho^{3+}	$^5I_8 \rightarrow ^5F_5$	645.20
Ho^{3+}	$^5I_8 \rightarrow ^5I_5$	918.61
Ho^{3+}	$^5I_8 \rightarrow ^5I_6$	1175.40
Tm^{3+}	$^3H_6 \rightarrow ^1G_4$	481.40
Tm^{3+}	$^3H_6 \rightarrow ^3F_2/^3F_3$	695.40
Tm^{3+}	$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	787.80
Tm^{3+}	$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$	1209.07
Yb^{3+}	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	974.18

* No reportado en la bibliografía

6.3.2. Espectroscopia de emisión por Upconversion

Para la obtención de los espectros de emisión por Upconversion se utilizó como fuente excitadora un láser de 980 nm y 0.8 W de potencia. El arreglo experimental utilizado se muestra en la figura (6.17). Para toma de señales se utilizó un espectrometro SCIENCE SURPLUS, de arquitectura Czerny-Turner y sensor CCD lineal marca SONY modelo ILX-11 de 2048 pixeles.

En la figura (6.18), se presenta en forma esquemática los equipos utilizados y su disposición

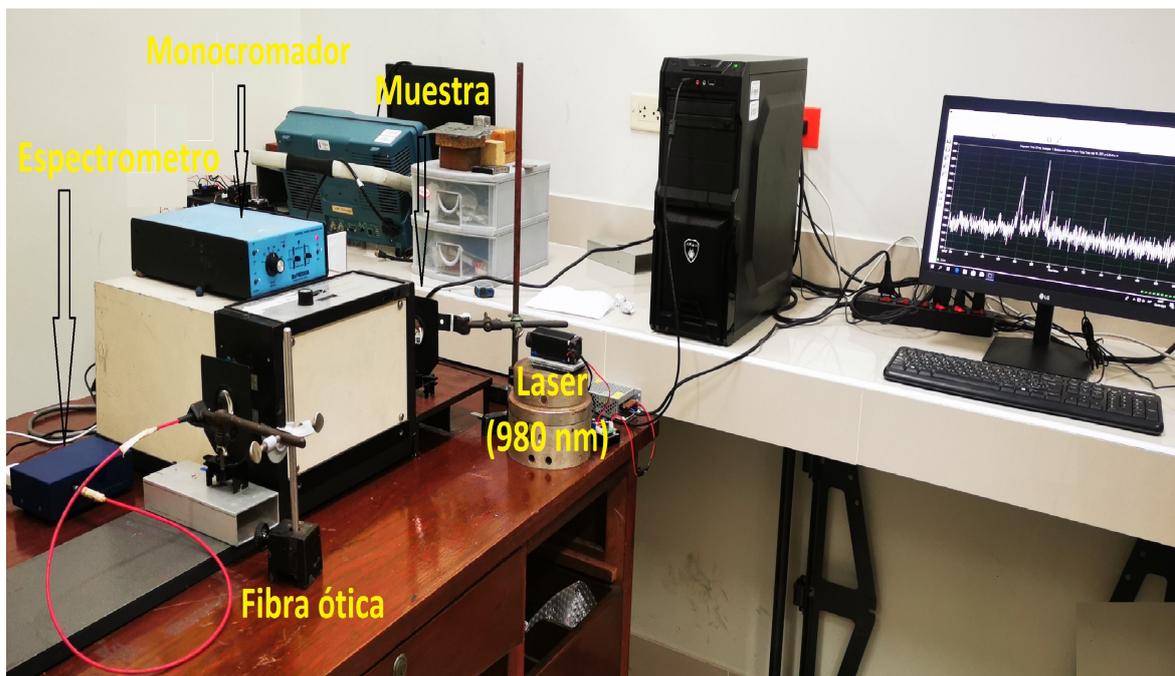


Figura 6.17: Arreglo experimental para la toma de espectros por Upconversion.

para la toma de los espectros.

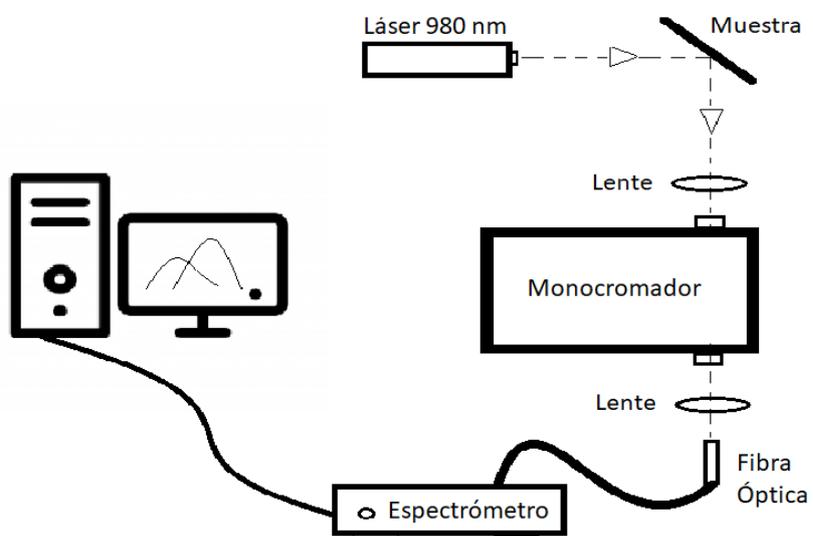


Figura 6.18: Esquema de la distribución y conexiones de los equipos utilizados en la toma de espectros por Upconversion.

Los resultados obtenidos de las mediciones nos dan cuenta de que las tres muestras sintetizadas: S1.0(10%Yb), S2.0(20%Yb) y S3.0(30%Yb), presentan emisiones por Upconversion como se aprecia en la figura (6.19).

De los espectros de emisión por Upconversion, para las muestras obtenidas se puede

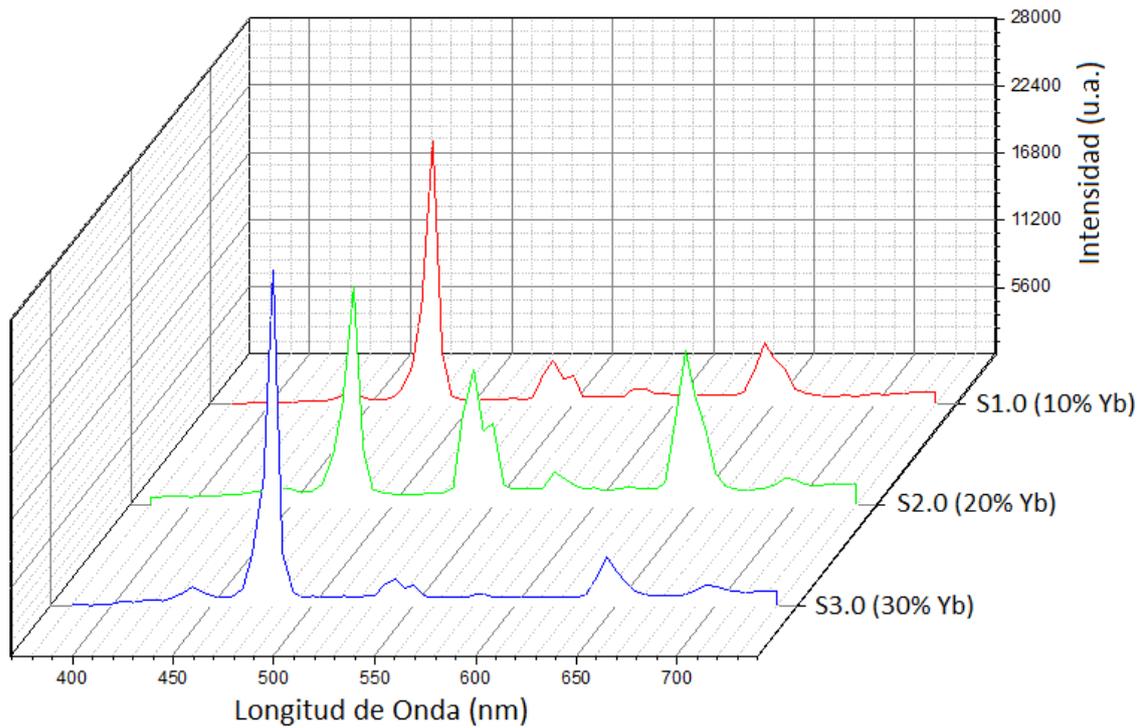


Figura 6.19: Espectros de emisión por Upconversion de los materiales sintetizados, excitados con láser de 980 nm.

identificar, en el rango de 400 a 500 nm, figura (6.20), las transiciones radiativas: Tm^{3+} : $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ con máximo en 440 nm y Tm^{3+} : $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ con máximo en 480 nm; En el rango de 500 a 600 nm se identificaron las transiciones radiativas: Ho^{3+} : $^5S_2/^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ con máximo en 542 nm y Tm^{3+} : $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ con máximo en 580 nm [33]; En el rango de 620 a 720 nm se identificaron las transiciones radiativas: Ho^{3+} : $^5F_5/^5I_8 \rightarrow ^5I_8$ / Tm^{3+} : $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ con máximo en 645 nm y Tm^{3+} : $^3F_{2/3} \rightarrow ^3H_6$ con máximo en 695 nm. En cuanto a las intensidades de las emisiones vemos que en la banda con máximo en 440 nm el material de la síntesis S3.0 es la más intensa, también para la banda con máximo 480 nm y corresponden al ión Tm^{3+} . En la banda de 542 nm la mayor emisión es del material de la síntesis S2.0 y corresponde al ión Ho^{3+} , Lo mismo ocurre en la banda de 580 nm, la mayor intensidad en las emisiones corresponde a la síntesis S2.0, pero esta vez el ión emisor es el Tm^{3+} . En la banda de 645 nm, se traslapan completamente las emisiones del ión Tm^{3+} y el ión Ho^{3+} siendo la mayor intensidad de estas emisiones la de la muestra de la síntesis S2.0. En la banda con máximo en 695 nm la mayor emisión es de la síntesis S2.0. y el ión Tm^{3+} es el emisor.

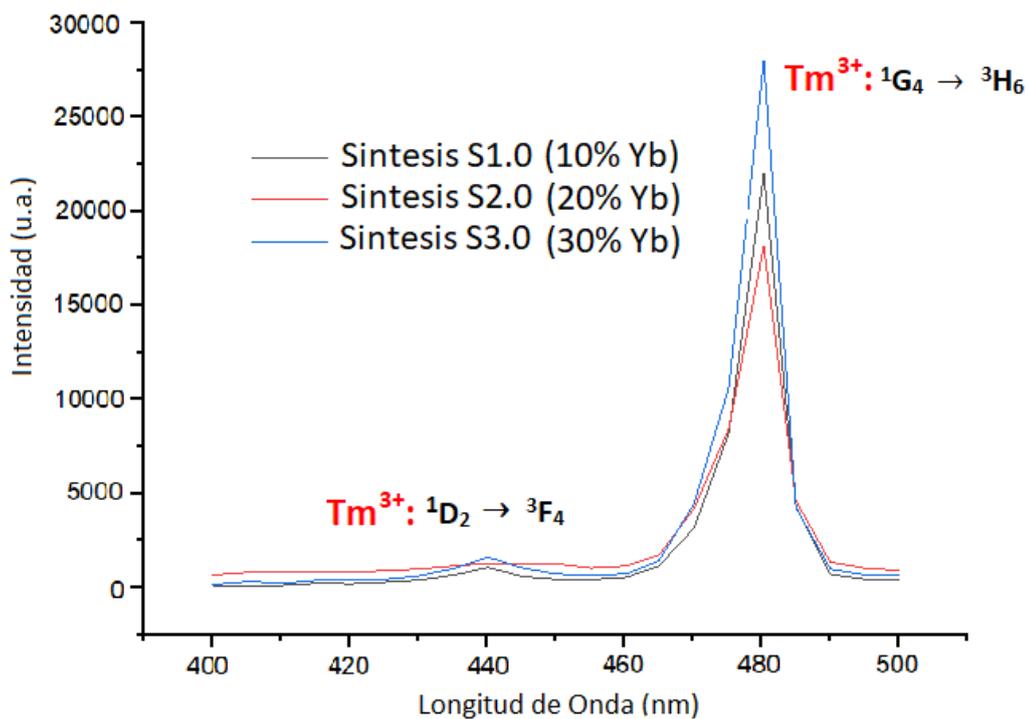


Figura 6.20: Comparativa de las bandas de emisión por Upconversion de las muestras en el rango de 400 a 500 nm, excitadas con láser de 980 nm.

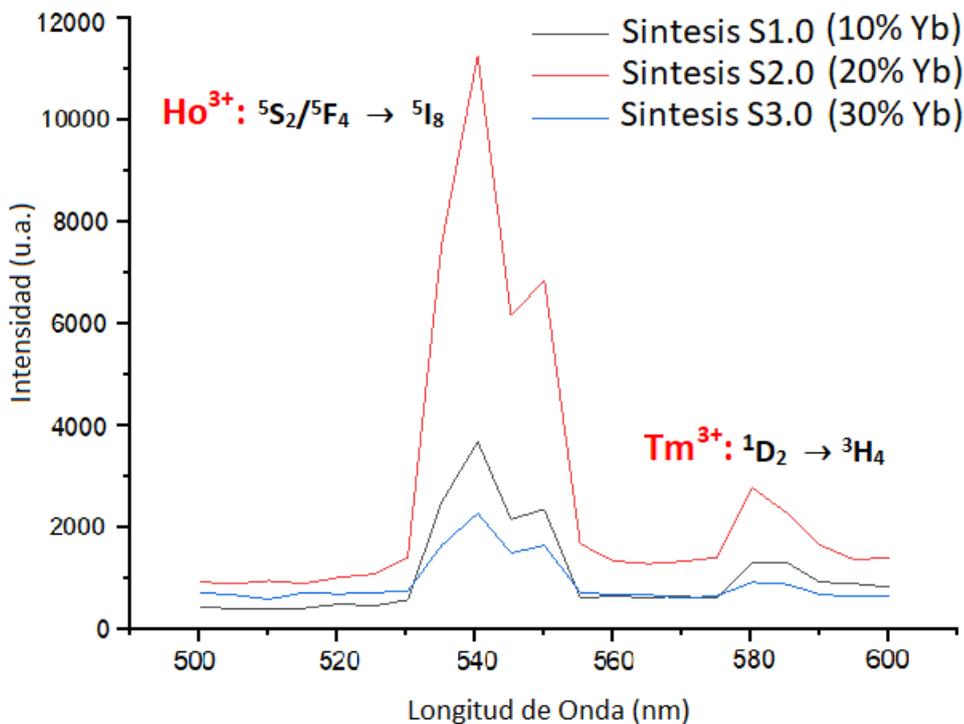


Figura 6.21: Comparativa de las bandas de emisión por Upconversion de las muestras en el rango de 500 a 600 nm, excitadas con láser de 980 nm.

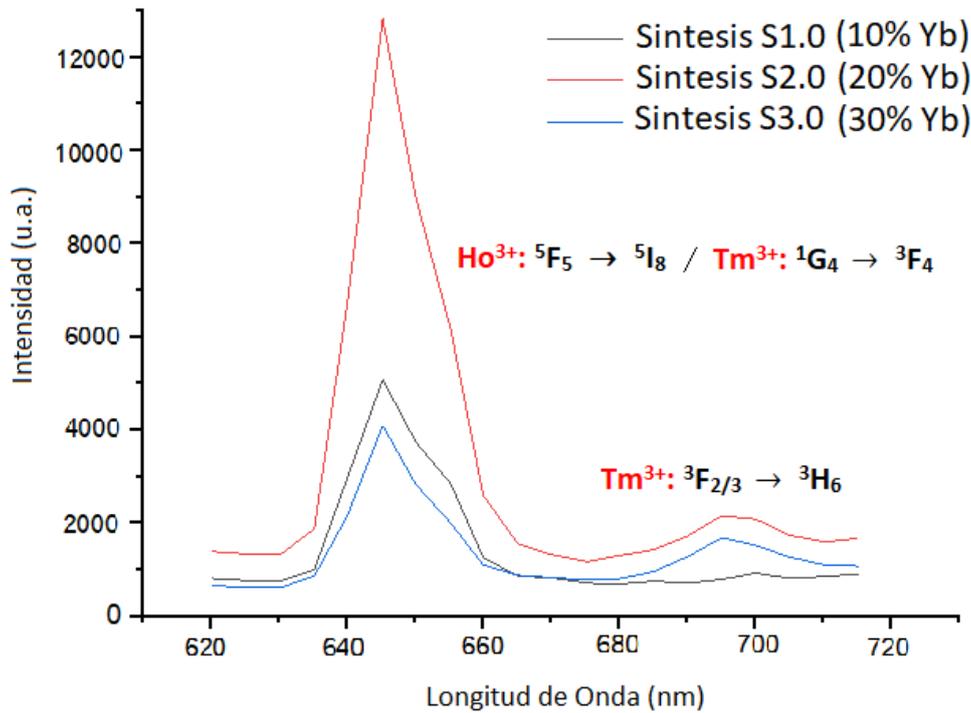


Figura 6.22: Comparativa de las bandas de emisión por Upconversion de las muestras en el rango de 600 a 720 nm, excitadas con láser de 980 nm.

6.3.3. Espectroscopia de emisión por Downconversion

Las emisiones por Downconversion son decaimientos radiativos de naturaleza Stokes es decir la longitud de onda excitadora es menor (fotones más energéticos), que la longitud de onda de las emisiones (fotones menos energéticos), pero lo que caracteriza al proceso es la gran distancia energética (relativamente hablando) entre las radiaciones excitadoras y las emitidas.

Para registrar los espectros de emisión por Downconversion se utilizó una cámara Hiper-espectral marca RESONON, modelo PIKA 320 figura (6.23a), con rango espectral de 900 a 1700 nm de escaneo y 164 bandas. Montada sobre un escaner con una bandeja deslizante controlada electrónicamente .

Sobre la bandeja se monto un láser infrarrojo de 980 nm de longitud de onda como fuente excitadora además de las muestras, una a la vez, figura (6.23b), a fin de hacer pasar las muestras por el área de detección de cámara mientras son excitadas por el láser.

En la figura (6.24), se puede ver un esquema del arreglo experimental. Se aprecia la cámara hiperespectral fija y las posiciones del láser y la muestra fijos sobre la bandeja deslizante. Cabe señalar que el experimento se realizó en ausencia de otras fuentes de luz.

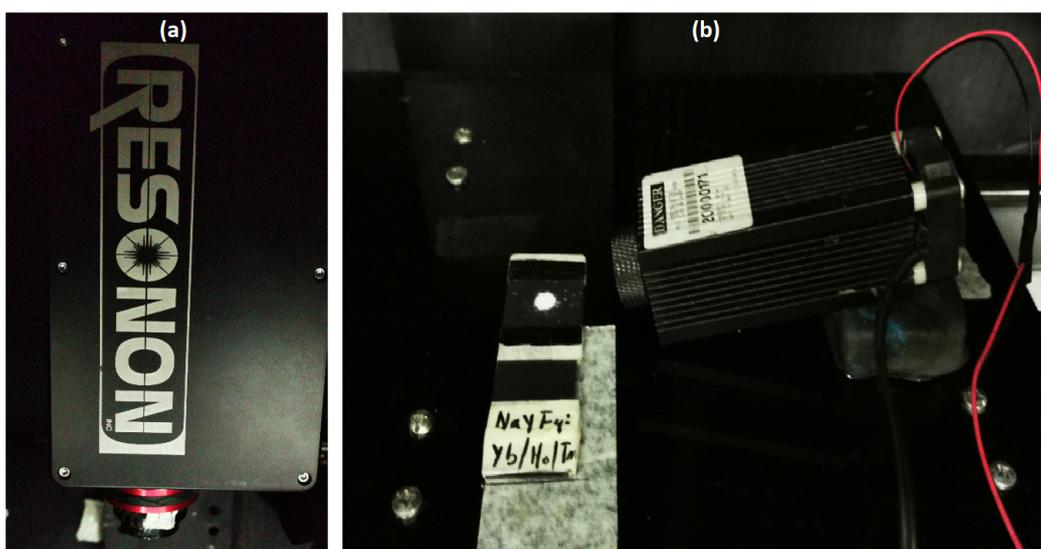


Figura 6.23: Imagen de (a) cámara Hiperespectral utilizada para la toma de espectros por Downconversion, (b) Láser excitador de 980 nm iluminando muestra de material sintetizado.

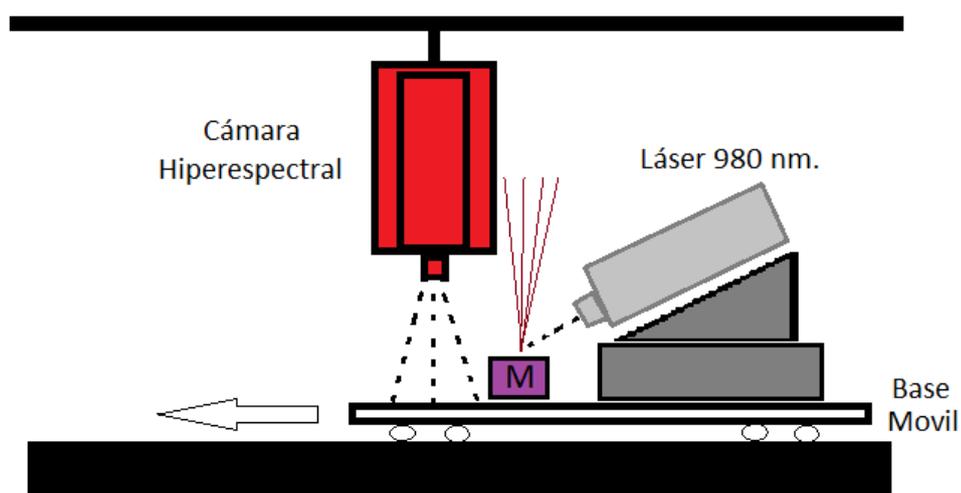


Figura 6.24: Arreglo experimental para la toma de espectros por Downconversion.

Los espectros de emisión por Downconversion obtenidos mediante este método se presentan en la figura (6.25), en la muestra S1.0 (10 % Yb), se puede observar una banda de emisión con máximo en 1185 nm. que corresponde a la transición del ión $Ho^{3+} : ^5I_6 \rightarrow ^5I_8$. En las muestras S2.0 (20 % Yb) y S3.0 (30 % Yb), se observan las bandas de emisión con máximos en 1185 nm. que corresponde a la transición del ión $Ho^{3+} : ^5I_6 \rightarrow ^5I_8$, 1475 y 1680 nm que corresponden a las transiciones del ión $Tm^{3+} : ^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ y $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ respectivamente.

De las transiciones radiativas que presenta cada muestra se puede apreciar que la más

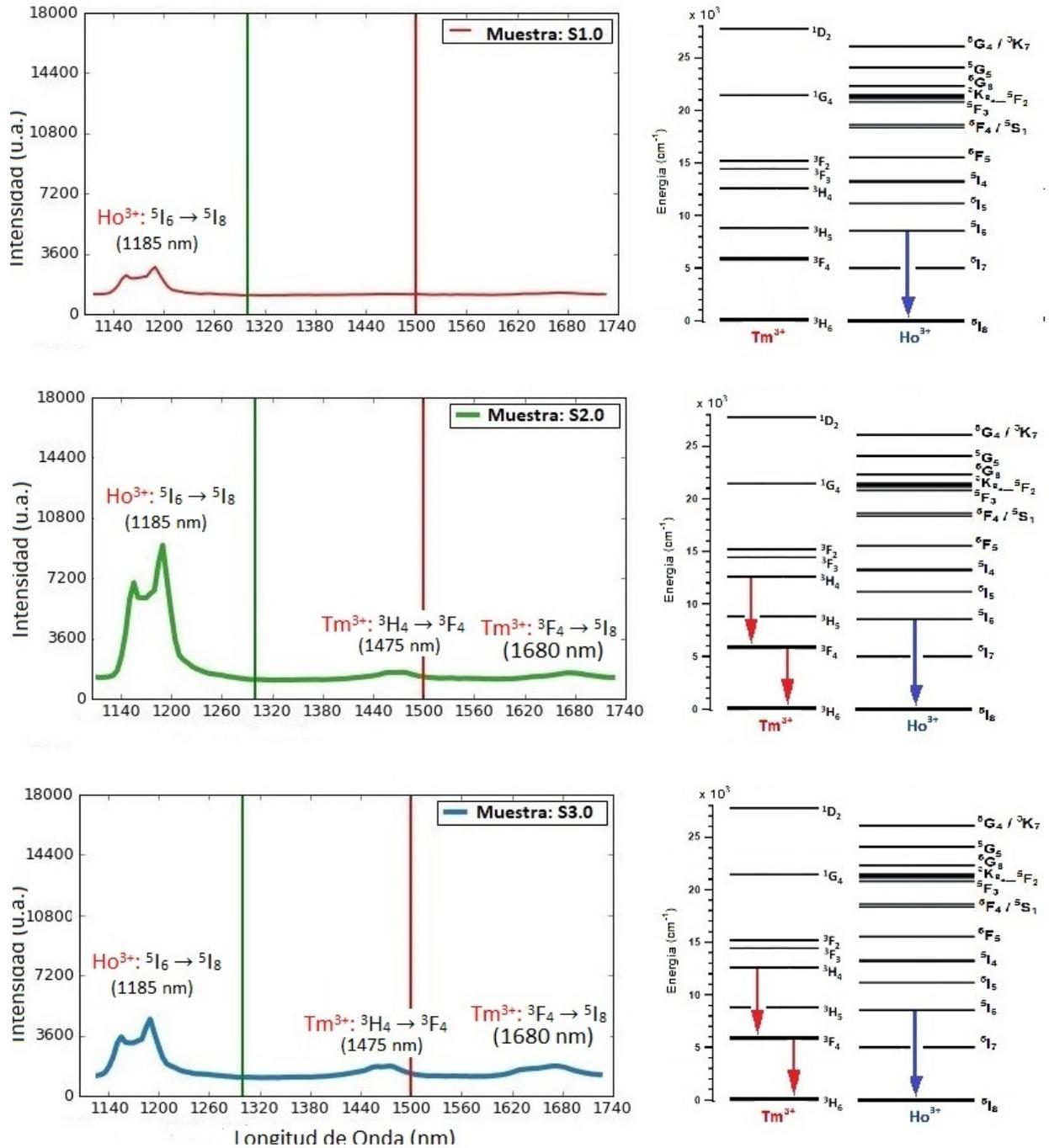


Figura 6.25: Espectro de emisión por Downconversion de las síntesis S1.0, S2.0 y S3.0. Las muestras se excitaron con láser de 980 nm.

intensa es $Ho^{3+}: ^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ en cada caso, además la muestra S2.0, es la que presenta mayor intensidad de emisión en las tres bandas reportadas.

Es oportuno señalar que el interés por estas emisiones aparte del de caracterizar el material radica en el hecho que estas emisiones tienen longitudes de onda dentro del rango espectral de las llamadas *segunda y tercera ventanas biológicas*[34], denominadas así por que son re-

giones del espectro óptico en las cuales se presenta una sensible disminución del coeficiente de absorción del tejido biológico, en otras palabras regiones espectrales en donde la radiación electromagnética penetra más profundamente en dichos tejidos. Coeficiente de absorción de un tejido biológico representativo. En la figura (6.26) se indican los rangos espectrales correspondientes a las ventanas biológicas (BW-I, BW-II y BW-III).

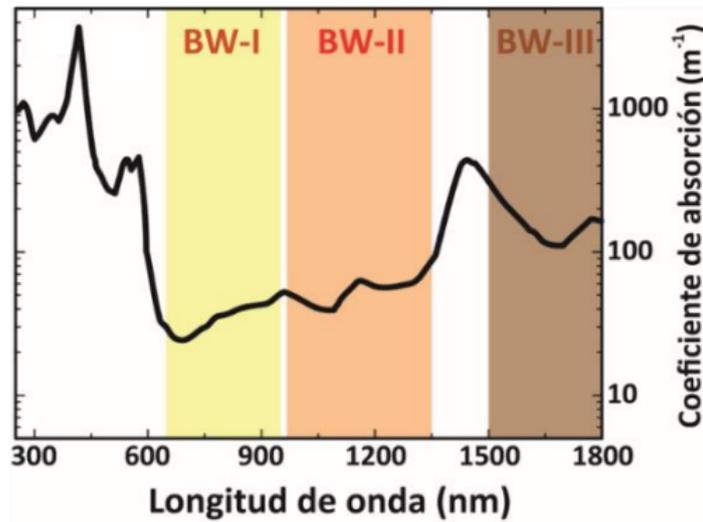


Figura 6.26: Rangos espectrales de las ventanas biológicas. Se presenta la curva del coeficiente de absorción vs. longitud de onda [34].

6.4. Colorimetría

Dentro del marco del sistema Colorimétrico patrón CIE 1931 para el cálculo de los valores triestímulo utilizaron los espectros por Upconversion de las muestras, los valores de las funciones de igualación del observador patrón CIE 1931 con 5nm de intervalo[35] y las ecuaciones (4.5), (4.6) y (4.7) de la Sección (4.1). Hallados, se procedió a obtener las coordenadas de cromaticidad aplicando las ecuaciones (4.8) (4.9) y (4.10) de la misma sección, obteniéndose como resultado para la muestra S1.0: $x=0.27$, $y=0.28$, $Y=146345.31$; Para la muestra S2.0: $x=0.31$, $y=0.36$, $Y=319760.55$ y para la muestra S3.0: $x=0.23$, $y=0.23$, $Y=131105.20$. Estos resultados ubicados en sus respectivos diagramas de cromaticidad se aprecian en las figuras (6.27), (6.28) y (6.29). Se puede observar que las coordenadas de las 3 muestras caen en la región (aproximada) de color blanco, aunque la muestra S3.0 esta muy próxima a la región de los azules. Siendo las más cercanas al punto acromático las coordenadas de la muestra S2.0.

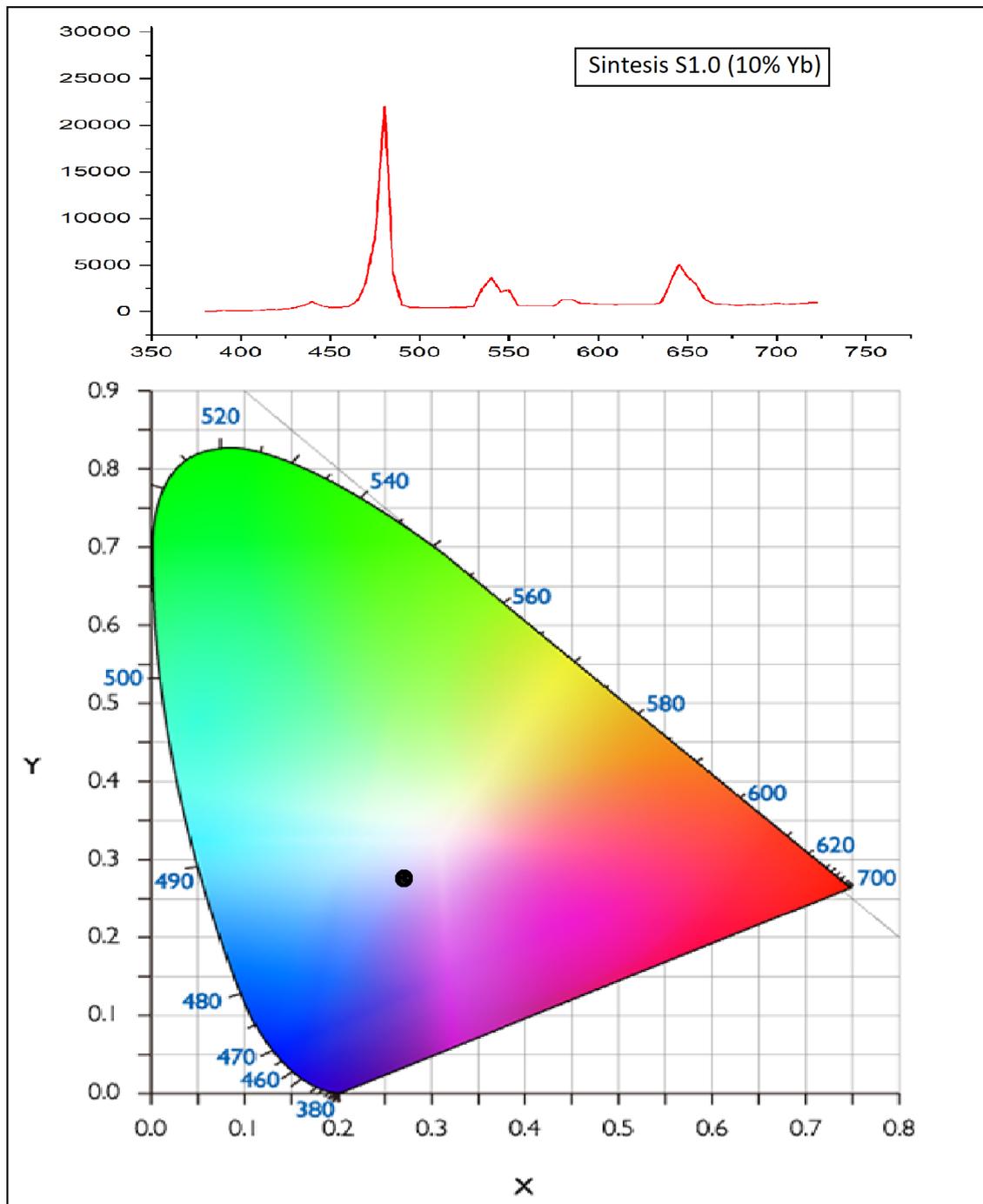


Figura 6.27: Coordenadas de color sobre diagrama de cromaticidad de la muestra S1.0. En la parte superior se aprecia su espectro de emisión. El punto negro sobre el diagrama corresponde a las coordenadas de color calculadas: $x = 0,27$; $y = 0,28$ para la muestra.

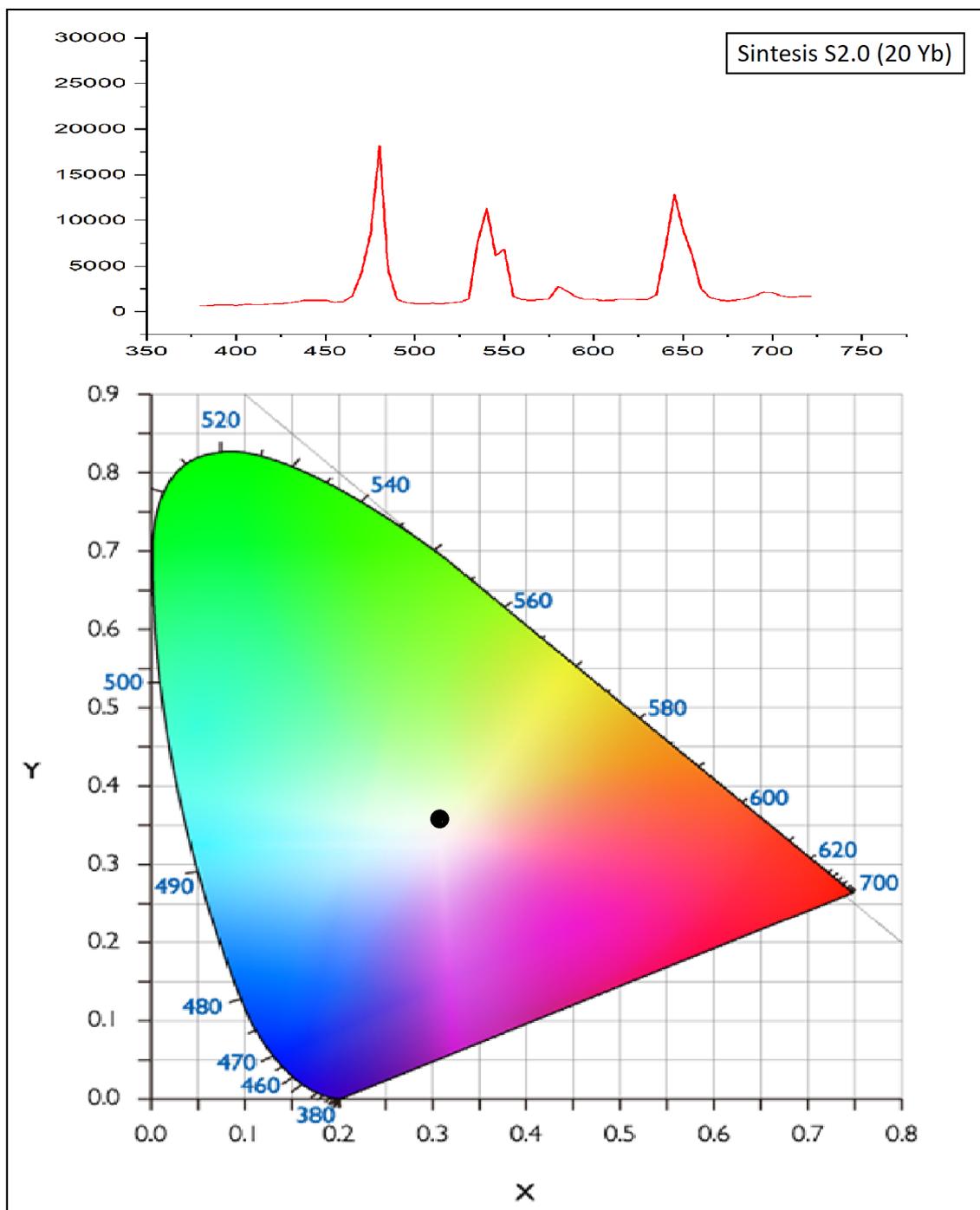


Figura 6.28: Coordenadas de color sobre diagrama de cromaticidad de la muestra S2.0. En la parte superior se aprecia su espectro de emisión. El punto negro sobre el diagrama corresponde a las coordenadas de color calculadas: $x = 0,31$; $y = 0,36$ para la muestra.

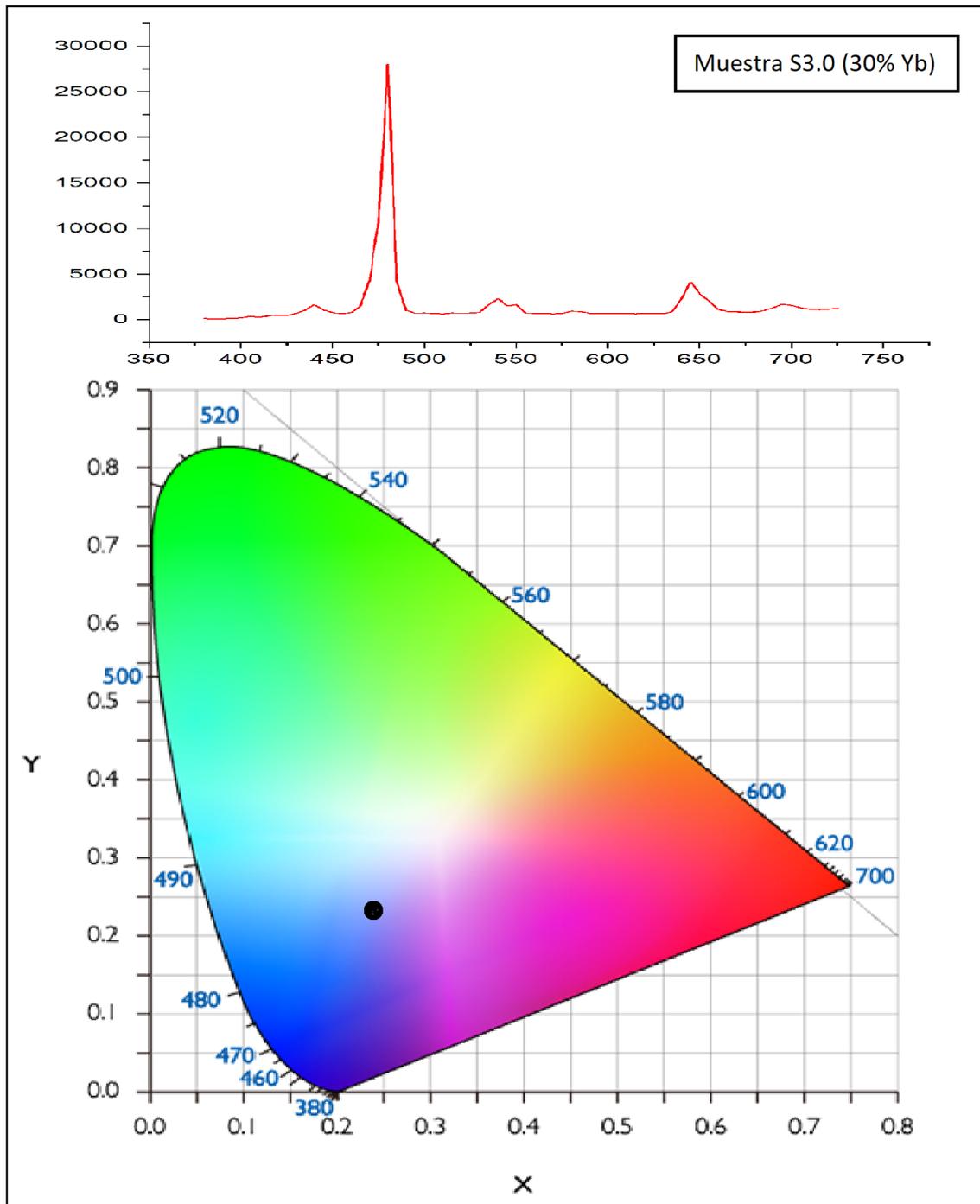


Figura 6.29: Coordenadas de color sobre diagrama de cromaticidad de la muestra S3.0. En la parte superior se aprecia su espectro de emisión. El punto negro sobre el diagrama corresponde a las coordenadas de color calculadas: $x = 0,23$; $y = 0,23$ para la muestra.

Capítulo 7

Conclusiones

- Se sintetizó con éxito cristales de $NaYF_4$ tri-dopados con iones tri-valentes de Yb , Ho y Tm .
- Los difractogramas de las muestras dieron coincidencia con $NaYF_4$ en sus faces cúbica y hexagonal, según los patrones estándar de referencia JCPDS 77-2042 y JCPDS 16-0334 respectivamente.
- Se logro constatar mediante espectroscopía de absorción por reflectancia difusa la presencia de los iones ópticamente activos Yb , Ho y Tm en cada una de las muestras S1.0, S2.0 y S3.0, identificando sus niveles de energía electrónicos.
- Se verificó que las muestras S1.0, S2.0 y S3.0 presentan emisiones por Upconversion, así lo demuestran los espectros obtenidos al ser excitadas con láser de 980 nm (NIR). Las bandas de emisión presentan máximos en 440, 480 nm (azul), 542, 580 nm (verde), 645 y 695 nm (rojo).
- En los espectros de emisión por Downconversion se registraron para la muestra S1.0 una banda de emisión con máximo en 1185 nm para las muestras S2.0 y S3.0 tres bandas de emisión, en 1185, 1475 y 1680 nm. En todos los casos la mayor intensidad se registró en la banda con máximo en 1185 nm. y entre las tres, la muestra S2.0 posee la mayor intensidad en esta banda, lo que la convierte en mejor candidata a biomarcador, esto en el rango de la segunda ventana biológica.
- Las coordenadas de color halladas para las muestras fueron S1.0: (x=0,27, y=0,28, Y=146345,31), para S2.0: (x=0,31, y=0,36, Y=319760,55) y para S3.0: (x=0,27, y=0,28, Y=131105,20) lo que los ubica en el diagrama de cromaticidad CIE 1931 dentro de la

región aproximada de los blancos siendo la más próxima al punto acromático la muestra S2.0.

- Del valor triestímulo espectral Y, se concluye que la mayor intensidad de emisiones la posee la muestra S2.0.
- De todo lo anterior se puede afirmar que se obtuvo emisiones de luz blanca a partir de procesos de Upconversion en cristales de $NaYF_4$ tri-dopados con iones tri-valentes de *Yb*, *Ho* y *Tm*, excitados con radiación láser NIR de 980 nm.
- Como continuación de este trabajo de tesis, se espera aplicar estas nanopartículas como nanosensores en diferentes campos como por ejemplo en detectores de pesticidas, entre otros.

Referencias

- [1] Morales, M. Q., (2010)., Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en $LiNbO_3$ y YF_3 activados con iones Tm^{3+} y Er^{3+} , (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Madrid).
- [2] Lantánidos, Recuperado de <https://www.textoscientificos.com/química/lantánidos>
- [3] Shendrik, R., Myasnikova, A. S., Radzhabov, E. A., & Nepomnyashchikh, A. I. (2016). Spectroscopy of divalent rare earth ions in fluoride crystals. *Journal of Luminescence*, 169, 635-640.
- [4] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons.
- [5] Prins, P. T. (2016). $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ nanocrystals for nanothermometry (Master's thesis).
- [6] Gutiérrez Cano, V. (2015). Desarrollo de un recubrimiento sensor óptico para la medida de tensiones inducidas por temperatura en un sustrato cerámico de Al_2O_3 .
- [7] Villabona, E. G. (2017). Estudio de los factores que afectan la luminiscencia del Eu^{3+} en las matrices de Y_2O_3 y Gd_2O_3 .
- [8] Wybourne, B. G. (1965). Spectroscopic properties of ions in crystals.
- [9] Cohen, E., Riseberg, L. A., & Moos, H. W. (1968). Effective Density of Phonon States for Nd^{3+} from Vibronic Spectra and Applications to Ion-Lattice Interactions. *Physical Review*, 175(2), 521.
- [10] Peacock, R. D. (1975). The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions. In *Rare Earths* (pp. 83-122). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [11] Riseberg, L. A., & Moos, H. W. (1968). Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. *Physical Review*, 174(2), 429.
- [12] Moncorgé, R. (2005). Current topics in rare-earth lasers. In *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials* (pp. 320-378). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [13] Henderson, B., & Imbusch, G. F. (2006). *Optical spectroscopy of inorganic solids* (Vol.

- 44). Oxford University Press.
- [14] Ronda, C. R. (Ed.). (2008). Luminescence: from theory to applications. John Wiley & Sons.
- [15] Puga, R. (2020). Espectroscopia óptica, DRX y SEM de partículas de $NaYF_4 : Er_{3+}/Yb_{3+}$ @ microesferas SiO_2 .
- [16] Suijver, J. F. (2007). Upconversion phosphors. Luminescence: From Theory to Applications, 133-177.
- [17] Xing, L., Yang, W., Lin, J., Huang, M., & Xue, Y. (2017). Enhanced and Stable Upconverted White-light Emission in $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ -doped $LiNbO_3$ Single Crystal via Mg^{2+} Ion Doping. Scientific Reports, 7(1), 1-7.
- [18] Phillips, M. L., Hehlen, M. P., Nguyen, K., Sheldon, J. M., & Cockroft, N. J. (2000). Upconversion phosphors: recent advances and new applications. In Physics and Chemistry of Luminescent Materials: Proceedings of the Eighth International Symposium (Vol. 99, No. 40, p. 123). The Electrochemical Society.
- [19] Heer, S., Kömpe, K., Güdel, H. U., & Haase, M. (2004). Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide doped $NaYF_4$ nanocrystals. Advanced Materials, 16(23-24), 2102-2105.
- [20] Meesaragandla, Brahmaiah, Verma, Akash, Bheemireddy, Varun. Mahalingam, Venkataramanan. Selective Detection of H_2O_2 Using para-Phenylenediamine Capped Ce^{3+}/Tb^{3+} -Doped $NaYF_4$ Microrods. 2016, ChemistrySelect, 4927-4934(Vol. 1, Nro.15)
- [21] García Corbato, A. (2015). Aplicación de colorimetría para corrección de imágenes.
- [22] Azorín, R. M. (2003). Especificación cromática de gamas de colores usadas en la industria del calzado. Dpto. interuniversitario de óptica. España.
- [23] Fortner, B., & Meyer T.E.(2012). Number by colors: a guide to using color to understand technical data. Springer & Business media.
- [24] Recuperado de [http://www.gusgsm.com/Que es un observador de 10 grados](http://www.gusgsm.com/Que_es_un_observador_de_10_grados).Feb 2001
- [25] Żmojda, J., Dorosz, D., Kochanowicz, M., Miluski, P., & Dorosz, J. (2013). White Upconversion in $Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ho^{3+}$ Co-Doped Antimony-Germanate Glasses. Acta Physica Polonica, A., 124(3).
- [26] Gutierrez, A. (2020) Loa rayos X. Recuperado de www.slideplay.es/slider/5464195
- [27] Recuperado de <https://www.pngocean.com/gratis-png-clipart-ncsdq>
- [28] Recuperado de <https://slideplayer.com/slide/6143092>.
- [29] Lamas D., (2016). Difracción de rayos X de policristales Método de Rietveld [//slideplayer.es/slide/11925080/ CONICET/UNSAM](http://slideplayer.es/slide/11925080/)

- [30] Martinez, M. A., Gomes Junior, F. G., Arango, M. R., & Gallo, C. D. V. (2020). El análisis de calidad de semillas en un nuevo escenario tecnológico. EEA Oliveros, INTA.
- [31] Nieto, A. D. (2011). Procesamiento de imagen y visión hiperspectral para el control de calidad en la industria de la patata (Doctoral dissertation, Universidade de Vigo).
- [32] Puga, R., Palacios, E., Velasco, M., Hernández, J. M., & Loro, H. (2014). Síntesis de partículas NaYF₄: Er, Yb por el método Solvotermal para fluorescencia por upconversion.
- [33] Zhang, Y., Shi, Y., Liu, L., Song, M., & Qin, Z. (2018). Synthesis of Tetragonal Phase LiYF₄: Yb and Tm Microcrystals with Strong UV Upconversion Fluorescence. *Journal of Nanomaterials*, 2018.
- [34] Rosal Rabes, B. D. (2017). Nanomateriales para terapia e imagen en el infrarrojo.
- [35] Recuperado de [https://www.unirioja.es/cu/fede/color de vino/capitulo03.pdf](https://www.unirioja.es/cu/fede/color%20de%20vino/capitulo03.pdf)