



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”

Sintonización de la Coordenada de Color en Cerámicos Dopados con Tierras Raras

Tesis presentada por

Ing. Alfredo Emmanuel Hench Cabrera

para obtener el grado de

Maestro en Ciencia de Materiales

Dirigida por :

Dr. Luis Octavio Meza Espinoza

Instituto de Física - IFUAP

Puebla, Puebla.

Dr. Haggeo Desirena Enríquez

Centro de Investigaciones en Óptica - CIO

León, Guanajuato.

Puebla, México

Septiembre 2017

Agradecimientos

Quiero agradecer a los doctores Luis Octavio Meza Espinoza y Hageo Desirena Enriquez por guiarme en este trabajo, por los conocimientos que compartieron conmigo, por los hábitos de trabajo y la experiencia que obtuve al colaborar con ellos.

Agradezco al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP) y al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) de León, Guanajuato por ofrecerme sus instalaciones para mi preparación durante los estudios de maestría.

Le doy gracias al laboratorio central del IFUAP por facilitarme los equipos utilizados para realizar los experimentos de esta tesis.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Programa II. Investigación y Posgrado. Aseguramiento de la calidad en el Posgrado. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2013-2017.

Finalmente agradezco a CONACYT por la beca que se me otorgo, ya que con este apoyo pude realizar mis estudios de maestría.

Sintonización de la Coordenada de Color en Cerámicos Dopados con Tierras Raras

Resumen

Recientemente, la generación de fuentes de luz blanca ha atraído un extensivo interés debido a sus aplicaciones tecnológicas e industriales, tales como láseres de estado sólido, pantallas de cristal líquido, cuidado neonatal, fuentes de iluminación de interiores, etc. Este tipo de fuentes de luz deben de cumplir con ciertos criterios para ser consideradas comerciales, por ejemplo, tener una alta intensidad de emisión, un índice de reproducción cromático por arriba de 70, que la coordenada de color de la emisión sea lo más cercana al blanco perfecto (en el sistema de color CIE 1931 el blanco perfecto tiene las coordenadas $x=1/3$, $y=1/3$). Es por esta razón que es deseable estudiar la dependencia de estas propiedades con las características del material emisor de luz, características tales como concentración y tipo de iones dopantes, etc.

Se han estudiado los materiales dopados con tierras raras (lantánidos) para ser utilizados como fuentes de luz blanca, en especial se han analizado los cerámicos como materiales huésped para las aplicaciones ópticas, ya que son fáciles de sintetizar, tienen resistencia química, mecánica y térmica. Por otro lado, es sabido que algunos iones de tierras raras pueden emitir luz mediante el proceso de conversión ascendente (generación de luz de alta energía a partir de radiación de baja energía), esto resulta ventajoso en las aplicaciones, ya que

al excitar el material con radiación de baja energía (radiación infrarroja) se evita la fotodegradación del material luminescente, evitándose así pérdidas en la eficiencia luminescente. En investigaciones recientes se han utilizado Yb^{3+} , Tm^{3+} y Er^{3+} como iones dopantes en diversos materiales tales como cerámicos transparentes de Y_2O_3 , nanocristales de NaYF_4 , nanocristales de $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, etc. El Yb^{3+} , se suele usar como ion donador de energía (absorbe la energía y se la transfiere a los otros iones) cuando la longitud de onda de excitación es de 980 nm, ya que este es capaz de absorber esta longitud de onda, mientras que el Tm^{3+} y el Er^{3+} son los responsables de la emisión de los tres colores primarios (rojo, verde y azul) que al combinarlos generan luz blanca.

En esta tesis se estudió la emisión luminescente de un conjunto de muestras de cerámico dopado con Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} mediante ecuaciones de razón y análisis estadísticos. Con el enfoque de las ecuaciones de razón se hizo una propuesta de la dinámica luminescente que se lleva a cabo en estos materiales, se propusieron dos procesos de transferencia de energía que no se habían reportado en trabajos previos y se identificaron cuáles son los procesos y las interacciones entre iones más importantes, encontrándose que la interacción Tm^{3+} - Er^{3+} es la más importante. Por otro lado, usando el análisis estadístico se encontraron modelos matemáticos que permiten relacionar la intensidad de emisión, el índice de reproducción cromática y la coordenada de color con la concentración de Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} y la potencia de excitación. Además, se hizo una prueba de hipótesis para averiguar cuáles son los factores más importantes en las tres propiedades antes mencionadas, concluyéndose que la concentración de Tm^{3+} es el factor más importante en la intensidad y color de emisión, la interacción entre el Er^{3+} y la potencia de excitación es la más importantes en el índice de reproducción cromática. Finalmente, usando el algoritmo genético, se realizó una optimización para hallar los valores de concentración de Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} y potencia de excitación con los cuales se pueden incrementar la intensidad de emisión y el índice de reproducción cromática, encontrándose que teóricamente no es posible aumentar la intensidad de emisión y el índice de reproducción cromática al mismo tiempo.

Color Coordinate Tuning in Rare Earth Doped Ceramics Abstract

Recently, the generation of white light sources has attracted an extensive interest due to its technological and industrial applications, such as solid-state lasers, liquid crystal displays, neonatal care, interior lighting sources, etc. This type of light source must satisfy with certain criteria to be considered commercial, for example, having a high emission intensity, a color reproduction index above 70, that the color coordinate of the emission is the closest to perfect white (in the CIE 1931 color system the perfect white has the coordinates $x = 1/3$, $y = 1/3$), it's for this reason that it's desirable to study the dependence of these properties on the characteristics of the light emitting material, features such as concentration and type of doping ions, etc.

Rare earth doped materials (lanthanides) have been studied to be used as white light sources, in particular the ceramics have been analyzed as host materials for optical applications, since they have a wide optical gap, in addition are easy to synthesize, have chemical, mechanical and thermal resistance, etc. On the other hand, it is known that some rare earth ions can emit light through the up-conversion process (high energy light generation from low energy radiation), this is advantageous in the applications, because when the material is excited with low energy radiation (infrared radiation), photodegradation of the luminescent material is avoided, thus preventing losses in the luminous efficiency. In recent research, Yb^{3+} , Tm^{3+} and Er^{3+} have been used as doping

ions in several materials, just as Y_2O_3 transparent ceramic, NaYF_4 nanocrystals, $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ nanocrystals, etc. Yb^{3+} is usually used as an energy donor ion (ion which absorbs energy and transfers it to other ions) when the excitation wavelength is 980 nm, since it is able to absorb this wavelength, while the Tm^{3+} and Er^{3+} are responsible for the emission of the three primary colors (red, green and blue) that by combining them generate white light.

In this thesis, the luminescent emission of a set of ceramic samples doped with Tm^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} was studied by rate equations and statistical analysis. With the focus of the rate equations was made a proposal of the luminescent dynamics that is carried out in these materials, two processes of energy transfer that had not been reported in previous works were proposed, the most important processes and interactions between the different ions were identified, finding that the Tm^{3+} - Er^{3+} interaction is the most important. On the other hand, using statistical analysis were found mathematical models that allow to relate the emission intensity, the color reproduction index and the color coordinate with the concentration of Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} and the excitation power. In addition, a hypothesis test was made to find out which are the most important factors in the three properties mentioned above, concluding that the concentration of Tm^{3+} is the most important factor in the emission intensity, the interaction between the Er^{3+} and the excitation power is the most important factor in the colour rendering index and finally Tm concentration is the most important factor in the emission color. Finally, using the genetic algorithm, an optimization was performed to find the concentration values of Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} and the excitation power value with which the emission intensity and the chromatic reproduction index can be increased, the results obtained showed that theoretically it is not possible to increase the emission intensity and the color reproduction index at the same time.

Contenido

1. Introducción	1
1.1. Hipótesis	3
1.2. Objetivo General	3
1.3. Objetivos Particulares	3
2. Marco Teórico	5
2.1. Diseño de Experimentos	5
2.2. Análisis Estadístico	6
2.3. Algoritmo Genético de Optimización	8
2.4. Luminiscencia	10
2.5. Ecuaciones de Razón	11
2.6. Color	15
2.7. Índice de Reproducción Cromática	18
2.8. Método de Síntesis Melt-Quenching	20
3. Resultados y Discusión	23
3.1. Diseño de Experimentos	23
3.1.1. Intensidad de Emisión	23
3.1.2. Índice de Reproducción Cromática (IRC)	29
3.1.3. Optimización	33
3.1.4. Coordenada de Color	34
3.2. Ecuaciones de Razón Estacionarias	38
3.2.1. Dinámica Luminiscente	38
3.2.2. Ecuaciones de Razón Macroscópicas	41
3.2.3. Solución del Sistema	46
4. Conclusiones	55

A. Perspectivas

57

Bibliografía

57

Índice de figuras

2.1. Diagrama esquemático en el que se muestran los principales elementos de un espectrofluorometro.	11
2.2. Esquema que ejemplifica el uso de las ecs. de razón para un proceso de conversión ascendente en material dopado con iones tipo A y B.	14
2.3. Carta de cromaticidad del espacio CIE 1931. Donde x y y son variables adimensionales	16
2.4. Funciones de triestímulo del sistema CIE 1931.	17
2.5. Funciones de triestímulo del sistema RGB.	18
3.1. Espectros de emisión (a)Baja potencia (b)Alta potencia	24
3.2. Caracterización de las bandas de emisión de cerámico dopado con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	26
3.3. Curvas de contorno de la intensidad de emisión de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ en función de la concentración de iones dopantes. (a)Baja potencia (b)Alta potencia. En esta figura se analiza el efecto de la concentración de Er^{3+} en la intensidad.	27
3.4. Curva de contorno de la intensidad de emisión de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ en función de la concentración de iones dopantes. En esta figura se analiza el efecto de la concentración de Tm^{3+} en la intensidad.	28
3.5. Distribución espectral de potencia (SPD) de la luz del sol.	31

- 3.6. Diagrama de cromaticidad CIE 1931 en el que se muestran las coordenadas de color de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ excitado con (a) Baja potencia (b) Alta potencia. Los números indican la correspondiente muestra 35
- 3.7. Diagramas de niveles de energía en los que se muestran los procesos luminiscentes en cerámico dopado con $\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ e Yb^{3+} (a) interacción $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$, (b) interacción $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$, (c) interacción $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 40
- 3.8. Resultados de la simulación de la banda verde del Erblio, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta. 50
- 3.9. Resultados de la simulación de la banda azul del Erblio, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta. 51
- 3.10. Resultados de la simulación de la banda azul primaria del Tulio, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta potencia. 52
- 3.11. Resultados de la simulación de la banda azul secundaria del Tulio, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta potencia. 52
- 3.12. Resultados de la simulación de la banda roja, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta potencia 53

Índice de tablas

2.1. Muestras de cerámico dopado con diferentes concentraciones de $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	21
3.1. Intensidad de emisión de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	25
3.2. Resultados del análisis ANOVA para los términos del polinomio de la intensidad de emisión.	28
3.3. Índice de reproducción cromática de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	30
3.4. Intensidad normalizada de bandas de emisión de las muestras 3 y 7 excitadas a baja potencia.	31
3.5. Resultados del análisis ANOVA para el polinomio del índice de reproducción cromática.	32
3.6. Resultados del análisis ANOVA para los términos del polinomio del índice de reproducción cromática.	33
3.7. Comparación del máximo valor teórico de intensidad de emisión con el máximo valor de intensidad obtenido experimentalmente.	34
3.8. Comparación del máximo valor teórico del IRC con el máximo valor del IRC obtenido experimentalmente.	34
3.9. Resultados del análisis ANOVA para el polinomio de la coordenada r.	36
3.10. Resultados del análisis ANOVA para el polinomio de la coordenada g.	36
3.11. Resultados del análisis ANOVA para el polinomio de la coordenada b.	37

3.12. Resultados del análisis ANOVA para las bandas de emisión de ceramicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	41
3.13. Parámetros de ajuste de ecuaciones de razón macroscópicas en estado estacionario. N_a es el numero de Avogadro	48

Capítulo 1

Introducción

Recientemente, la generación de fuentes de luz blanca ha atraído un extensivo interés debido a sus aplicaciones tecnológicas e industriales, tales como láseres de estado sólido, pantallas de cristal líquido, cuidado neonatal [1], fuentes de iluminación de interiores, etc. La emisión de luz blanca es generada típicamente por dos caminos: mediante la combinación de dos colores complementarios (azul y amarillo) o combinando los tres colores primarios (rojo, verde y azul). En la primera ruta se usa un LED azul recubierto con un fosforo que emite luz amarilla, por ejemplo $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$) [2]. Sin embargo, debido a la falta de componente rojo en la emisión del fosforo $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$, estas fuentes de luz tienen un bajo índice de reproducción cromática (medida de la variación del color que presentan los objetos cuando son iluminados con una fuente de luz, en comparación con el color que esos mismos objetos muestran cuando son iluminados con una fuente de referencia, por ejemplo, la luz del sol) lo que limita su uso como fuentes de iluminación de interiores [3]. Por otro lado, cuando se opta por la combinación de los tres colores primarios se suelen utilizar materiales dopados con iones de tierras raras (lantánidos). Los cerámicos son buenos candidatos como materiales huésped para las aplicaciones ópticas, ya que son fáciles de sintetizar, tienen resistencia química, mecánica y térmica [4]. Los iones trivalentes de lantánidos tienen una configuración de electrones exteriores $5s^25p^64f^n$ donde n varía de 1 (Ce^{3+}) a 13 (Yb^{3+}). Los electrones $4f^n$ son los responsables de las transiciones ópticas, estos electrones

son apantallados por los electrones de las capas 5s y 5p, lo que provoca una débil interacción de los electrones de valencia con el campo cristalino, esto implica que las características principales de los espectros de los iones de lantánidos son similares de un material huésped a otro [5]. Es sabido que algunos iones de tierras raras pueden emitir luz mediante el proceso de conversión ascendente (generación de luz de alta energía a partir de radiación de baja energía) [6], esto resulta ventajoso en las aplicaciones, ya que al excitar el material con radiación de baja energía (radiación infrarroja) se evita la fotodegradación del material luminiscente, evitándose así pérdidas en la eficiencia luminiscente [7]. El Yb^{3+} se suele usar como ion donador de energía (ion que absorbe la energía y se la transfiere a otros iones) cuando la longitud de onda de excitación es de 980 nm, ya que este es capaz de absorber esta longitud de onda, mientras que el Tm^{3+} y el Er^{3+} son los responsables de la emisión visibles de los tres colores primarios. La mayoría de los mecanismos que producen conversión ascendente involucran alguna combinación de procesos de absorción de energía de excitación y procesos de transferencia de energía no radiativa. El estudio de estos procesos se centra en cuestiones cinéticas, tal como en las reacciones químicas se usa un sistema de ecuaciones de razón para describir las concentraciones de las especies involucradas en la reacción, en el análisis de la conversión ascendente se usan ecuaciones de razón que describen las densidades de población (N_n) de los “n” estados electrónicos participantes, usando constantes de razón para controlar la evolución dinámica de estas poblaciones, las cuales se pueden asociar a la concentración nominal de los centros ópticamente activos (iones dopantes), lo cual permite estudiar el efecto de la concentración en la luminiscencia [8]. Otro método que se puede usar para estudiar la emisión luminiscente de los materiales es el diseño de experimentos [9], [10], con esta herramienta se determinan cuales son los factores (concentración de cada tipo de ion dopante y potencia de excitación) que tienen mayor influencia en la respuesta luminiscente, cuál es el ajuste de los factores (valores de concentración de iones dopantes y potencia de excitación) con los que se optimizan propiedades tales como la intensidad de emisión, el índice de reproducción cromática, etc. En este trabajo se estudiarán los procesos luminiscentes de un conjunto de 14 muestras de un cerámico dopado con diferentes concentraciones de Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} mediante las ecuaciones de

razón, además, usando el diseño de experimentos se analizará cual es el efecto de la concentración de Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} y potencia de excitación en la intensidad de emisión, en el índice de reproducción cromática y en el color de emisión, se estudiará cuáles son los factores (concentración de Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} y potencia de excitación) más importantes en cada una de las tres propiedades antes mencionadas y se generará un polinomio que permita relacionar dichas propiedades con la concentración de Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} y potencia de excitación. Finalmente, usando un algoritmo genético se realizará una optimización de cuyos resultados se hará una propuesta de concentraciones de Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} para las cuales el cerámico aumente su intensidad de emisión y el índice de reproducción cromática en comparación con los resultados de las muestras ya sintetizadas. Los materiales usados en este trabajo fueron proporcionados por el Centro de Investigaciones en Óptica y están en proceso de patente.

1.1. Hipótesis

Es posible entender los procesos luminiscentes de un cerámico dopado con Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} mediante ecuaciones de razón y métodos estadísticos.

1.2. Objetivo General

Entender y predecir los procesos luminiscentes en cerámicos dopados con Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} con el fin de determinar la respuesta colorimétrica de éstos en función de la concentración de dopantes

1.3. Objetivos Particulares

- Caracterizar la emisión luminiscente de un conjunto de muestras de un cerámico dopado con diferentes concentraciones de Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} .
- Explicar el comportamiento luminiscente de los cerámicos dopados con Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} mediante ecuaciones de razón y/o modelos estadísticos.
- Encontrar el modelo matemático que relacione la respuesta colorimétrica en función de la concentración de dopantes.

- Optimizar un cerámico dopado con Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} para incrementar la intensidad de emisión y el índice de reproducción cromática.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Diseño de Experimentos

Si se quiere llevar a cabo un experimento con la mayor eficiencia posible, es necesario utilizar un enfoque científico para planearlo. El diseño estadístico de experimentos se refiere al proceso de planear el experimento de tal forma que se recaben los datos adecuados que puedan analizarse con métodos estadísticos que llevaran a conclusiones válidas y objetivas. El enfoque estadístico del diseño experimental es necesario si se quieren sacar conclusiones significativas de los datos. Cuando el problema incluye datos que están sujetos a errores experimentales, la metodología estadística es el único enfoque objetivo del análisis. Por lo tanto, cualquier problema experimental incluye dos aspectos: el diseño del experimento y el análisis estadístico de los resultados. Uno de los principios básicos del diseño experimental es la aleatorización. Por aleatorización se entiende que tanto la asignación del material experimental como el orden en que se realizan los ensayos individuales del experimento se determinan al azar. Uno de los requisitos de los métodos estadísticos es que las observaciones (o los errores) sean variables aleatorias con distribuciones independientes, la aleatorización hace que este supuesto sea posible, además ayuda también a sacar del promedio los factores extraños que pudieran estar presentes [11].

2.2. Análisis Estadístico

En muchos problemas hay dos o más variables relacionadas y el interés se centra en modelar y explorar esta relación. En general, suponga que hay una sola variable dependiente o de respuesta y que depende de k variables independientes o regresores (x_1, x_2, \dots, x_k) . La relación que existe entre estas variables se caracteriza por un modelo matemático llamado modelo de regresión. Dicho modelo se ajusta a un conjunto de datos muestrales. En ocasiones el experimentador conoce la forma exacta de la verdadera relación funcional entre y y x_1, x_2, \dots, x_k , por ejemplo $y = \phi(x_1, x_2, \dots, x_k)$. Sin embargo, en la mayoría de los casos no se conoce la verdadera relación funcional, y el experimentador elige una función apropiada para aproximar ϕ .

En general la variable y se puede relacionar con k regresores con la siguiente expresión:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.1)$$

La ecuación 2.1 se trata de un modelo de regresión lineal múltiple con k variables independientes, se usa el termino lineal por que la ecuación 2.1 es una función lineal de los parámetros desconocidos $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$. A estos parámetros se les llama coeficientes de regresión. Este modelo genera un hiperplano en el espacio de k dimensiones (superficie de respuesta) de los regresores x_j . El parámetro β_j representa el cambio esperado en la respuesta y para un cambio unitario en x_j cuando las variables independientes restantes x_i ($i \neq j$) se mantienen constantes. ε representa el error de la falta de ajuste lineal a la respuesta esperada. Típicamente se usa el método de mínimos cuadrados para estimar los coeficientes de un modelo de regresión lineal múltiple.

En los problemas de regresión lineal múltiple, ciertas pruebas de hipótesis acerca de los parámetros del modelo son una ayuda para medir la utilidad de este. Una hipótesis estadística es un enunciado o afirmación acerca de los parámetros de un modelo. La hipótesis refleja alguna conjetura acerca de la situación del problema. Hay dos tipos de hipótesis:

- $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$ (hipótesis nula)

- $H_1: \beta_j \neq 0$ para al menos una j (hipótesis alternativa)

El rechazo de H_0 implica que al menos uno de los regresores x_1, x_2, \dots, x_k contribuye de manera significativa al modelo. Muchas veces el interés se centra en probar hipótesis sobre los coeficientes de regresión individuales. Estas pruebas serían útiles para determinar el valor de cada uno de los regresores del modelo de regresión. Por ejemplo, el modelo podría ser más eficaz con la inclusión de variables adicionales o quizá con la eliminación de una o más de las variables que están ya en el modelo. Las hipótesis para probar la significación de cualquier coeficiente de regresión individual, por ejemplo β_j , son

- $H_0: \beta_j = 0$
- $H_1: \beta_j \neq 0$

Si la hipótesis nula no se rechaza, entonces esto indica que x_j puede eliminarse del modelo. El procedimiento de prueba de hipótesis incluye un análisis de varianza (ANOVA por sus siglas en inglés) en el que se hace la partición de la suma de cuadrados total SS_T en una suma de cuadrados debida al modelo (SS_R) y una suma de cuadrados debida a los residuales o error (SS_E), es decir

$$SS_T = SS_R + SS_E \quad (2.2)$$

Para calcular SS_E y SS_R ver páginas 67 y 410 de la referencia [11].

El procedimiento de prueba para H_0 consiste en calcular

$$F_0 = \frac{\frac{SS_R}{k}}{\frac{SS_E}{n - k - 1}} \quad (2.3)$$

Donde n es el número de observaciones y k el número de variables independientes.

Si se usa el enfoque del valor p para la prueba de hipótesis, H_0 se rechazará si el p valor de F_0 es menor que α (nivel de significancia). El nivel de significancia es la cantidad máxima de error que se está dispuesto a aceptar al rechazar la hipótesis nula, mientras que el p valor es la probabilidad de equivocarse al

rechazar la hipótesis nula.

Por otro lado, R^2 (ver ecuación 2.4) es una medida de la cantidad de reducción en la variabilidad de y que se obtiene al utilizar las variables de regresión x_1, x_2, \dots, x_k en el modelo, donde R^2 puede tomar valores de 0 a 1. Sin embargo, un valor grande de R^2 no implica necesariamente que el modelo de regresión sea adecuado. Siempre que se agregue una variable al modelo, R^2 se incrementará, independientemente de que la variable adicional sea estadísticamente significativa o no. Por lo tanto, es posible que los modelos que tienen valores grandes de R^2 produzcan predicciones pobres de nuevas observaciones o estimaciones pobres de la respuesta media. Puesto que R^2 siempre se incrementa cuando se agregan términos al modelo, algunos constructores de modelos de regresión prefieren usar el estadístico $R_{ajustada}^2$ (que puede tomar valores de 0 a 1), el cual se define en la ecuación 2.5.

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} \quad (2.4)$$

$$R_{ajustada}^2 = 1 - \frac{n-1}{n-b}(1 - R^2) \quad (2.5)$$

donde n es el número de observaciones y b son los grados de libertad.

En general, el estadístico $R_{ajustada}^2$ no siempre se incrementará cuando se agreguen variables al modelo. De hecho, si se agregan términos innecesarios, el valor de $R_{ajustada}^2$ se decrementará con frecuencia. Cuando la diferencia entre R^2 y $R_{ajustada}^2$ es considerable, existe un gran riesgo de que se hayan incluido en el modelo términos no significativos. Hay que mencionar que el análisis estadístico (generación modelo lineal de regresión, el análisis ANOVA, el cálculo del valor p , cálculo de $R_{ajustada}^2$) se puede hacer con un software como Matlab.

2.3. Algoritmo Genético de Optimización

El algoritmo genético es un método para resolver problemas de optimización que está basado en la selección natural. El algoritmo genético repetidamente modifica una población de individuos [12]. En cada paso, el algoritmo genético

selecciona individuos aleatoriamente de la población actual para ser padres y usarlos para producir hijos para la siguiente generación. Conforme se producen nuevas generaciones, la población “evoluciona” hacia la solución óptima.

Algunos términos empleados en el algoritmo genético son:

- Función objetivo = función que se desea optimizar.
- Individuos = cualquier punto con el cual se puede evaluar la función objetivo. El valor de la función objetivo para un individuo es su “score”. Los individuos en ocasiones son referidos como “genomas” y las entradas del vector de un individuo “genes”.
- Población= es un arreglo de individuos. En cada iteración, el algoritmo genético lleva a cabo una serie de operaciones sobre la población actual para producir una nueva. Cada población sucesiva es llamada “nueva generación”.
- Padres e hijos = el algoritmo genético selecciona ciertos individuos de la población actual llamados padres y los usa para crear nuevos individuos para la siguiente generación, llamados “hijos”. Típicamente el algoritmo selecciona padres que tienen los mejores scores.

A continuación, se presenta un resumen de cómo trabaja el algoritmo genético:

- El algoritmo comienza creando una población inicial aleatoria.
- El algoritmo crea una secuencia de nuevas poblaciones. En cada paso, el algoritmo usa individuos de la generación actual y crea una nueva población, para esto el algoritmo lleva a cabo los siguientes pasos:
 - Evalúa la función objetivo con cada miembro de la población actual.
 - Selecciona miembros, llamados padres, basado en los valores de la función objetivo evaluada con ellos.
 - Algunos de los miembros de la población actual que tienen los mejores valores (los valores más bajos) son elegidos como élite. Estos individuos élite son pasados a la siguiente generación.

- El algoritmo produce hijos de los padres. Los hijos son producidos por dos caminos, haciendo cambios aleatorios a los padres (mutación) o combinando las entradas del vector de un par de padres (reproducción)
- Reemplaza la población actual con los hijos para formar la siguiente generación.

El algoritmo genético se detiene cuando se alcanza un número máximo de iteraciones (generaciones) o cuando no hay cambios en la población [13].

Cabe mencionar que el algoritmo genético se usa para realizar minimizaciones, es decir, encuentra el mínimo de la función objetivo, por lo que si se desea usar este algoritmo para realizar una maximización se debe de multiplicar la función objetivo por menos uno, lo cual provocará una inversión, los mínimos serán los máximos y los máximos serán mínimos.

2.4. Luminiscencia

La emisión de luz (luminiscencia) ocurre cuando en un átomo los electrones realizan transiciones de estados de mayor energía a estados de menor energía mediante la emisión espontanea de un fotón, cuya energía es igual a la diferencia energética entre los estados cuánticos que están involucrados en la transición. Si el átomo se excita con luz el proceso se conoce como fotoluminiscencia.

Los espectros de fotoluminiscencia, que son gráficas de la intensidad de radiación emitida en función de la frecuencia o de la longitud de onda, se miden utilizando un equipo llamado espectrofluorometro (ver figura 2.1). La luz proveniente de la lampara pasa a través del monocromador de excitación, posteriormente llega a la muestra excitándola, la luz emitida pasa por el monocromador de emisión y finalmente llega a un detector el cual esta conectado a una computadora

Dos tipos de espectros pueden ser registrados:

- Espectros de emisión: la longitud de onda de excitación esta fija y la

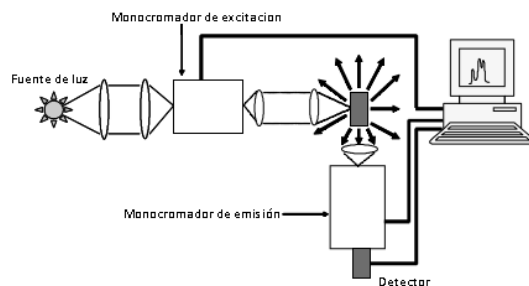


Figura 2.1: Diagrama esquemático en el que se muestran los principales elementos de un espectrofluorómetro.

intensidad de la luz emitida es medida a diferentes longitudes de onda mediante el escaneo con el monocromador de emisión.

- Espectros de excitación: el monocromador de emisión se fija en una longitud de onda de emisión del material mientras que la longitud de onda de excitación es escaneada en un cierto rango espectral.

2.5. Ecuaciones de Razón

Una de las herramientas tradicionales para estudiar los procesos luminiscentes consiste en el empleo de ecuaciones de razón. En este tipo de métodos, se estudia la densidad de población de cada nivel energético involucrado. Para ser más explícito, las ecuaciones de razón conforman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, que por lo regular son de carácter no lineal (ODEs). Existen dos formas clásicas de visualizar las ecuaciones de razón, en su forma estacionaria o de forma dinámica [14].

Las soluciones de las ecuaciones estacionarias son ampliamente utilizadas en el área de espectroscopia para estudiar el comportamiento de las poblaciones o intensidades de cada nivel energético. El término “estacionario” indica que de forma deliberada se considera que el cambio en las poblaciones en función del tiempo es cero. Experimentalmente, un sistema estacionario se alcanza cuando al material se le bombea con un haz continuo hasta que las densidades de población alcanzan un valor constante (estacionario) y por tanto su derivada

en el tiempo es cero. Esta aproximación simplifica de manera considerable la solución de las ODEs convirtiéndolo a un simple sistema de ecuaciones no lineales homogéneas, que en algunos casos se puede resolver de forma algebraica. Esta supuesta ventaja limita su uso, es decir, imposibilita el estudio temporal de las densidades poblacionales.

Para estudiar las curvas de decaimiento es necesario estudiar la dinámica temporal de las poblaciones, lo cual se logra resolviendo las ODEs. Dependiendo del experimento y de las necesidades de investigación se puede seleccionar las ecuaciones dependientes del tiempo o las ecuaciones estacionarias.

A continuación, se presentará un ejemplo de cómo se plantean las ecuaciones de razón, por simplicidad sólo se plantearán las ecuaciones de razón de los estados excitados, aunque también se pueden plantear las ecuaciones de razón del estado base. Considérese que un material está dopado con dos tipos de iones (A y B), los iones A tienen 2 estados energéticos (el estado base y un estado excitado) mientras que los iones B tiene tres estados energéticos (el estado base y dos estados excitados), ver figura 2.2. Los iones A actúan como donadores, es decir, estos absorben la energía de excitación y se la transmiten a los iones B. En este ejemplo se está llevando a cabo un proceso de conversión ascendente ya que se está excitando con radiación infrarroja (980 nm) y se está emitiendo luz visible.

Cuando se ilumina al material con un pulso de excitación, una cantidad de iones A absorben la energía y pasan al estado excitado, este proceso se conoce como absorción de estado base (GSA por sus siglas en inglés) y se representa matemáticamente con el producto de la tasa de absorción de bombeo R para la transición $N_A^0 \rightarrow N_A^1$ (la cual es proporcional a la potencia de bombeo y la sección eficaz de absorción de $a \rightarrow b$) y la densidad de población del estado base (N_A^0), ver figura 2.2. La densidad de población N_A^1 es proporcional a $R_{1,0}N_A^0$, por esta razón este término se escribe en la ecuación de razón de N_A^1 , como se muestra a continuación.

- $\frac{dN_A^1}{dt} = R_{1,0}N_A^0$

Después los iones en el estado excitado de A se relajan transmitiendo su energía de excitación a los iones B que están en el estado base, lo que provoca que estos últimos pasen al primer estado excitado (ver figura 2.2), este proceso se conoce como transferencia de energía. El fenómeno se representa matemáticamente con el producto de la tasa de transferencia de energía (C_{1AB}) y las densidades de población N_A^1 y N_B^0 . En este proceso la densidad de población N_A^1 disminuye (signo -) mientras que la densidad de población N_B^1 aumenta (signo +), es por esta razón que el término $C_{1AB}N_A^1N_B^0$ aparece en las ecuaciones de razón para población N_A^1 y N_B^0 , como se muestra enseguida.

- $\frac{dN_A^1}{dt} = R_{1,0}N_A^0 - C_{1AB}N_A^1N_B^0$
- $\frac{dN_B^1}{dt} = +C_{1AB}N_A^1N_B^0$

Hay un segundo proceso de transferencia de energía, pero ahora la energía se transfiere a los iones que están en el primer estado excitado de B, lo que provoca que pasen al segundo estado excitado (ver figura 2.2). En este proceso N_A^1 y N_B^1 disminuyen mientras que N_B^2 aumenta, el término $C_{2AB}N_A^1N_B^1$ debe de aparecer en las tres ecuaciones diferenciales, ya que causa un cambio en las tres densidades de población N_A^1 , N_B^1 , N_B^2 , en las primeras dos hay una disminución por eso el término aparece con signo negativo, mientras que N_B^2 aumenta por eso el signo positivo.

- $\frac{dN_A^1}{dt} = +R_{1,0}N_A^0 - C_{1AB}N_A^1N_B^0 - C_{2AB}N_A^1N_B^1$
- $\frac{dN_B^1}{dt} = +C_{1AB}N_A^1N_B^0 - C_{2AB}N_A^1N_B^1$
- $\frac{dN_B^2}{dt} = +C_{2AB}N_A^1N_B^1$

Posteriormente hay una relajación no radiativa del segundo estado excitado al primero (ver figura 2.2). Este término se representa con el producto de la tasa no radiativa (W_{21}) y la densidad de población del segundo

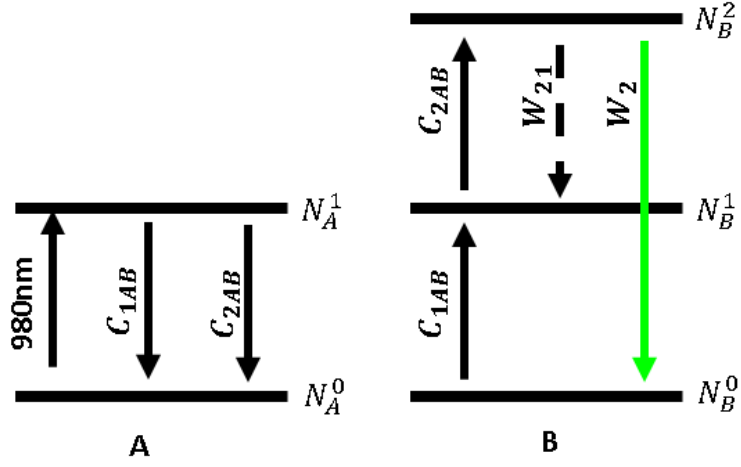


Figura 2.2: Esquema que ejemplifica el uso de las ecs. de razón para un proceso de conversión ascendente en material dopado con iones tipo A y B.

estado excitado (N_B^2). Este término aparece en las ecuaciones de razón de N_B^2 y N_B^1 , esto debido a que el fenómeno provoca que N_B^2 disminuya y N_B^1 aumente.

- $\frac{dN_A^1}{dt} = +R_{1,0}N_A^0 - C_{1AB}N_A^1N_B^0 - C_{2AB}N_A^1N_B^1$
- $\frac{dN_B^1}{dt} = +C_{1AB}N_A^1N_B^0 - C_{2AB}N_A^1N_B^1 + W_{21}N_B^2$
- $\frac{dN_B^2}{dt} = +C_{2AB}N_A^1N_B^1 - W_{21}N_B^2$

Finalmente hay una relajación radiativa del segundo estado excitado de B hacia el estado base. Este fenómeno se representa con el producto de la tasa radiativa (W_2) y la densidad de población del segundo estado excitado (N_B^2). En este proceso se reduce N_B^2 .

- $\frac{dN_A^1}{dt} = +R_{1,0}N_A^0 - C_{1AB}N_A^1N_B^0 - C_{2AB}N_A^1N_B^1$
- $\frac{dN_B^1}{dt} = +C_{1AB}N_A^1N_B^0 - C_{2AB}N_A^1N_B^1 + W_{21}N_B^2$
- $\frac{dN_B^2}{dt} = +C_{2AB}N_A^1N_B^1 - W_{21}N_B^2 - W_2N_B^2$

2.6. Color

El cambio en la concentración de centros ópticamente activos (iones de tierras raras) en un material causará un cambio en la intensidad de emisión y en el color de la luz emitida, para estudiar estos cambios de forma cuantitativa se recurre a la colorimetría, que es la rama de la ciencia que incorpora propiedades del sistema de visión de color del humano en las medidas y especificaciones numéricas de la luz visible. Hay numerosas referencias que proveen los tratamientos detallados de la colorimetría y sus aplicaciones, entre las que destacan las publicaciones de la Comisión Internacional de Iluminación (CIE por sus siglas en francés) las cuales presentan estándares técnicos internacionales para las mediciones colorimétricas y sus cálculos, en especial se usa el espacio de color CIE 1931, el cual fue el primer espacio en definir una relación cuantitativa entre los colores puros de la región visible del espectro electromagnético y los colores percibidos fisiológicamente con el sistema de visión del ser humano. La carta de cromaticidad del espacio CIE 1931 se muestra en la figura 2.3, la carta representa todas las cromaticidades visibles para una persona promedio. Éstas se muestran en color, y esta región se conoce como la gama de la visión humana. La gama de todas las cromaticidades visibles en la carta CIE es la figura en forma de herradura de caballo (o en forma de lengua) que se muestra coloreada. El nicho espectral corresponde a luz monocromática (con cada punto representando una tonalidad pura de una sola longitud de onda), con las longitudes de onda mostradas en nanómetros. El borde recto en la parte baja de la gama es conocida como la línea del púrpura. Estos colores, a pesar de que se encuentran al borde de la gama, no existen realmente como luz monocromática. Los colores menos saturados aparecen en el interior del esquema, con el blanco hacia el centro.

La cromaticidad (color) de una fuente de luz es especificada con las coordenadas de cromaticidad x y y , las cuales se calculan con las ecuaciones 2.6 y 2.7

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.6)$$

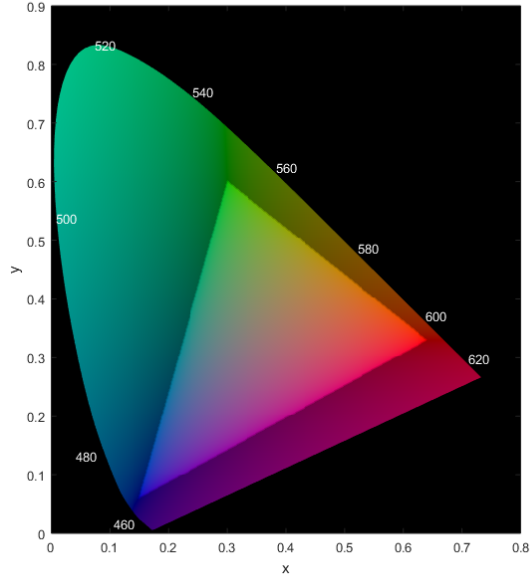


Figura 2.3: Carta de cromaticidad del espacio CIE 1931. Donde x y y son variables adimensionales

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.7)$$

Donde X, Y y Z son los valores de triestímulo, es decir, la cantidad de los tres colores primarios necesarios para reproducir un estímulo dado. Estos valores de triestímulo se obtienen mediante las ecuaciones 2.8, 2.9, 2.10 :

$$X = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda) \hat{x}(\lambda) d\lambda \quad (2.8)$$

$$Y = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda) \hat{y}(\lambda) d\lambda \quad (2.9)$$

$$Z = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda) \hat{z}(\lambda) d\lambda \quad (2.10)$$

Donde \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} son las funciones de tristímulo, que en el sistema CIE 1931 son las curvas de sensibilidad espectral de las células encargadas de la percepción de color en el ojo humano (ver figura 2.4), $I(\lambda)$ es el espectro de emisión de la fuente de luz analizada.

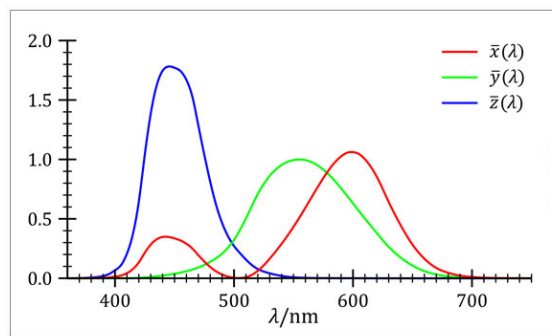


Figura 2.4: Funciones de triestímulo del sistema CIE 1931.

Otro sistema de color usado comúnmente es el sistema RGB (en sus siglas en inglés Red-Green-Blue), distinguido por un set particular de colores primarios monocromáticos. En 1920, W. David Wright [15] y John Guild [16] condujeron de forma independiente una serie de experimentos para analizar la visión humana. Los experimentos fueron conducidos usando una pantalla circular dividida (campo bipartito). Un lado del campo se ilumina con un haz de luz de prueba, el cual tenía una cierta cromaticidad (color de prueba), mientras que el otro lado se ilumina con la mezcla de tres haces (primarios), cada uno con cromaticidad fija [700 nm(rojo), 546 nm(verde), 435 nm(azul)], la intensidad de cada uno de los haces se podía ajustar. El experimento consistió en alterar la intensidad de cada primario hasta que el color de la luz coincidiera con el color de prueba. No siempre se podía hacer coincidir los colores con esta técnica, cuando este era el caso, una cantidad variable de uno de los primarios podía ser añadido al color de prueba, posteriormente se hacían coincidir los colores con los 2 primarios restantes, se consideraba que la cantidad del primario añadido al color de prueba tenía un valor negativo. Siguiendo esta metodología, el rango entero de la percepción del color del ojo humano pudo ser analizado. Finalmente se hizo una gráfica de la cantidad de cada primario como una función de la longitud de onda del color de prueba, estas graficas son llamadas funciones de triestímulo del sistema RGB (ver figura 2.5).

La diferencia con las funciones de triestímulo del sistema CIE 1931 es que, las funciones de triestímulo del sistema RGB pueden tener valores negativos

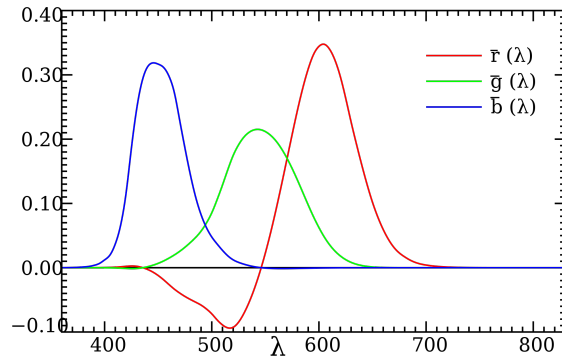


Figura 2.5: Funciones de triestímulo del sistema RGB.

mientras que las del sistema CIE 1931 no. Para especificar la cromaticidad en el sistema RGB, en primer lugar, se calculan los valores de triestímulo

$$R = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda)\hat{r}(\lambda)d\lambda \quad (2.11)$$

$$G = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda)\hat{g}(\lambda)d\lambda \quad (2.12)$$

$$B = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda)\hat{b}(\lambda)d\lambda \quad (2.13)$$

Donde \hat{r} , \hat{g} , \hat{b} son las funciones de triestímulo del sistema RGB, $I(\lambda)$ es el espectro de emisión de la fuente analizada. Finalmente se calculan las coordenadas de color del sistema RGB

$$r = \frac{R}{R + G + B} \quad (2.14)$$

$$g = \frac{G}{R + G + B} \quad (2.15)$$

$$b = \frac{B}{R + G + B} \quad (2.16)$$

2.7. Índice de Reproducción Cromática

El color no es una propiedad inherente de los objetos, ésta depende de la iluminación, del observador, de las propiedades de reflexión del objeto

iluminado, etc. La apariencia de color de los objetos bajo la luz blanca de fuentes artificiales es una característica de gran importancia para su uso en oficinas, casas, comercios textiles, en arte, etc. En general se desea que la apariencia de los colores sea igual a aquella que muestran los objetos bajo la luz de fuentes de referencia, las cuales son cuerpos negros (cuya emisión es similar a la de las lamparas incandescentes) o la luz del día. Debido a que la gente está acostumbrada a la apariencia de color de los objetos bajo estas fuentes comunes de iluminación, a menudo se describe la apariencia de color bajo estas fuentes como “natural”. Las propiedades de reproducción de color se definen como el efecto de una fuente de luz sobre la apariencia del color de los objetos en comparación con su apariencia de color bajo una fuente de referencia [17]. Éstas propiedades son especificadas con el índice de reproducción cromática (IRC), el cual es una medida cuantitativa de la capacidad de una fuente de luz para reproducir los colores de objetos en comparación con una fuente de referencia con la misma temperatura de color, si la fuente de luz tiene una temperatura de color menor a 5000 K se usa como fuente de referencia un cuerpo negro, por otro lado si la temperatura es mayor a 5000 K se usa como referencia la luz del día. Para calcular el IRC se usan 8 muestras estándar de color establecidas por el CIE, para cada una de éstas se evalúa el cambio de color que existe al iluminar la muestra con la fuente de luz analizada y con la fuente de referencia. Para determinar este cambio de color se calcula la coordenada en el sistema CIE 1964 de la muestra “n” iluminada tanto con la fuente de referencia como la fuente analizada, posteriormente se calcula la distancia euclidiana (ΔE_n) entre el par de coordenadas. Usando la distancia euclidiana se calcula el índice de reproducción cromática especial, es decir, el índice de reproducción cromática para la muestra n, (ver ecuación 2.17)

$$R_n = 100 - 4,6\Delta E_n \quad (2.17)$$

Finalmente se hace un promedio de los 8 índices de reproducción cromática especial, este resultado es el índice de reproducción cromática que se usa para evaluar las fuentes de luz. Los valores del IRC van de 0 a 100, siendo 100 el valor que indica la máxima reproducción de color posible [18]. Un valor de IRC mayor de 70 es tentativamente considerado aceptable para su uso en diversas áreas

(escuelas, oficinas, etc.), mientras que las fuentes con IRC de 90 o más grande son apropiadas para aplicaciones que requieren una evaluación más precisa de los colores (hospitales, zonas de inspección, etc.) [19].

2.8. Método de Síntesis Melt-Quenching

Las muestras de cerámico dopado con Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} se prepararon usando la técnica melt-quenching [20]. El cerámico fue obtenido a partir de TeO , BaF_2 , NaF , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , todos ellos en forma de polvo. Los reactivos se vaciaron en un mortero, la mezcla se metió durante 1 hora 20 minutos en un horno que estaba a una temperatura de 1100°C , a la cual todos los reactivos se fundieron. Posteriormente la mezcla líquida se vació sobre un pedazo de metal para su enfriamiento y solidificación. Para obtener los polvos, las muestras se introdujeron en un molino de bolas, el proceso de molienda duro 30 minutos. Las muestras fueron sintetizadas en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) de León, Guanajuato, están en proceso de patente.

Se sintetizaron 7 muestras de cerámico dopado con Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} , en cada muestra se fue variando la concentración de los iones dopantes, para cada ion se eligieron tres valores de concentración:

Tm^{3+} : 0.01 %mol, 0.025 %mol, 0.05 %mol
 Er^{3+} : 0.05 %mol, 0.1 %mol, 0.5 %mol
 Yb^{3+} : 16 %mol, 18 %mol, 20 %mol

Los valores de concentración se eligieron con base en los resultados de investigaciones anteriores, en la tabla 2.1 se presentan las 7 muestras con las concentraciones de Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} . Cabe mencionar que en esta tesis se recomendara la concentración óptima para obtener mejores respuestas luminiscentes.

Tabla 2.1: Muestras de cerámico dopado con diferentes concentraciones de $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Muestra	Er^{3+} (%mol)	Tm^{3+} (%mol)	Yb^{3+} (%mol)
1	0.05	0.025	20
2	0.1	0.025	20
3	0.5	0.025	20
4	0.1	0.025	16
5	0.1	0.025	18
6	0.1	0.01	20
7	0.1	0.05	20

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Diseño de Experimentos

En esta sección se realizará un análisis estadístico de la intensidad de emisión, el IRC (Índice de Reproducción Cromática) y la coordenada de color con el fin de generar modelos matemáticos que permitan describir el comportamiento de estas propiedades en función de la concentración de los iones dopantes y la potencia de excitación. Posteriormente usando un algoritmo genético se realizará una optimización de la intensidad de emisión y del IRC, a partir de estos resultados se hará una propuesta para sintetizar un cerámico, el cual se espera que tenga una mayor intensidad de emisión e índice de reproducción cromática que los obtenidos experimentalmente.

3.1.1. Intensidad de Emisión

En la figura 3.1 se muestran los espectros de emisión de las 7 muestras excitadas a baja (200 mW) y alta (800 mW) potencia, los espectros se midieron utilizando un espectrofluorómetro (poner marca y modelo) y un láser de 980 nm (poner marca y modelo). Se observa que hay aumento de la intensidad de emisión con el incremento en la potencia de excitación, ya que al haber más luz hay una mayor probabilidad de absorción. Por otro lado, se nota que la forma del espectro de emisión y la posición de las bandas de emisión no cambian con la variación de concentración y potencia de excitación.

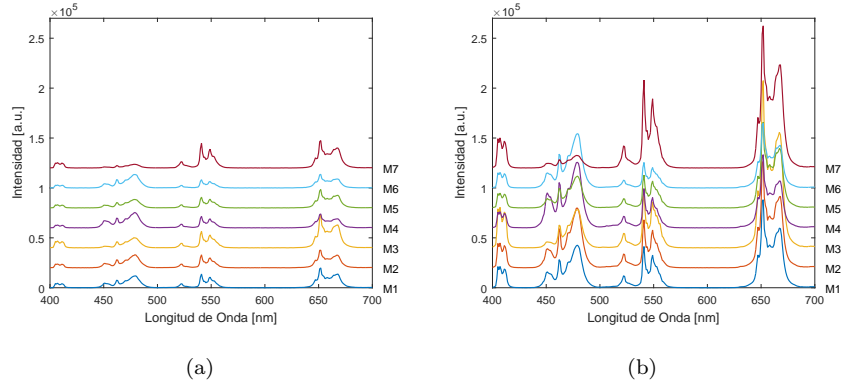


Figura 3.1: Espectros de emisión (a) Baja potencia (b) Alta potencia

La intensidad de emisión de las muestras se calculó tanto en baja como en alta potencia, para esto se integró el respectivo espectro de emisión, ya que la intensidad luminiscente es proporcional al área bajo la curva del espectro [21]. Los 14 valores obtenidos se normalizaron con la intensidad máxima, la cual se obtuvo al excitar con alta potencia la muestra 6, los resultados se muestran en la tabla 3.1.

En la figura 3.2 se asocian las bandas de emisión con el ion y la transición electrónica que las originan [22]. En 650 nm dos bandas se sobreponen, una asociada al Er^{3+} (transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) y la otra al Tm^{3+} (transición ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$). No hay banda de emisión asociada al Yb^{3+} ya que éste emite radiación infrarroja y el análisis se realizó en la región visible del espectro.

Usando el software *MATLAB* se generó un polinomio para ajustar los resultados de la intensidad de emisión, la validez del polinomio se evaluó mediante la prueba de hipótesis. Para evaluar el polinomio se plantearon dos hipótesis:

- H_{nula} : No hay relación entre la respuesta (intensidad de emisión) y las variables propuestas (concentración de iones dopantes y potencia de excitación).
- H_{alterna} : Al menos una de las variables tiene relación con la respuesta.

Tabla 3.1: Intensidad de emisión de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Muestra	Er^{3+} (%mol)	Tm^{3+} (%mol)	Yb^{3+} (%mol)	Potencia (mW)	Intensidad (%)
1	0.05	0.025	20	100	14.518
2	0.1	0.025	20	100	14.634
3	0.5	0.025	20	100	19.699
4	0.1	0.025	16	100	17.985
5	0.1	0.025	18	100	17.377
6	0.1	0.01	20	100	22.427
7	0.1	0.05	20	100	17.003
1	0.05	0.025	20	800	59.409
2	0.1	0.025	20	800	58.709
3	0.5	0.025	20	800	87.368
4	0.1	0.025	16	800	68.474
5	0.1	0.025	18	800	84.654
6	0.1	0.01	20	800	100
7	0.1	0.05	20	800	75.291

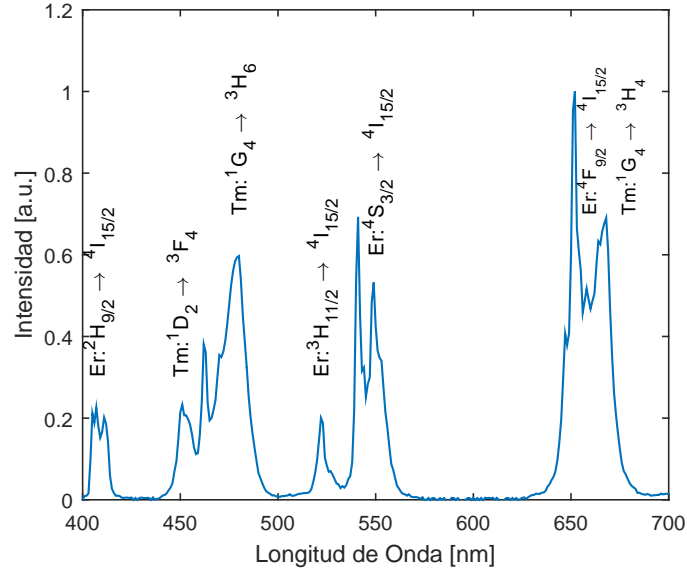


Figura 3.2: Caracterización de las bandas de emisión de cerámico dopado con $Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$.

Además, se analizó la significación de los términos que conforman el polinomio, para esto se plantearon dos hipótesis:

- H_{nula} : El término (concentración de iones dopantes o potencia de excitación) no es significativo para el modelo.
- $H_{alterna}$: El término es significativo para el modelo.

Para la elección de la hipótesis se realizó un análisis ANOVA con el software *MATLAB*, considerando un nivel de significancia del 5 %.

El polinomio generado para la intensidad de emisión fue:

$$I_e \sim 38,868Er - 3210Tm + 58,609potencia + 47223Tm^2 \quad (3.1)$$

En la tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos del análisis ANOVA para el polinomio de la intensidad de emisión. Como el p valor del polinomio (0.0001) está por debajo del nivel de significancia (0.05), se considera que la hipótesis alterna es válida. Por otro lado, el valor del coeficiente de determinación ajustado ($R_{ajustado}^2=0.93$) nos indica que la mayoría de los

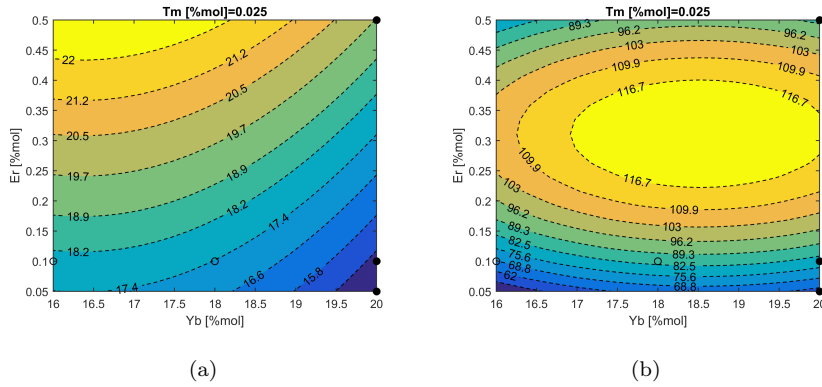


Figura 3.3: Curvas de contorno de la intensidad de emisión de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ en función de la concentración de iones dopantes. (a) Baja potencia (b) Alta potencia. En esta figura se analiza el efecto de la concentración de Er^{3+} en la intensidad.

resultados experimentales caen dentro de la superficie de respuesta generada al graficar el polinomio. En cuanto a los términos del polinomio, según el p valor, los términos asociados al Yb^{3+} no son significativos por lo cual se descartaron del polinomio. El término más importante es el de la potencia de excitación, ya que mientras más potencia, se incrementa la probabilidad de absorción y por lo tanto la probabilidad de emisión de luz. Las figuras 3.3 y 3.4 muestran la vista en dos dimensiones de la superficie de respuesta.

Cuando se aumenta la concentración de Er^{3+} la intensidad de emisión incrementa, esta tendencia se sigue sin importar la potencia de excitación (ver figura 3.3), esto se debe a que el Er^{3+} puede absorber la radiación de 980 nm, entonces al incrementar el número de iones se aumenta la eficiencia de absorción [5]. Esta afirmación sólo es válida dentro del rango de concentraciones y potencias estudiados, ver tabla 3.1.

De acuerdo a la ecuación 3.1, el Tulio disminuye la intensidad de forma lineal (ver figura 3.4), lo cual quiere decir que puede existir una transferencia de energía del Erbio a algún estado excitado del Tulio que no emite radiativamente. El fenómeno se debe a que a partir de un cierto valor de concentración la distancia promedio entre los iones disminuye lo suficiente para favorecer el proceso de

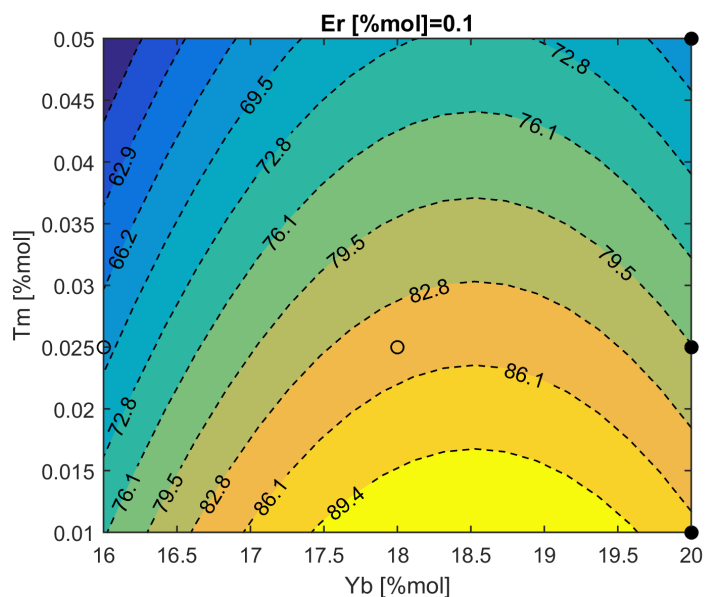


Figura 3.4: Curva de contorno de la intensidad de emisión de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ en función de la concentración de iones dopantes. En esta figura se analiza el efecto de la concentración de Tm^{3+} en la intensidad.

Tabla 3.2: Resultados del análisis ANOVA para los términos del polinomio de la intensidad de emisión.

Término del polinomio	p-valor
Er	0.045
Tm	0.019
Yb	0.183
<i>potencia</i>	3.6×10^{-6}
Tm^2	0.014
Yb^2	0.175

transferencia de energía [5]. El término cuadrático del Tulio nos dice que existen transferencias de energía de los iones Tulio que están en estados excitados, esto se discutirá en el siguiente capítulo mediante las ecuaciones de razón.

3.1.2. Índice de Reproducción Cromática (IRC)

El índice de reproducción cromática (IRC) se calculó usando el código de *MATLAB* programado por Matthew Aldrich [23], el cual retoma el procedimiento establecido por la CIE [17], como fuente de iluminación de referencia se usó la luz del sol. El IRC se calculó para las 7 muestras, iluminadas tanto en baja como en alta potencia, los resultados se muestran en la tabla 3.3. De la tabla 3.3 se nota que la muestra con el IRC más alto es la 7 excitada con baja potencia, mientras que la muestra 3 excitada con baja potencia es la que tuvo el IRC más bajo. Los valores altos de IRC se obtienen minimizando la desviación entre las formas de la distribución espectral de potencia de la fuente analizada y la fuente de referencia, mientras que un valor bajo de IRC es atribuido a pérdidas espectrales de la fuente analizada en comparación con la fuente de referencia [24].

La distribución espectral de potencia (SPD por sus siglas en inglés) de la referencia se muestra en la figura 3.5, el espectro es continuo de 400 a 750 nm, en comparación a los espectros de las 7 muestras sintetizadas (ver figura 3.1), las cuales constan de 5 bandas de emisión, esta pérdida espectral explica por qué en general, el IRC obtenido experimentalmente es bajo. Además, de la figura 3.5, se observa que las zonas alrededor de 450 y 550 nm (correspondientes a las zonas de la emisión azul y verde respectivamente) son las más intensas, mientras que la zona alrededor de 650 nm (zona de la emisión roja) tiene una intensidad menor, al contrario de la emisión de las muestras de cerámico, para las cuales, en general, la emisión roja es la más intensa. En la tabla 3.4 se muestran los valores de intensidad para las bandas en la región azul, verde y rojo de las muestras 3 y 7 excitadas a baja potencia. En la muestra 7, la emisión azul es la más intensa, seguida de la emisión roja y finalmente la emisión verde, esta tendencia es más parecida al SPD de la referencia. En contraste, para la muestra 3, la emisión roja es la más intensa, le sigue la emisión verde y por

Tabla 3.3: Índice de reproducción cromática de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Muestra	Er^{3+} (%mol)	Tm^{3+} (%mol)	Yb^{3+} (%mol)	Potencia (mW)	IRC
1	0.05	0.025	20	100	65.072
2	0.1	0.025	20	100	63.959
3	0.5	0.025	20	100	45.22
4	0.1	0.025	16	100	65.957
5	0.1	0.025	18	100	67.122
6	0.1	0.01	20	100	58.697
7	0.1	0.05	20	100	68.71
1	0.05	0.025	20	800	51.231
2	0.1	0.025	20	800	53.304
3	0.5	0.025	20	800	45.724
4	0.1	0.025	16	800	61.962
5	0.1	0.025	18	800	59.815
6	0.1	0.01	20	800	46.631
7	0.1	0.05	20	800	64.537

Tabla 3.4: Intensidad normalizada de bandas de emisión de las muestras 3 y 7 excitadas a baja potencia.

Muestra	Intensidad banda 475nm	Intensidad banda 550nm	Intensidad banda 650nm
3	2.538	6.439	10.355
7	6.9	3.3	5.34

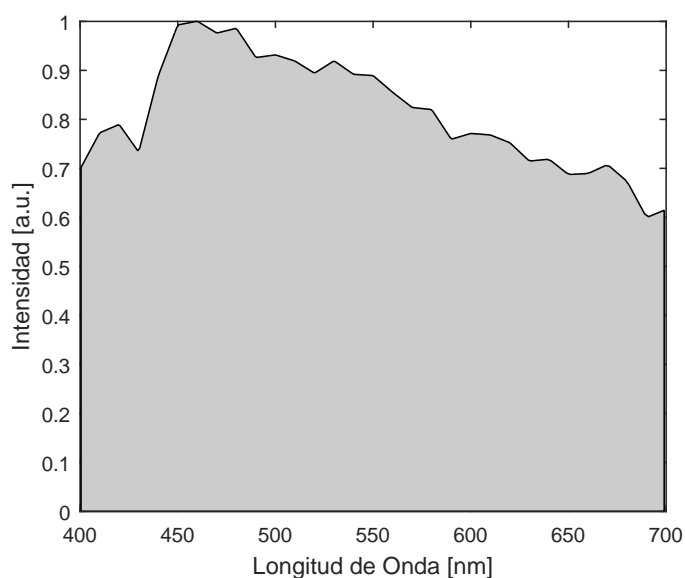


Figura 3.5: Distribución espectral de potencia (SPD) de la luz del sol.

último la emisión azul, la cual es una tendencia contraria a la del SPD de la referencia. Esta es la razón por la que la muestra 7 excitada a baja potencia es la que tiene el IRC más alto, mientras que la muestra 3 tiene el IRC más bajo.

Se generó un polinomio para ajustar los resultados del índice de reproducción cromática, la validez del polinomio y de los términos que lo conforman se evaluó mediante la prueba de hipótesis. El polinomio generado para el índice de reproducción cromática es:

Tabla 3.5: Resultados del análisis ANOVA para el polinomio del índice de reproducción cromática.

p-valor	0.002
R^2_{ajustado}	0.982

$$IRC \sim 27,982Er * potencia + 213Tm * potencia - 1,601Yb * potencia \quad (3.2)$$

Los miembros del polinomio son los productos de dos variables, esto implica que hay una interacción entre las variables, es decir, la diferencia en la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma para todos los niveles de los otros factores [11].

En las tablas 3.5 y 3.6 se muestran los resultados del análisis ANOVA. De acuerdo con los p valores de la tabla 3.6 el término más significativo es $Er * potencia$, esto se debe a que el índice de reproducción cromática es más sensible en algunas regiones espectrales que en otras, es decir, las diferencias entre los espectros de la fuente analizada y la referencia son más significativas en esas zonas del espectro, siendo la región alrededor de 550 nm la de máxima sensibilidad [24]. Cabe mencionar que el IRC está ajustado a la biología del ser humano, la máxima percepción del color del ser humano es 550 nm (verde), esto se debe a los miles de años que el ser humano tuvo que buscar frutos para subsistir. De la figura 3.2 se nota que la emisión en la región de 550 nm está asociada al Er^{3+} , por esta razón $Er * potencia$ es el término más significativo. El signo positivo de los términos $Er * potencia$ y $Tm * potencia$ se debe a que al aumentar la concentración de Er aumenta la intensidad de la emisión roja y verde, mientras que al aumentar la concentración de Tm se aumenta la intensidad de la emisión azul. Por otro lado, el término $Yb * potencia$ tiene signo negativo debido a que al aumentar la concentración de Yb la intensidad de la emisión verde y azul disminuyen, provocando pérdidas espectrales, lo que conlleva a la reducción en el índice de reproducción cromática.

Tabla 3.6: Resultados del análisis ANOVA para los términos del polinomio del índice de reproducción cromática.

Término del polinomio	p-valor
Er*potencia	0.007
Tm*potencia	0.030
Yb*potencia	0.031

3.1.3. Optimización

Usando el algoritmo genético del software *MATLAB* se encontró el valor máximo del modelo de intensidad de emisión, posteriormente, el modelo del IRC se evaluó con los valores de concentración de Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} y *potencia* con los cuales se obtuvo el máximo de intensidad. Este procedimiento se repitió, pero ahora encontrando el máximo IRC y luego evaluando en el modelo de intensidad de emisión los valores de concentración de Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} y *potencia* con los cuales se obtuvo el máximo IRC. En las tablas 3.7 y 3.8 se muestran los resultados de la optimización y su comparación con los máximos obtenidos de forma experimental.

En la tabla 3.7 se observa que la intensidad de emisión se incrementó en un 19% en comparación con la intensidad máxima obtenida experimentalmente, la cual corresponde a la muestra 6, los valores de IRC son similares tanto para la muestra teórica como para la experimental. La muestra teórica requiere menos concentración de Yb^{3+} , lo que implica que su síntesis sería menos costosa que la de la muestra experimental (muestra 6).

En la tabla 3.8 se nota que el IRC se incrementó en 5 unidades en comparación con el máximo obtenido experimentalmente, correspondiente a la muestra 7. La disminución en la intensidad de emisión se atribuye a que la muestra experimental se está excitando a baja potencia, pero de las tablas 3.1 y 3.3 se observa que si se excita la muestra 7 con alta potencia el IRC es 64.537 y la intensidad es de 75.291, los cuales siguen siendo valores menores a los obtenidos en la optimización. En este caso la concentración de Er^{3+} empleada

Tabla 3.7: Comparación del máximo valor teórico de intensidad de emisión con el máximo valor de intensidad obtenido experimentalmente.

	Er ³⁺ (%mol)	Tm ³⁺ (%mol)	Yb ³⁺ (%mol)	Potencia	I _e máxima	IRC
Teórico	0.5	0.01	16	alta	119.46	45.25
Experimental	0.1	0.01	20	alta	100	46.63

Tabla 3.8: Comparación del máximo valor teórico del IRC con el máximo valor del IRC obtenido experimentalmente.

	Er ³⁺ (%mol)	Tm ³⁺ (%mol)	Yb ³⁺ (%mol)	Potencia	IRC _{máximo}	I _e
Teórico	0.2	0.05	16	alta	73.55	85.05
Experimental	0.1	0.05	20	baja	68.71	17.003

en el material teórico es mayor que en la muestra experimental.

Analizando los valores de las tablas 3.7 y 3.8 se decidió que la muestra teórica óptima es la que tiene concentraciones 0.2%mol Er³⁺ /0.05%mol Tm³⁺/16%mol Yb³⁺ excitada a alta potencia, ya que tiene el IRC más alto (73.55), este valor está por arriba del mínimo requerido para iluminación de interiores [25]. Según los resultados estadísticos no es posible optimizar simultáneamente la intensidad y el IRC, sin embargo, se decidió perder intensidad luminiscente (con respecto al máximo obtenido experimentalmente) y ganar reproducibilidad de color.

3.1.4. Coordenada de Color

Para determinar la coordenada de color, en primer lugar se deben calcular los valores de triestímulo del sistema CIE 1931 usando las siguientes formulas:

$$X = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda)\hat{x}(\lambda)d\lambda \quad (3.3)$$

$$Y = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda)\hat{y}(\lambda)d\lambda \quad (3.4)$$

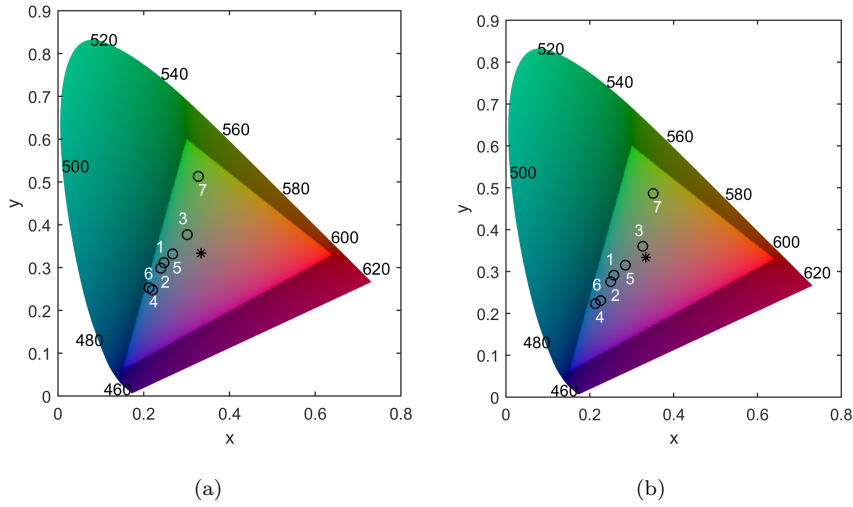


Figura 3.6: Diagrama de cromaticidad CIE 1931 en el que se muestran las coordenadas de color de cerámicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ excitado con (a) Baja potencia (b) Alta potencia. Los números indican la correspondiente muestra

$$Z = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda)\hat{z}(\lambda)d\lambda \quad (3.5)$$

Posteriormente se calculan las coordenadas de color:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.6)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (3.7)$$

La coordenada de color se determinó para las 7 muestras tanto en baja como en alta potencia, los puntos de cromaticidad se muestran en la figura 3.6. En la figura se observa que el color de emisión de los cerámicos va del azul al verde, pasando cerca del punto del blanco perfecto, el cual está representado con un asterisco en el diagrama, no hay muestra cuya emisión tienda al color rojo. Cuando se aumenta la potencia de excitación, el color de emisión de todas las muestras se desplaza hacia la región azul. Además, en alta potencia la muestra 3 ($0.05\% \text{molEr}^{3+}/0.025\% \text{molTm}^{3+}/20\% \text{molYb}^{3+}$) está cerca del punto del blanco perfecto.

Para visualizar de forma más clara el efecto de la concentración de Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} en el color de la luz emitida, se calculó la coordenada de color

Tabla 3.9: Resultados del análisis ANOVA para el polinomio de la coordenada

r.

	p-valor	R^2_{ajustado}
Polinomio	2.97×10^{-5}	0.901
Er	0.002	
Tm	2.2×10^{-5}	
Er ²	0.006	
Potencia	6.2×10^{-8}	

Tabla 3.10: Resultados del análisis ANOVA para el polinomio de la coordenada

g.

	p-valor	R^2_{ajustado}
Polinomio	7.9×10^{-8}	0.974
Er	1.5×10^{-7}	
Tm	0.0004	
Yb	0.002	
Potencia	6.2×10^{-8}	

en el sistema RGB [26], posteriormente se generó un polinomio de ajuste para cada una de las tres coordenadas de este sistema. Los polinomios y el análisis estadístico de éstos se presentan a continuación:

$$r \sim 2,5601Er - 5,9054Tm - 3,772Er^2 \quad (3.8)$$

$$g \sim 0,13325Er + 0,63874Tm - 0,0038379Yb - 0,041714potencia \quad (3.9)$$

$$b \sim -2,6755Er + 5,3042Tm + 3,7554Er^2 \quad (3.10)$$

De la tabla 3.9 se nota que la concentración de Tm^{3+} es la más significativo en la emisión de luz roja, seguido de la concentración de Er^{3+} . Tanto el Er^{3+} como el Tm^{3+} emiten luz roja, pero el efecto del Tm^{3+} en la emisión de este

Tabla 3.11: Resultados del análisis ANOVA para el polinomio de la coordenada b.

	p-valor	R^2_{ajustado}
Polinomio	2.1×10^{-7}	0.951
Er	0.0001	
Tm	2.2×10^{-6}	
Er ²	0.0008	

color es negativo, es decir, conforme se aumenta la concentración de Tm^{3+} la emisión del color rojo disminuye (ver ecuación 3.8), esto puede ser indicativo de procesos de transferencia de energía, los cuales se analizarán en el siguiente capítulo.

En la tabla 3.10 se observa que el Er^{3+} y la potencia son los factores más importantes en la emisión de la luz verde. Se nota en la ecuación 3.9 que conforme se aumenta la concentración de Er^{3+} la emisión del verde aumenta [27], por otro lado, al incrementar la potencia de excitación la emisión del verde disminuye, haciendo que el color tienda a la zona del azul (ver figura 3.6).

Finalmente, en la tabla 3.11 se muestra que la concentración de Tm^{3+} es el factor más importante en la emisión del color azul, cuando se aumenta la concentración de Tm^{3+} la emisión de este color aumenta, lo que concuerda con trabajos previos [27].

Analizando simultáneamente las ecuaciones 3.8, 3.9 y 3.10 dejando las concentraciones de 2 iones fijas y variando la concentración del tercero, se nota que al haber más Er^{3+} , el color de la emisión del material tiende al verde amarillento. Esto se debe a que la emisión verde y roja aumentan, mientras que la emisión del azul disminuye, tal como se reporta en la investigación de Xiaorui [28]. Al aumentar la concentración de Tm^{3+} la emisión del color rojo disminuye, mientras que la emisión del azul y el verde aumentan, por eso el

color de la luz emitida tiende al azul verdoso. Al incrementar la concentración de Yb^{3+} la emisión verde disminuye, mientras que las intensidades de las emisiones roja y azul se mantienen constantes, por lo tanto la emisión tiende al morado.

Finalmente, si se fijan las concentraciones de los iones y se aumenta la potencia, el color de la emisión tiende al azul.

3.2. Ecuaciones de Razón Estacionarias

En la sección anterior estudiamos el comportamiento luminiscente de los cerámicos dopados con Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} por medio de métodos estadísticos, los cuales nos ayudaron a establecer ecuaciones algebraicas que permiten predecir la intensidad luminiscente, así como el color de emisión. Sin embargo, estos modelos estadísticos no nos permiten el estudio de la física del proceso de emisión. Las ecuaciones de razón son la herramienta estándar para el estudio de la dinámica luminiscente responsable de la emisión de luz, además, la solución de las ecuaciones de razón nos permite predecir propiedades luminiscentes del material. En esta sección se solucionarán las ecuaciones de razón estacionarias de los cerámicos dopados con Yb^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+} , y determinaremos los procesos físicos responsables de la intensidad luminiscente.

3.2.1. Dinámica Luminiscente

La dinámica luminiscente se propuso a partir de los procesos involucrados en la emisión de materiales dopados con Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} reportados en trabajos previos [27–32]. Estos procesos se muestran en la figura 3.7. Las flechas rectas indican procesos de transferencia de energía, las flechas negras onduladas indican relajaciones no radiativas y las flechas onduladas de colores indican relajaciones radiativas. Los mecanismos probables para las emisiones del Er^{3+} son explicados a continuación: los iones en el estado base $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2}$ absorben la energía de excitación de 980 nm, entonces ellos pasan al estado excitado $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$, posteriormente los iones de Yb^{3+} pasan al estado base transfiriendo su energía a los iones de Er^{3+} que están en el nivel $^4\text{I}_{15/2}$, lo

que provoca que estos se exciten a $\text{Er}^{3+}:\text{}^4\text{I}_{11/2}$, este estado también se puede poblar por la absorción de estado base del Er^{3+} . Hay un segundo proceso de transferencia de energía hacia los iones en $\text{Er}^{3+}:\text{}^4\text{I}_{11/2}$ promoviéndolos a $\text{Er}^{3+}:\text{}^4\text{S}_{3/2}$. Finalmente estos iones se relajan radiativamente al estado base emitiendo fotones de 541 nm (luz verde). Se puede dar el caso en el que los iones no se relajan al estado base, sino que son excitados a $\text{Er}^{3+}:\text{}^2\text{H}_{9/2}$ mediante la transferencia de energía proveniente de los iones de Yb^{3+} , y finalmente los iones en $\text{Er}^{3+}:\text{}^2\text{H}_{9/2}$ se pueden relajar radiativamente emitiendo fotones de 407 nm (luz azul). Por otro lado, los iones en el estado $\text{Er}^{3+}:\text{}^4\text{I}_{11/2}$ se pueden relajar no radiativamente al estado $\text{Er}^{3+}:\text{}^4\text{I}_{13/2}$, luego, mediante una transferencia de energía proveniente de los iones de Yb^{3+} , los iones se excitan al estado $\text{Er}^{3+}:\text{}^4\text{F}_{9/2}$, por último estos iones se relajarán radiativamente al estado base emitiendo fotones de 650 nm (luz roja).

Los mecanismos probables para las emisiones del Tm^{3+} son explicados a continuación: los iones en el estado base $\text{Yb}^{3+}:\text{}^2\text{F}_{7/2}$ absorben la energía de excitación de 980 nm, entonces ellos pasan a $\text{Yb}^{3+}:\text{}^2\text{F}_{5/2}$, posteriormente los iones de Yb^{3+} pasan al estado base transfiriendo su energía a los iones de Tm^{3+} que están en $^3\text{H}_6$ lo que provoca que éstos pasen al nivel $\text{Tm}^{3+}:\text{}^3\text{H}_5$, estos iones se relajan no radiativamente al estado $\text{Tm}^{3+}:\text{}^3\text{F}_4$. Posteriormente hay dos procesos de excitación consecutivos, primero a $\text{Tm}^{3+}:\text{}^3\text{H}_4$ y luego a $\text{Tm}^{3+}:\text{}^1\text{G}_4$, ambos promovidos por la transferencia de energía de los iones de Yb^{3+} . Del nivel $\text{Tm}^{3+}:\text{}^1\text{G}_4$ se pueden dar 2 procesos de relajación radiativa, uno hacia el estado base, en el cual se emiten fotones de 479 nm (emisión azul). La otra relajación radiativa se da hacia $\text{Tm}^{3+}:\text{}^3\text{F}_4$, en este proceso se emiten fotones de 650 nm (emisión roja). También hay la probabilidad de que los iones en el estado $\text{Tm}^{3+}:\text{}^1\text{G}_4$ sean excitados a $\text{Tm}^{3+}:\text{}^1\text{D}_2$ mediante la transferencia de energía de los iones de Yb^{3+} . Finalmente, estos iones se relajan al estado $\text{Tm}^{3+}:\text{}^3\text{F}_4$ emitiendo fotones de 450 nm (emisión azul).

Se realizó un análisis estadístico de cada una de las bandas de emisión para saber qué factores eran los más significativos en cada una de las emisiones, los resultados se muestran en la tabla 3.12. Ya que en 650 nm hay una sobre

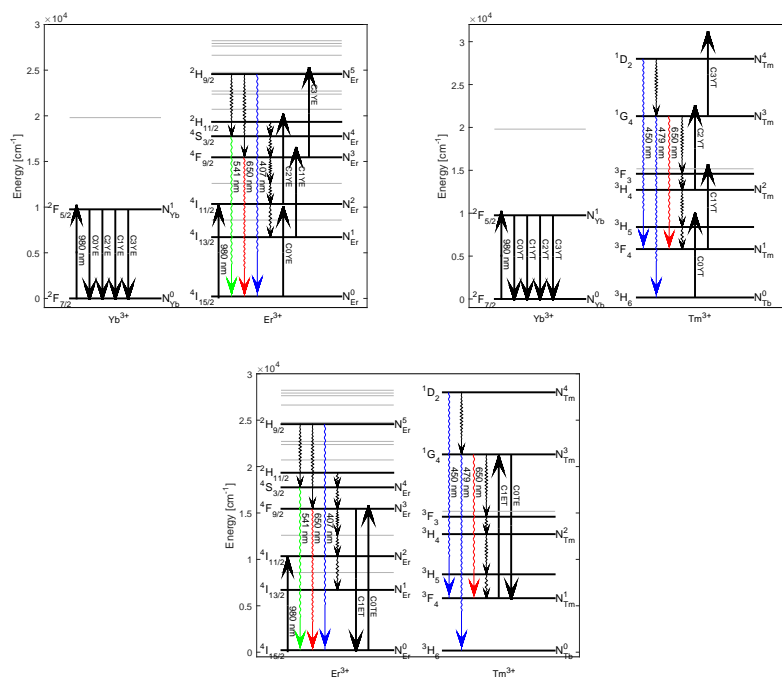


Figura 3.7: Diagramas de niveles de energía en los que se muestran los procesos luminiscentes en cerámico dopado con Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} (a) interacción Yb^{3+} - Er^{3+} , (b) interacción Yb^{3+} - Tm^{3+} , (c) interacción Er^{3+} - Tm^{3+} .

Tabla 3.12: Resultados del análisis ANOVA para las bandas de emisión de ceramicos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Banda de emisión	Posición de banda (nm)	Dependencia
N_{Er}^5	407	-Tm,+potencia
N_{Tm}^4	450	+Tm*potencia
N_{Tm}^3	479	+potencia,+Er*potencia
N_{Er}^4	541	potencia,Er*potencia
$N_{\text{Er}}^3, N_{\text{Tm}}^3$	650	-Tm,+potencia

posición de dos bandas ($N_{\text{Er}}^3, N_{\text{Tm}}^3$) se puso especial atención en esta zona, se nota que hay una dependencia negativa con la concentración de Tm^{3+} y una dependencia positiva con la potencia, a partir de los resultados estadísticos se propuso que la dependencia negativa podría indicar que al aumentar la concentración de este ion se favorece la transferencia de energía $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$, además de propiciar la transferencia de energía del $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, estos procesos no se mencionan en las referencias consultadas. El proceso de transferencia $\text{Tm}^3 \rightarrow \text{Er}^3$ se explica a continuación: Los iones en $\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4$ pasan al estado $\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_4$ transmitiendo su energía a los iones en $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{15/2}$ los cuales son excitados a $\text{Er}^{3+}:^4\text{F}_{9/2}$, donde hay la probabilidad de emisión radiativa y no radiativa.

La transferencia $\text{Tm}^3 \rightarrow \text{Tm}^3$ se propuso de la siguiente manera: Los iones en $\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4$ pasan al estado $\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_4$ transmitiendo su energía a iones de Tm^{3+} , los cuales se relajan al estado base mediante emisión no radiativa.

3.2.2. Ecuaciones de Razón Macroscópicas

Para describir la dinámica luminiscente se usa un sistema de ecuaciones de razón que describen la densidad de población (N_n) de los n estados electrónicos participantes. Además se emplean constantes de razón para controlar la evolución dinámica de estas poblaciones, las constantes incluyen tasas de absorción de bombeo, tasas de relajación radiativas y no radiativas asociadas a cada posible ruta de decaimiento de los iones, tasas de transferencia de energía

entre iones, etc.

Los estados electrónicos involucrados en nuestro sistema son:

- Estado base del Erblio ${}^4I_{15/2}$, en nuestra notación es N_{Er}^0 .
- Estado excitado del Erblio ${}^4I_{13/2}$, en nuestra notación es N_{Er}^1 .
- Estado excitado del Erblio ${}^4I_{11/2}$, en nuestra notación es N_{Er}^2 .
- Estado excitado del Erblio ${}^4F_{9/2}$, en nuestra notación es N_{Er}^3 . Responsable de la emisión roja.
- Estados excitados del Erblio ${}^4S_{3/2}$ y ${}^2H_{11/2}$, en nuestra notación es N_{Er}^4 . Responsable de la emisión verde.
- Estado excitado del Erblio ${}^2H_{9/2}$, en nuestra notación es N_{Er}^5 . Responsable de la emisión azul.
- Estado base del Tulio 3H_6 , en nuestra notación es N_{Tm}^0 .
- Estado excitado del Tulio 3F_4 , en nuestra notación es N_{Tm}^1 .
- Estado excitado del Tulio 3H_4 , en nuestra notación es N_{Tm}^2 .
- Estado excitado del Tulio 1G_4 , en nuestra notación es N_{Tm}^3 . Responsable de la emisión roja y azul.
- Estado excitado del Tulio 1D_2 , en nuestra notación es N_{Tm}^4 . Responsable de la emisión azul.
- Estado base del Iterbio ${}^2F_{7/2}$, en nuestra notación es N_{Yb}^0 .
- Estado excitado del Iterbio ${}^2F_{5/2}$, en nuestra notación es N_{Yb}^1 .

La tasa de iones que pasan del estado base a un estado excitado (tasa de absorción [s^{-1}]) [8], es:

$$R_{Er}^{02} = \frac{\lambda_p}{hc\pi w_p^2} P \sigma_{Er}^{02} \quad (3.11)$$

$$R_{Yb}^{01} = \frac{\lambda_p}{hc\pi w_p^2} P \sigma_{Yb}^{01} \quad (3.12)$$

donde λ_p es la longitud de onda de excitación, w_p es el área iluminada por el haz de luz, hc es la constante de Planck por la velocidad de la luz en el vacío, P es la potencia de bombeo y σ_{Er}^{02} , σ_{Yb}^{01} es la sección transversal de absorción, es decir, número fotones absorbidos entre fotones incidentes.

Las tasas no radiativas se calculan con la ecuación 3.13

$$W_{ion}^{fi} = A \exp(B \Delta \sum E_{fi}) \quad (3.13)$$

W^{if} [s^{-1}] representa la emisión multifonónica (calor) o pérdida de energía del cerámico [5]. f, i son los niveles energéticos final e inicial (ver figura 3.7), mientras que A [s^{-1}] y B [cm] son constantes experimentales que dependen del material huésped. Por último ΔE_{nf} [cm^{-1}] es la diferencia energética entre el nivel final y el nivel inicial. Cabe mencionar que $\sum E_{fi}$ es la sumatoria de las diferencias energéticas entre el nivel inicial y los niveles intermedios que hay entre los niveles i y f [22]. Las tasas no radiativas consideradas son:

- $W_{Er}^{54} = A \exp(B \Delta E_{54})$, relajación $N_{Er}^5 \rightarrow N_{Er}^4$.
- $W_{Er}^{53} = A \exp(B \Delta E_{53})$, relajación $N_{Er}^5 \rightarrow N_{Er}^3$.
- $W_{Er}^{43} = A \exp(B \Delta E_{43})$, relajación $N_{Er}^4 \rightarrow N_{Er}^3$.
- $W_{Er}^{21} = A \exp(B \Delta E_{21})$, relajación $N_{Er}^2 \rightarrow N_{Er}^1$.
- $W_{Tm}^{43} = A \exp(B \Delta E_{43})$, relajación $N_{Tm}^4 \rightarrow N_{Tm}^3$.
- $W_{Tm}^{32} = A \exp(B \Delta E_{32})$, relajación $N_{Tm}^3 \rightarrow N_{Tm}^2$.
- $W_{Tm}^{21} = A \exp(B \Delta E_{21})$, relajación $N_{Tm}^2 \rightarrow N_{Tm}^1$.

Las tasas radiativas se asocian a la emisión de fotones (luz). Las tasas consideradas en nuestro sistema se presentan a continuación:

- A_{Er}^{30} , transición $N_{Er}^3 \rightarrow N_{Er}^0$, la cual es responsable de la emisión roja de 650 nm.
- A_{Er}^{40} , transición $N_{Er}^4 \rightarrow N_{Er}^0$, la cual es responsable de la emisión verde de 541 nm.
- A_{Er}^{50} , transición $N_{Er}^5 \rightarrow N_{Er}^0$, la cual es responsable de la emisión azul de 407 nm.
- A_{Tm}^{31} , transición $N_{Tm}^3 \rightarrow N_{Tm}^1$, la cual es responsable de la emisión roja de 650 nm.
- A_{Tm}^{41} , transición $N_{Tm}^4 \rightarrow N_{Tm}^1$, la cual es responsable de la emisión azul de 450 nm.
- A_{Tm}^{30} , transición $N_{Tm}^3 \rightarrow N_{Tm}^0$, la cual es responsable de la emisión azul de 479 nm.

Por último, las tasas de transferencia de energía están representadas por C_{ion_1, ion_2}^{nivel} , donde ion_1 representa el ion que transfiere la energía y ion_2 es el ion que recibe la energía, $nivel$ es el estado energético del ion_2 que recibe la energía.

Las tasas de transferencia de energía usadas en nuestro sistema son:

- C_{YE}^3 , transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Er}^3$.
- C_{YE}^2 , transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Er}^2$.
- C_{YE}^1 , transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Er}^1$.
- C_{YE}^0 , transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Er}^0$.
- C_{YT}^3 , transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Tm}^3$.
- C_{YT}^2 , transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Tm}^2$.
- C_{YT}^1 , transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Tm}^1$.
- C_{YT}^0 , transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Tm}^0$.
- C_{ET}^1 , transferencia de energía $N_{Er}^3 \rightarrow N_{Tm}^1$.
- C_{TE}^0 , transferencia de energía $N_{Tm}^3 \rightarrow N_{Er}^0$.

- C_{TT}^1 , transferencia de energía $Tm^3 \rightarrow Tm^3$.

Con todos los parámetros definidos anteriormente se plantean las ecuaciones diferenciales que explican la dinámica luminiscente:

$$\frac{dN_{Er}^1}{dt} = W_{Er}^{21}N_{Er}^2 - C_{YE}^1N_{Yb}^1N_{Er}^1 \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{Er}^2}{dt} = & C_{YE}^0N_{Yb}^1N_{Er}^0 + W_{Er}^{32}N_{Er}^3 - C_{YE}^2N_{Yb}^1N_{Er}^2 \\ & - W_{Er}^{21}N_{Er}^2 + R_{Er}^{02} * N_{Er}^0; \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{Er}^3}{dt} = & C_{YE}^1N_{Yb}^1N_{Er}^1 + W_{Er}^{53}N_{Er}^5 + W_{Er}^{43}N_{Er}^4 \\ - C_{ET}^1N_{Er}^3N_{Tm}^1 - & W_{Er}^{32}N_{Er}^3 - W_{Er}^{30}N_{Er}^3 - C_{YE}^3N_{Yb}^1N_{Er}^3 \\ & + C_{TE}^0N_{Tm}^3N_{Er}^0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\frac{dN_{Er}^4}{dt} = W_{Er}^{54}N_{Er}^5 + C_{YE}^2N_{Yb}^1N_{Er}^2 - A_{Er}^{40}N_{Er}^4 - W_{Er}^{43}N_{Er}^4 \quad (3.17)$$

$$\frac{dN_{Er}^5}{dt} = C_{YE}^3N_{Yb}^1N_{Er}^3 - W_{Er}^{54}N_{Er}^5 - W_{Er}^{53}N_{Er}^5 - A_{Er}^{50}N_{Er}^5 \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{Tm}^1}{dt} = & C_{YT}^0N_{Yb}^1N_{Tm}^0 + A_{Tm}^{41}N_{Tm}^4 + A_{Tm}^{31}N_{Tm}^3 + W_{Tm}^{21}N_{Tm}^2 \\ - C_{YT}^1N_{Yb}^1N_{Tm}^1 - & C_{ET}^1N_{Er}^3N_{Tm}^1 + C_{TE}^0N_{Tm}^3N_{Er}^0 + \\ & C_{TT}^1N_{Tm}^3N_{Tm}^1 \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{Tm}^2}{dt} = & C_{YT}^1N_{Yb}^1N_{Tm}^1 + W_{Tm}^{32}N_{Tm}^3 - C_{YT}^2N_{Yb}^1N_{Tm}^2 \\ & - W_{Tm}^{21}N_{Tm}^2 \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{Tm}^3}{dt} = & W_{Tm}^{43}N_{Tm}^4 + C_{YT}^2N_{Yb}^1N_{Tm}^2 + C_{ET}^1N_{Er}^3N_{Tm}^1 \\ - A_{Tm}^{31}N_{Tm}^3 - & A_{Tm}^{30}N_{Tm}^3 - W_{Tm}^{32}N_{Tm}^3 - C_{YT}^3N_{Yb}^1N_{Tm}^3 \\ & - C_{TE}^0N_{Tm}^3N_{Er}^0 - C_{TT}^1N_{Tm}^3N_{Tm}^1 \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\frac{dN_{Tm}^4}{dt} = C_{YT}^3 N_{Yb}^1 N_{Tm}^3 - A_{Tm}^{41} N_{Tm}^4 - W_{Tm}^{43} N_{Tm}^4 \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{Yb}^1}{dt} = & -C_{YT}^0 N_{Yb}^1 N_{Tm}^0 - C_{YT}^1 N_{Yb}^1 N_{Tm}^1 - C_{YT}^2 N_{Yb}^1 N_{Tm}^2 \\ & -C_{YT}^3 N_{Yb}^1 N_{Tm}^3 - C_{YE}^0 N_{Yb}^1 N_{Er}^0 - C_{YE}^1 N_{Yb}^1 N_{Er}^1 \\ & -C_{YE}^2 N_{Yb}^1 N_{Er}^2 - C_{YE}^3 N_{Yb}^1 N_{Er}^3 + R_{Yb}^{01} * N_{Yb}^0; \end{aligned} \quad (3.23)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales tiene que cumplir la ley de conservación de población:

$$N_{Er}^5 + N_{Er}^4 + N_{Er}^3 + N_{Er}^2 + N_{Er}^1 + N_{Er}^0 = N_{Er} \quad (3.24)$$

$$N_{Tm}^4 + N_{Tm}^3 + N_{Tm}^2 + N_{Tm}^1 + N_{Tm}^0 = N_{Tm} \quad (3.25)$$

$$N_{Yb}^1 + N_{Yb}^0 = N_{Yb} \quad (3.26)$$

Es decir, la suma de las poblaciones de los estados excitados y base debe ser igual a la concentración nominal N_{Er} , N_{Tm} y N_{Yb} . La concentración nominal es igual a la concentración de iones con el cual se dopó el cerámico. Para bajas potencias, el número de iones que pasan al estado excitado es menor que el 0.000001 % del número iones nominal, por lo tanto, se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$N_{Er}^0 \approx N_{Er} \quad (3.27)$$

$$N_{Tm}^0 \approx N_{Tm} \quad (3.28)$$

$$N_{Yb}^0 \approx N_{Yb} \quad (3.29)$$

3.2.3. Solución del Sistema

Para solucionar las ecuaciones diferenciales se considera al sistema en estado estacionario, es decir, no hay cambio de la densidad de población en función del tiempo. Esta situación se da cuando la tasa de alimentación al estado de

mayor energía iguala la tasa de decaimiento al estado de menor energía y así la intensidad emitida permanece constante con el tiempo [5], este fenómeno se observa en los espectros de emisión. Al considerar el estado estacionario, el sistema dinámico se convierte en algebraico. Con este enfoque se halla la densidad de población de los niveles que emiten luz, la cual es proporcional a la intensidad de la banda de emisión asociada a dicho nivel, esta relación se presenta en la siguiente ecuación:

$$A_{ion}^{if} N_{ion}^i = k \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda = k I_i \quad (3.30)$$

donde A_{ion}^{if} es la tasa radiativa del nivel i , N_{ion}^i es la densidad de población del nivel i , k es el factor de conversión entre intensidad luminiscente y la densidad de población, la cual tiene unidades de iones por centímetro cúbico. $I(\lambda)$ es el espectro de emisión, λ_1 y λ_2 son los límites de la banda de emisión e I_i es la intensidad de la banda de emisión asociada al nivel i .

El factor experimental que se determina es la intensidad de la banda de emisión, hay que recordar que se tienen 5 bandas, 7 muestras de cerámico y que se está trabajando con 2 niveles de potencia, es decir, hay $5 \times 7 \times 2 = 70$ resultados experimentales a los cuales debe ajustar nuestra simulación. Este ajuste se hace encontrando el valor de las 21 incógnitas (transferencias de energía, tasas radiativas y no radiativas, tasas de absorción de bombeo). El sistema estático queda resuelto cuando la intensidad luminiscente es proporcional a la tasa de emisión por su densidad de población:

$$error = \sum_{\text{Concentraciones, Bandas, Potencias}}^7 \sum^5 \sum^2 \frac{(k I_{ion}^{nivel} - A_{ion}^{if} N_{ion}^i)^2}{(k I_{ion}^{nivel})^2} \quad (3.31)$$

De este modo, la solución se encuentra cuando el error es cero, es decir, la intensidad teórica es igual a la simulada. Usando un algoritmo genético de *Matlab*, se minimizó la ecuación 3.31, en la tabla 3.13 se muestran los parámetros que ajustan los 70 resultados experimentales y con los cuales se obtuvo el mínimo error.

Tabla 3.13: Parámetros de ajuste de ecuaciones de razón macroscópicas en estado estacionario. N_A es el numero de Avogadro

Tasas de absorción de bombeo	
R_{Yb}	$2,00 \times 10^3 P / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
R_{Er}	$1,07 \times 10^3 P / N_A \text{cm}^3$
Tasas de transferencia de energía $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$	
C_{YE}^0	$177,07 / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
C_{YE}^1	$1,93 \times 10^{-7} / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
C_{YE}^2	$0,076 / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
C_{YE}^3	$1,29 / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Tasas de transferencia de energía $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$	
C_{YT}^0	$1,64 \times 10^3 / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
C_{YT}^1	$0,042 / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
C_{YT}^2	$0,014 / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
C_{YT}^3	$0,97 / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Tasas de transferencia de energía $Er^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$	
C_{ET}^1	$23,84 / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Tasas de transferencia de energía $Tm^{3+} \rightarrow Er^{3+}$	
C_{TE}^0	$9,66 \times 10^5 / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Tasas de transferencia de energía $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$	
C_{TT}^1	$1,00 \times 10^{-10} / N_A \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Tasas radiativas Er^{3+}	
A_{Er}^{50}	$1,28 \times 10^3 \text{s}^{-1}$
A_{Er}^{40}	$841,26 \text{s}^{-1}$
A_{Er}^{30}	$1,25 \times 10^3 \text{s}^{-1}$
Tasas radiativas Tm^{3+}	
A_{Tm}^{31}	$1,17 \times 10^3 \text{s}^{-1}$
A_{Tm}^{30}	$1,38 \times 10^3 \text{s}^{-1}$
A_{Tm}^{41}	$1,62 \times 10^3 \text{s}^{-1}$
Constantes ley de gap de energía	
B	$5,41 \times 10^9 \text{s}^{-1}$
A	$0,971 \text{s}^{-1}$

La tasa de absorción de bombeo del Yb^{3+} es más grande que la del Er^{3+} , esto concuerda con lo reportado en la literatura [33] y esto se debe a que la sección eficaz de absorción del Yb^{3+} a 980 nm es más grande que la del Er^{3+} .

En la tabla 3.13 se muestran los parámetros A y B, al sustituirlos en la ecuación 3.13 y calcular todas las tasas no radiativas los valores obtenidos son pequeños, es decir, la probabilidad de relajación no radiativa es baja. Una de las razones que justifica este hecho es que mientras más grande es la diferencia de energía entre los niveles involucrados en la relajación no radiativa, más grande es el número de fonones necesarios para superar este gap, disminuyendo así la probabilidad de desexcitación por emisión multifonónica [5], los ΔE del sistema estudiado son del orden de 10^3 , con estos valores las tasas no radiativas son pequeñas.

En los espectros de emisión se observan tres bandas de emisión principales, en general la más intensa es la roja (asociada a los niveles N_{Er}^3 y N_{Tm}^3), le sigue la banda azul del Tm^{3+} (asociada al nivel N_{Tm}^3), luego la banda verde (asociada al nivel N_{Er}^4). Esto concuerda con las tasas radiativas calculadas para cada una de estas bandas (ver tabla 3.13), ya que la intensidad de emisión en cualquier tiempo es proporcional a la densidad de población y a la tasa radiativa [5].

Analizando las tasas de transferencia de energía se nota que las más importantes son: $C_{YE}^0=177,07/Nacm^3s^{-1}$ (transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Er}^0$), $C_{YT}^0=1,64 \times 10^3/Nacm^3s^{-1}$ (transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Tm}^0$) y $C_{TE}^0=9,66 \times 10^5/Nacm^3s^{-1}$ (transferencia de energía $N_{Tm}^3 \rightarrow N_{Er}^0$). De acuerdo a la teoría de Miyakawa-Dexter [29], la tasa de transferencia de energía es proporcional a $\frac{1}{R^6}$, donde R es la distancia entre el ion donador y el aceptor, de acuerdo a esto, la distancia $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ es más pequeña que la distancia entre $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, es por esta razón que la emisión azul del Tm^{3+} es la segunda en intensidad, ya que la mayor parte de la energía que dona el Yb^{3+} la recibe el Tm^{3+} . Al comparar las tasas radiativas A_{Er}^{30} y A_{Tm}^{31} (ambas asociadas a la emisión roja) se nota que el Er^{3+} es el que contribuye más a esta emisión. Finalmente, de la tabla 3.13 se ve que la tasa de transferencia de energía más baja es $C_{YE}^1=1,93 \times 10^{-7}/Nacm^3s^{-1}$, Na es el número de Avogadro. Esto podría

indicar que en lugar de que los iones del nivel N_{Er}^1 pasen al estado N_{Er}^3 mediante transferencia de energía proveniente del Yb^{3+} , estos estén siendo excitados mediante otro mecanismo, por ejemplo a través del proceso de excitación de estado excitado.

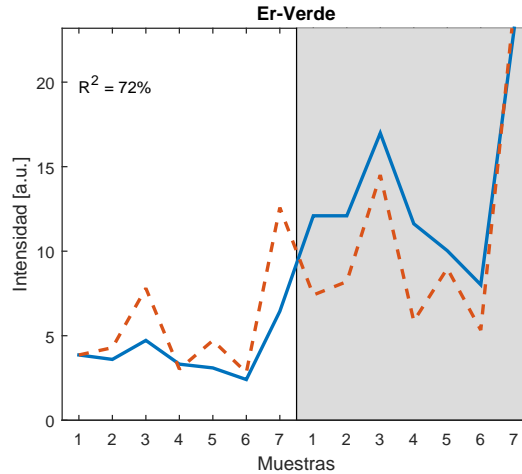


Figura 3.8: Resultados de la simulación de la banda verde del Erbio, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta.

En la figura 3.8 se muestra la comparación de los datos experimentales y los simulados de la emisión verde asociada a los niveles Erbio $^4S_{3/2}$ y $^2H_{11/2}$, en nuestra notación la integral del espectro es proporcional a $A_{Er}^{40} N_{Er}^4$. El porcentaje de ajuste es del 72%. En la figura 3.9 se muestra la comparación de los datos experimentales y los simulados de la emisión azul atribuida al estado Erbio $^2H_{9/2}$, en nuestra notación la integral del espectro es proporcional a $A_{Er}^{50} N_{Er}^5$. El porcentaje de ajuste es del 75%.

En las figuras 3.10 y 3.11 se muestra la comparación de los datos experimentales y los simulados de las emisiones azules del Tulio correspondientes a los niveles Tulio 1G_4 y Tulio 1D_2 respectivamente, para todas las muestras (ver tabla 3.1, pág.25). Las dos bandas se superponen en el espectro de emisión, para realizar el cálculo de la intensidad de cada banda se hizo una deconvolución de picos alrededor de 425 a 500 nm. En ambos casos el grado de ajuste está por

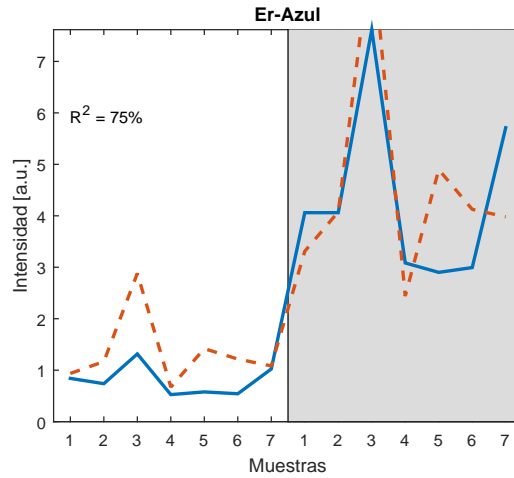


Figura 3.9: Resultados de la simulación de la banda azul del Erbio, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta.

debajo del 70 %.

Finalmente, en la figura 3.12 se muestra la comparación de los datos experimentales y los simulados de la emisión roja asociada a los niveles Tulio 1G_4 y Erbio $^4F_{9/2}$ para todas las muestras. Las dos bandas se superponen en el espectro de emisión. El porcentaje de ajuste del 50 %. La banda roja es de las más importantes en la emisión visible.

Los resultados de la simulación para las bandas verde y azul del Er^{3+} son los mejores, en comparación con los resultados para las emisiones del Tm^{3+} y la emisión roja, esto se atribuye a que en el Tm^{3+} hay 2 relajaciones radiativas que parten del mismo nivel energético (Tulio 1G_4) complicando el cálculo de cuanta densidad de población de ese nivel se está relajando para emitir luz roja y cuanta se relaja para emitir luz azul, lo cual afecta directamente el resultado de la simulación de la emisión roja. Aunado a esto, de los datos experimentales no se sabe cuanta emisión del rojo se asocia al Er^{3+} y cuanta al Tm^{3+} debido a la superposición de bandas en 650 nm. En cambio, las emisiones del Er^{3+} parten de niveles distintos por lo tanto su simulación es más fácil.

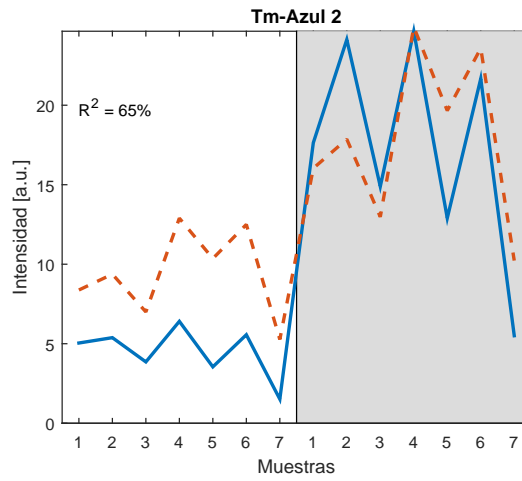


Figura 3.10: Resultados de la simulación de la banda azul primaria del Tulio, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta potencia.

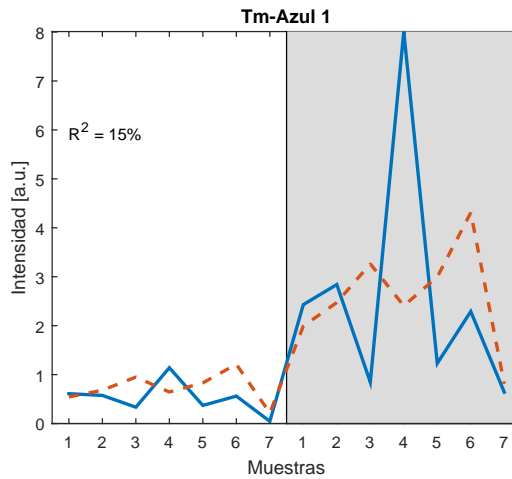


Figura 3.11: Resultados de la simulación de la banda azul secundaria del Tulio, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta potencia.

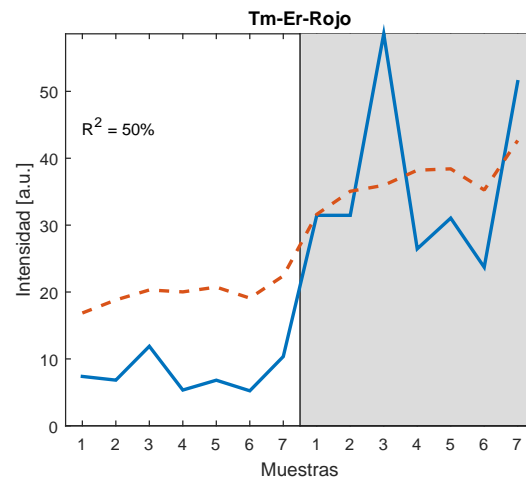


Figura 3.12: Resultados de la simulación de la banda roja, las líneas discontinuas rojas corresponden a los datos simulados y las líneas continuas azules corresponden a los datos experimentales. El área blanca corresponde a los resultados obtenidos para baja potencia y la gris a alta potencia

Capítulo 4

Conclusiones

- Según la estadística, el Tm^{3+} tiene el mayor impacto en la intensidad de emisión.
- Según el análisis estadístico, la interacción entre los factores Er^{3+} y potencia es la más importante en el IRC.
- Teóricamente no es posible maximizar la intensidad de emisión y el índice de reproducción cromática al mismo tiempo, ya que según las ecuaciones x y y , para incrementar el IRC se tiene que aumentar la concentración de Tm^{3+} , pero al hacerlo se disminuye la intensidad de emisión ya que ésta depende de forma negativa de la concentración de Tm^{3+} .
- El Tm^{3+} es el que tiene la mayor influencia en el color de la emisión del material, ya que es el factor más significativo tanto en la coordenada azul (b) como en la coordenada verde (g) del sistema RGB. El Yb^{3+} es el ion menos importante ya que su emisión está en la región del infrarrojo, por lo cual no contribuye al color, aunque como se observa en el análisis estadístico de la coordenada g, tiene el efecto de substraer color. Analizando los polinomios de las coordenadas RGB se observa que es posible sintonizar la coordenada de color variando la potencia de excitación.
- La dinámica luminiscente reportada en la literatura no describe adecuadamente los resultados experimentales, ya que en este trabajo se

recopilaron propuestas de dinámica de 6 investigaciones previas y los resultados no fueron satisfactorios, de aquí la importancia de realizar análisis cuantitativos para corroborar fenómenos propuestos.

- La tasa de transferencia de energía C_{YE}^0 (transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Er}^0$) es un orden de magnitud más baja en comparación con la tasa de transferencia C_{YT}^0 (transferencia de energía $N_{Yb}^1 \rightarrow N_{Tm}^0$), esto indica que la última interacción se favorece, lo cual explica por qué la banda azul es más intensa que la banda verde en la mayoría de los espectros de emisión.
- Los resultados de la simulación de las bandas azules del Tm^3 y de la banda roja no son satisfactorios ya que el ajuste a los datos experimentales es bajo, esto se puede deber a que en el código programado para solucionar el sistema no se pudo resolver el problema de la superposición de bandas ni el hecho de que dos emisiones radiativas parten del mismo nivel energético o hace falta proponer mas proceso que forman parte de la dinámica luminiscente.
- Los dos procesos propuestos (transferencia de energía $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ y transferencia de energía $Tm^{3+} \rightarrow Er^{3+}$) en esta tesis mejoraron los resultados. Con lo cual se concluye que en la literatura el proceso dinámico esta incompleto.

Apéndice A

Perspectivas

- Con las predicciones estadísticas comprobar que se optimizó el material, y de no ser así hacer una nueva estimación.
- Comprobar que la relación analítica de la coordenada de color en función de la concentración de Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} y del valor de potencia de excitación predice la respuesta colorimétrica del material
- Mejorar la predicción de las ecuaciones de razón agregando términos de absorción de estado excitado del Tm^{3+} y Er^{3+} .

Bibliografía

- [1] R. Rodríguez and A. Pattinia. Iluminación en unidades de cuidados intensivos neonatales: actualización y recomendaciones. *Arch. Argent. Pediatr.*, 114:361–367, 2016.
- [2] K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, and Y. Shimizu. Development of High-bright and Pure-white LED lamps. *J. Light & Vis. Env.*, 22:2–5, 1998.
- [3] C. Hecht, F. Stadler, P. J. Schmidt, J. S. Gunne, V. Baumann, and W. Schnick. SrAlSi₄N₇:Eu²⁺, A Nitridoalumosilicate Phosphor for Warm White Light (pc) LEDs with Edge-Sharing Tetrahedra. *Chem. Mater.*, 21:7, 2009.
- [4] V. Orera and R. Merino. Ceramics with photonic and optical applications. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 54:1–10, 2015.
- [5] José García, Luisa Bausá, and Daniel Jaque. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solid*. Wiley, England, 2005.
- [6] H. Gong, H. Lin, X. Zhao, E. Pun, and D. Yang. Upconversion color Tunability and white light generation in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped aluminium germanate glasses. *Optical Materials*, 32:554–559, 2010.
- [7] V. Mahalingam, R. Naccache, F. Vetrone, and J.A. Capobianco. Enhancing upconverted white light in Tm³⁺/Yb³⁺/Ho³⁺ doped GdVo₄ nanocrystals via incorporation of Li⁺ ions. *Optics Express*, 20, 2012.

- [8] Daniel R Gamelin and Hans U Gudel. *Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems*, pages 1–56. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [9] M. Kaviani, S. Bastani, M. Ghahari, and P. Kardar. An experimental design approach for hydrothermal synthesis of NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ upconversion microcrystal:UV emission optimization. *Optical Materials*, 49:255–265, 2015.
- [10] C. Zhou, L. Yang, W. Dong, J. Tang, D. Sun, and H. Yan. Bioimaging and toxicity assessments of near-infrared upconversion luminescent NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals. *Biomaterials*, 32:9059–9067, 2011.
- [11] D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. LIMUSAWILEY, México, 2011.
- [12] David E. Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc., Boston, MA, USA, 1st edition, 1989.
- [13] A. Conn, N. Gould, and P. Toint. A globally convergent augmented lagrangian algorithm for optimization with general constraints and simple bounds. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 28(2):545–572, 1991.
- [14] L. Díaz, O. Meza, D. Solis, P. Salas, and E. De la Rosa. Visible upconversion emission and non-radiative direct Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer processes in nanocrystalline ZrO₂:Yb³⁺, Er³⁺. *Optics and Lasers in Engineering*, 46:703–708, 2011.
- [15] W. Wright. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colors. *Transactions of the Optical Society*, 30:141–164, 1928.
- [16] J. Guild. The colorimetric properties of the spectrum. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 230:149–187, 1932.
- [17] T. Azuma, E. Barthés, C. Jerome, and J Kerf. Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources. Technical report, CIE, 1995.

- [18] C. McCamy. Correlated Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates. *Color Research & Application*, 17:142–144, 1992.
- [19] M. Wei, K. Houser, A. David, and M. Krames. Perceptual responses to LED illumination with colour rendering indices of 85 and 97. *Lighting Res. Technol*, 47:810–827, 2015.
- [20] R. Iordanova, M. Mancheva, Y. Dimitriev, D. Klissurski, J. Tyuliev, and B. Kunev. Synthesis of ZrMo₂O₈ polymorphs by a melt quenching method and mechanochemical activation. *Journal of Alloys and Compounds*, 485:104–109, 2009.
- [21] John-Christopher Boyer and Frank C J M van Veggel. Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles. *Nanoscale*, 2(8):1417–1419, 2010.
- [22] G. Dieke and R. Satten. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. *American Journal of Physics*, 38(3), 1970.
- [23] Matthew Aldrich. *Dynamic solid state lighting*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
- [24] L. Yue, D. Zhonghua, G. Ziquan, L. Zhuguang, L. Hai, L. Yijun, and C. Yongge. Study on the correlations between color rendering indices and the spectral power distribution. *Optical Society of America*, 22:1029–1039, 2014.
- [25] T. Chun-Chin. Color Rendering Index Thermal Stability Improvement of Glass-Based Phosphor-Converted White Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting. *International Journal of Photoenergy*, pages 1–6, 2014.
- [26] J. Schanda. *Colorimetry*. Wiley, New Jersey, 2007.
- [27] Z. Duan, J. Zhang, W. Xiang, H. Sun, and L. Hu. Multicolor upconversion Er³⁺ Tm³⁺ Yb³⁺ doped oxyfluoride glass ceramic. *Materials letters*, 61:2200–2203, 2006.

- [28] H. Xiaorui, Z. Shengming, J. Tingting, L. Hui, and T. Hao. White light emission in Tm^{3+} Er^{3+} Yb^{3+} tri-doped Y_2O_3 transparent ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 509:2793–2796, 2011.
- [29] J. Huang, Y. Huang, T. Wu, Y. Huang, and P. Zhang. High efficiency white luminescence in Tm^{3+} Er^{3+} Yb^{3+} tri doped oxyfluoride glass ceramic microsphere pumped by 976 nm laser. *Journal of Luminescence*, 157:215–219, 2014.
- [30] Z. W. Yang, Y. D. Wang, J. Y. Liao, J. Z. Yang, J. B. Qiu, and Z. G. Song. Upconversion Emission Modification and White Light Generation in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , Tm^{3+} Nanocrystals/Opal Photonic Crystal Composites. *IEEE Photonics Journal*, 7:1–9, 2015.
- [31] V. Mahalingam, F. Mangiarini, F. Vetrone, V. Venkatramu, M. Bettinelli, A. Speghini, and J. Capobianco. Bright White Upconversion Emission from $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -Doped $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 112:17745–17749, 2008.
- [32] J. Sun, B. Xue, and H. Du. White upconversion emission in $\text{Li}^{+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}$ phosphors. *Optics Communications*, pages 1–4, 2013.
- [33] S. Bjurshagen, J. Hellström, V. Pasiskevicius, M. Pujol, M. Aguiló, and F. Díaz. Fluorescence dynamics and rate equation analysis in Er^{3+} and Yb^{3+} doped double tungstate. *APPLIED OPTICS*, 45:4715–4725, 2006.