



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

## “VARIACIONES EN EL DECAIMIENTO DE LA FLUORESCENCIA DE SISTEMAS CRISTALINOS CODOPADOS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C A

P R E S E N T A

LIDIA LARA VALDÉS



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ TRINIDAD VEGA DURÁN

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. **Datos del Alumno**  
Lara  
Valdés  
Lida  
(442) 215 97 29  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física
2. **Datos del Tutor**  
Doctor  
José Trinidad  
Vega  
Durán
3. **Datos del Sinodal**  
Doctor  
Víctor Manuel  
Romero  
Rochín
4. **Datos del Sinodal**  
Doctor  
Carlos Ignacio  
Mendoza  
Ruíz
5. **Datos del Sinodal**  
Doctora  
Vicenta  
Sánchez  
Morales
6. **Datos del Sinodal**  
Doctor  
Jorge Alejandro  
Reyes  
Esqueda
7. **Datos del trabajo escrito**  
Variaciones en el decaimiento de la fluorescencia de sistemas cristalinos codopados  
76p.  
2006

*Dedicatoria,*

***Dedicatoria,***

***Esta tesis es con todo mi amor para:***

***mi papá Juan Lara Salgado***

***mi esposo Javier, mis hijos Javier Alberto y Carlos Arturo,***

***mis hermanos Laura, Mónica, Juan Manuel y Carlos Alberto,***

***mi mamá Lidia Valdés Castillo†***

***María Mora Bárcenas.***

*Agradecimientos,*

***Agradezco al Dr. José Trinidad Vega Durán sus enseñanzas, apoyo, dedicación, entusiasmo y disposición para compartir su sabiduría en la realización de este trabajo de tesis. Sin él este trabajo no hubiera sido posible. Para él mi agradecimiento infinito.***

***A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Ciencias, a todos mis profesores gracias por compartir sus conocimientos.***

***Al Dr. Víctor Romero Rochín por su ayuda, apoyo y amistad. A su amabilidad para fungir como asesor de tesis por parte de la UNAM.***

***Gracias a mis sinodales: Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz, Dra. Vicenta Sánchez Morales y Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, por sus comentarios a mi trabajo de tesis.***

***Al Centro de investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Querétaro del Instituto Politécnico Nacional por la gran contribución a mi desarrollo profesional y humano, a todo el personal, compañeros, investigadores y profesores por sus enseñanzas, apoyo y amistad, en especial a la Lic. Dora María Fonseca López.***

## Índice

	<b>Pág.</b>
<b>Resumen</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>ix</b>
<b>I. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>II. Láseres de estado sólido</b>	<b>7</b>
<b>III. Transferencia no radiativa de energía</b>	<b>25</b>
<b>IV. Modelos de transferencia no radiativa de energía</b>	<b>30</b>
<b>V. Metodología</b>	<b>35</b>
<b>VI. Resultados y análisis</b>	<b>42</b>
<b>VII. Conclusiones</b>	<b>63</b>
<b>VIII. Bibliografía</b>	<b>66</b>

## Resumen

Al estudiar la luminiscencia se obtiene información del cambio que existe entre la radiación absorbida y la reemitida por un material fluorescente, lo observado de manera experimental no coincide con la teoría del decaimiento exponencial del ión libre, de tal forma que existen otros procesos involucrados en los sistemas cristalinos fluorescentes codopados –principalmente con elementos de tierras raras-, como los procesos de transferencia de energía no radiativa que son: transferencia directa, migración entre donantes como entre aceptores y transferencia inversa. Los donantes son los iones que absorben la energía externa de un pulso y quedan excitados, los que permanecen en su estado base son los aceptores, que posteriormente reciben la energía de los donantes.

Se estudian las modificaciones en el decaimiento de la fluorescencia debida al cambio de diferentes concentraciones de impurezas, por medio de una simulación matemática con un programa en Matlab llamado Metse, que utiliza el método Monte Carlo.

Se obtuvo que la transferencia directa es el proceso principal entre vecinos cercanos, donde el parámetro principal es la concentración de aceptores. La migración entre donantes facilita la transferencia de energía. Cuando se tiene migración entre aceptores y transferencia inversa el sistema tiende a un equilibrio energético entre donantes y aceptores.

## Lista de Figuras.

- Pág. 5    Figura 1    Clasificación del Fenómeno de luminiscencia según la escala temporal de su duración.
- Pág. 9    Figura 2    Elementos esenciales de un dispositivo láser: medio activo, sistema de bombeo, resonador y rayo láser saliente.
- Pág.11    Figura 3    Inversión de población entre dos niveles energéticos de un material láser, i.e. la mayoría de los átomos se encuentran en un nivel de más energía, condición indispensable para que ocurra la acción láser.
- Pág. 12    Figura 4    Proceso de amplificación de la luz en un láser, la radiación electromagnética es amplificada de manera coherente al pasar a través del medio láser.
- Pág.14    Figura 5    Oscilación láser, la amplificación coherente combinada con retroalimentación produce oscilación. La retroalimentación se obtiene por medio de espejos planos (o ligeramente cóncavos) a cada lado del medio láser, alineados de tal manera que las ondas se puedan reflejar entre ellos.
- Pág. 43    Figura 6    Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con sólo transferencia directa, concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at. y concentración de aceptores al 1% at.
- Pág. 44    Figura 7    Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con sólo transferencia directa, concentración de donantes fija al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at.

- Pág. 46 Figura 8 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa más migración entre donantes, concentración de aceptores fija al 1% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at. Al aumentar la concentración de donantes, la pendiente aumenta hasta alcanzar valores cercanos a 1 que equivale a la transferencia de energía entre primeros vecinos, la migración facilita la transferencia al pasarla de vecinos distantes a vecinos cercanos.
- Pág. 47 Figura 9 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa más migración entre donantes, concentración de donantes fija al 35% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5 y 15 % at. Se nota un desplazamiento vertical al cambiar el número de aceptores.
- Pág. 49 Figura 10 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa y transferencia inversa con tiempos de vida iguales tanto para donantes como aceptores, concentración de aceptores fija al 5% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.
- Pág. 50 Figura 11 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa y transferencia inversa con tiempos de vida iguales tanto para donantes como aceptores, concentración de donantes fija al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.
- Pág. 51 Figura 12 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa más migración entre aceptores, concentración de aceptores fija al 1% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.

- Pág. 52 Figura 13 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa más migración entre aceptores, concentración de donantes fija al 35% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5 y 15 % at. La gráfica es como la mostrada con sólo transferencia directa.
- Pág. 54 Figura 14 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre donantes más transferencia inversa o back transfer, concentración de aceptores al 5% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.
- Pág. 55 Figura 15 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre donantes más transferencia inversa o back transfer, concentración de donantes al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.
- Pág. 56 Figura 16 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre donantes más migración entre aceptores, concentración de aceptores al 1% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at. Si no hay transferencia inversa, la migración entre aceptores no tiene un papel relevante.
- Pág. 57 Figura 17 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre donantes más migración entre aceptores, concentración de aceptores al 35% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5 y 15 % at. Si no hay transferencia inversa, la migración entre aceptores no tiene un papel relevante.

- Pág. 58 Figura 18 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre aceptores más transferencia inversa, concentración de aceptores al 5% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at. El proceso de transferencia inversa es ayudado por la migración entre aceptores haciendo más fuertes los efectos inversos.
- Pág. 59 Figura 19 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más transferencia inversa más migración entre aceptores, concentración de donantes al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at. El proceso de transferencia inversa es ayudado por la migración entre aceptores haciendo más fuertes los efectos inversos. A tiempos largos el sistema tiende a equilibrarse.
- Pág. 61 Figura 20 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con los cuatro procesos: transferencia directa más migración entre donantes más migración entre aceptores más transferencia inversa, concentración de aceptores al 15% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at.
- Pág. 62 Figura 21 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con los cuatro procesos: transferencia directa más migración entre donantes más migración entre aceptores más transferencia inversa, concentración de donantes al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at.

## Lista de Tablas

Pág. 22 Tabla 1 Propiedades físicas del zafiro (óxido de aluminio), como son masa molecular, constantes de la red, dureza, solubilidad y punto de fusión.

## I. Introducción

La transferencia no radiativa de energía que se estudia en este trabajo tiene lugar dentro de uno de los principales descubrimientos del siglo pasado: la acción láser. El medio activo es el componente primordial de un dispositivo láser, donde la transferencia no radiativa de energía puede ocurrir, por lo tanto esta tesis empieza con una descripción de un láser y los procesos involucrados en su funcionamiento poniendo énfasis en los medios activos cristalinos dieléctricos. En la investigación y desarrollo de los láseres, específicamente los de estado sólido, se ha encontrado que uno de los mejores materiales láser son los cristales dopados con algunos otros elementos, en especial de tierras raras, esto es, cierta cantidad o concentración de impurezas son introducidas a la red cristalina del material, de manera que reemplazan al azar algunos átomos de uno de sus componentes. Dado que los iones dopantes son responsables de la emisión de la luz láser, es importante conocer los procesos que les afectan, i.e. los procesos energéticos y las concentraciones, para obtener un resultado deseado. El tener una concentración muy alta de dopantes no siempre genera una potencia mayor de salida del láser.

Existen varios mecanismos mediante los cuales un ión excitado transfiere su energía a otro que se encuentra en su vecindad. Al ión que transfiere la energía se le llama donante y al que la recibe aceptor. La energía puede ser transmitida por radiación, por colisiones y por procesos no radiativos.

En esta interacción de dos sistemas, por un lado se encuentra la población de iones donantes que reciben la energía de una fuente externa que los lleva a un estado excitado y por otro la población de iones aceptores que permanece en estado base

hasta que ciertos elementos de la población de donantes les transfieran la energía de excitación.

Se sabe que cuando incide radiación en algún material, parte de esta energía puede ser absorbida y reemitida como luz de una longitud de onda diferente, a este fenómeno se le conoce como luminiscencia. La teoría dice que la luminiscencia de un ión libre decae exponencialmente [1], pero en la interacción con otros iones vecinos, dentro de una red cristalina, este comportamiento se modifica. Una manera de estudiar la transferencia no radiativa de energía es analizando las modificaciones en el decaimiento de la luminiscencia debido a la interacción de las impurezas introducidas en el material.

Una población de átomos, originalmente en el estado fundamental, es excitada con energía de una fuente externa a niveles de energía superiores. La excitación de esta población de átomos se relaja de diversas formas a niveles inferiores, hasta llegar a su estado base. La relajación o decaimiento puede ocurrir por mecanismos radiativos permitidos, en los que interviene la producción de fotones, o por mecanismos no radiativos.

Se distinguen dos procesos no radiativos: los no radiativos con intervención de fonones o vibraciones de la red cristalina y los no radiativos por interacción del ión con otros iones por medio de un proceso electromagnético resonante entre ellos, i.e. sin radiación y sin transporte de carga. La transferencia no radiativa consiste en el intercambio energético entre iones vecinos, por algún tipo de interacción electromagnética multipolar o por interacción de intercambio por la cercanía o traslape de sus nubes electrónicas.

La emisión de luz de un láser cristalino dieléctrico normalmente inicia con un proceso de fluorescencia que ocurre cuando parte de la energía absorbida es reemitida como luz de una longitud de onda más larga (Ley de Stokes). También se da el caso que la luz reemitida sea de longitud de onda más corta (Anti-Stokes), pero esto es menos común.

La longitud de onda de la luz emitida es característica de las sustancias luminiscentes y no de la radiación incidente. Usualmente, la mayoría de los estudios de los fenómenos de luminiscencia están relacionados con la emisión de luz visible, pero hay otras longitudes de onda que pueden ser emitidas, tales como ultravioleta e infrarroja.

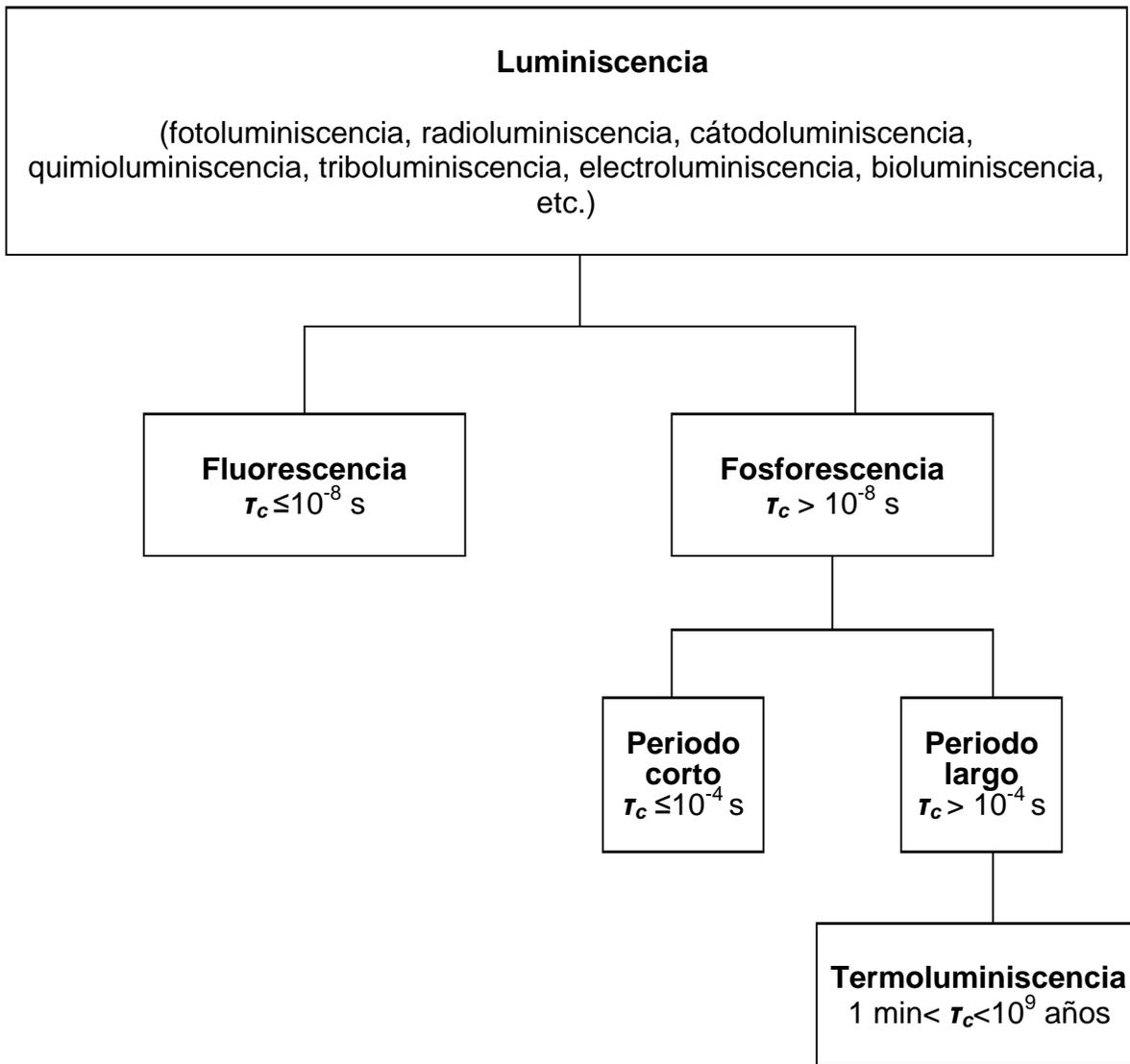
Los diferentes fenómenos de luminiscencia tienen nombres de acuerdo con el tipo de energía usada para excitar la emisión. Así tenemos la fotoluminiscencia excitada por luz visible o ultravioleta, radioluminiscencia excitada por radiación nuclear, (rayos  $\gamma$ , rayos  $\beta$ , rayos  $x$ , etc.), la cátodoluminiscencia excitada por un haz de electrones. Además de la excitación por radiación, la luminiscencia puede ser generada por energía química (quimioluminiscencia), energía mecánica (triboluminiscencia), energía eléctrica (electroluminiscencia), energía bioquímica (bioluminiscencia) y también por ondas sonoras (sonoluminiscencia) y calor (termoluminiscencia).

En la luminiscencia, la emisión de luz ocurre durante un tiempo característico  $\tau_c$  después de la absorción de la radiación, este parámetro permite subclasificar el proceso de luminiscencia. Así, se puede distinguir entre fluorescencia, en la cual  $\tau_c < 10^{-8}$  s y fosforescencia en la cual  $\tau_c > 10^{-8}$  s.

Así, la emisión fluorescente ocurre casi simultáneamente con la absorción de la radiación y se detiene inmediatamente después que la radiación de excitación cesa.

La fosforescencia por otro lado es caracterizada por un retardo entre la absorción de la radiación y el tiempo  $t_{\max}$  para alcanzar toda su intensidad. Además, la fosforescencia continúa por algún tiempo después que la excitación ha sido removida.

De forma clara se observa que, si el tiempo de retardo  $t_c$  es del orden de un segundo, es fácil clasificar la emisión como fosforescencia, sin embargo, para retardos mucho más cortos es difícil distinguir entre fluorescencia y fosforescencia [2]. En la Figura 1 se presenta un diagrama de los diferentes nombres con los que se conoce a la luminiscencia. Desde un punto de vista práctico, una manera clara de distinguir entre fluorescencia y fosforescencia es estudiar los efectos de temperatura sobre el decaimiento de la luminiscencia.



*Figura 1 Clasificación del fenómeno de luminiscencia según la escala temporal de su duración.*

En general, la emisión de luminiscencia es explicada por la transferencia de energía de la radiación a los electrones del material. La emisión de un fotón luminiscente ocurre cuando un electrón excitado regresa a su estado base. Así, para la fluorescencia, el tiempo entre transiciones es muy pequeño (menos de  $10^{-8}$  s) y es un proceso independiente de la temperatura, por otro lado, la fosforescencia depende de la temperatura y de acuerdo a Chen & Kirsh (1981) y Jablonski (1935) [2] esto es debido a la presencia de un nivel metaestable en la región de energía prohibida entre el estado base y el estado excitado. Por lo tanto, un electrón excitado puede quedar atrapado en un nivel metaestable, donde permanecerá hasta que reciba energía suficiente para regresar al estado excitado desde donde podrá realizar una transición normal de regreso al estado base con la subsecuente emisión de luz. Aunque también puede regresar de manera radiativa al estado base desde el nivel metaestable, pero por ser un proceso prohibido, toma mucho tiempo para efectuarse.

## II. Láseres de estado sólido

Los láseres son dispositivos que generan o amplifican radiación coherente en las regiones del espectro electromagnético de frecuencias en el infrarrojo, visible o ultravioleta. Los láseres operan usando un principio general que fue inventado originalmente para frecuencias de microondas, llamado acción máser o máser por sus siglas en inglés (**M**icrowave **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation). Posteriormente, este concepto se extendió a frecuencias ópticas, esto originó amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación o acción *láser* por sus siglas en inglés (**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation).

Desde un punto de vista de ingeniería electrónica, los desarrollos que siguieron la operación del primer láser de rubí en 1960, construido por Theodore Maiman [3], movieron los límites de la electrónica coherente de los rangos de onda de milímetros, por el uso de tubos de microondas y transistores, a los rangos de regiones espectrales de submilímetros, infrarrojos, visible, ultravioleta y los láseres de rayos X blandos. Todas las funciones familiares de la generación, amplificación, modulación, transmisión de información y detección de señales coherentes son ahora posibles a frecuencias un millón de veces mayores o a longitudes de onda un millón de veces más cortas.

De forma genérica, los láseres son dispositivos que generan o amplifican luz, así como los transistores y tubos de vacío generan y amplifican señales electrónicas en frecuencias de audio, radio y microondas.

Los elementos esenciales de un dispositivo láser, como se muestran en la Figura 2, son:

1. Un *medio láser o medio activo* que consiste en una apropiada colección de átomos, moléculas o iones donde ocurre la acción láser. Pueden ser gases, líquidos, en algunos casos sólidos semiconductores o cristales dieléctricos con impurezas activas.
2. Un *sistema de bombeo* para excitar estos átomos (moléculas, etc.) a niveles de energía más altos. El bombeo puede ser por luz, corriente eléctrica, descarga eléctrica, química, otros láseres, etc.
3. Un *sistema resonador* el cual es un sistema óptico con retroalimentación de un haz de luz que le permite pasar a través del medio láser o ir y regresar varias veces a través del medio láser. En el esquema más sencillo, el resonador es un par de espejos que mantienen la luz viajando de un espejo a otro. Sólo uno de los espejos permite que cierta cantidad de luz salga del resonador hacia el exterior.
4. Un *sistema de salida* que puede incluir espejos, polarizadores, moduladores o una combinación de éstos. Por lo general, el espejo de salida deja pasar el 10% de la luz. Los láseres de estado sólido son más eficientes ya que aproximadamente el 30% de la energía electrónica se convierte en luz.

Estos elementos pueden ser de una gran variedad de formas según las características específicas para su aplicación.

Además, se requiere un sistema de enfriamiento ya que los láseres no son muy eficientes, casi el 90% de la energía se queda dentro de la cavidad, convirtiéndose en calor. En algunos modelos mas recientes con bombeo de diodos láser se ha reducido la necesidad de enfriamiento.

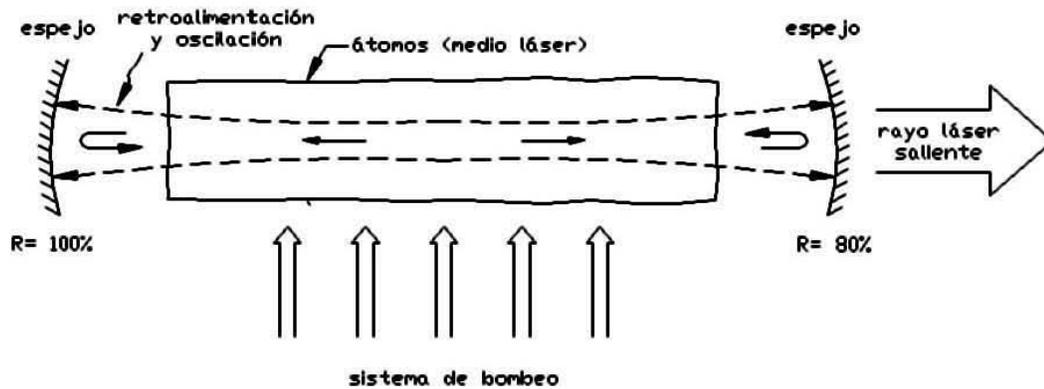


Figura 2 Elementos esenciales de un dispositivo láser: medio activo, sistema de bombeo, resonador y rayo láser saliente.

En la siguiente descripción del funcionamiento de un láser, se hablará de átomos o iones en términos generales para cualquier clase de átomos, moléculas, iones o electrones semiconductores que pueden ser usados como medio láser. Un proceso de bombeo es requerido para excitar estos átomos a niveles cuánticos de mayor energía.

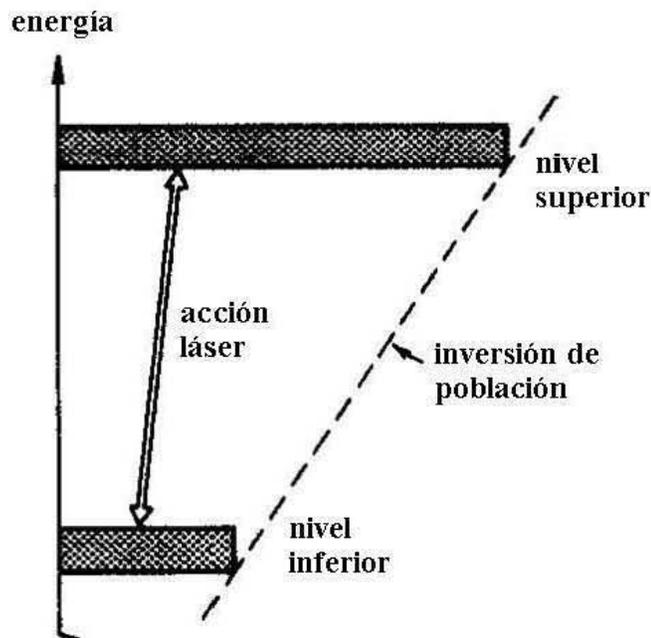
Para entender el funcionamiento del láser se deben tener en cuenta algunos principios de la interacción con la materia como la emisión espontánea o fluorescencia, la emisión estimulada y la inversión de población.

La absorción de un fotón es una de las interacciones átomo-fotón resonante donde el átomo que se encuentra en su estado base o fundamental recibe una energía igual a la diferencia de energía electrónica del nivel inferior y superior. Como resultado de

esta interacción, el átomo “absorbe” al fotón y usa su energía para promover un electrón a un estado excitado. El siguiente proceso de interacción átomo-fotón es la emisión espontánea, donde el átomo ya está excitado y de manera espontánea (por lo general en un tiempo breve, del orden de  $10^{-8}$  seg.) pasa a su estado base emitiendo un fotón con energía igual a la diferencia de energía entre los dos estados electrónicos. El fotón emitido sale con dirección aleatoria.

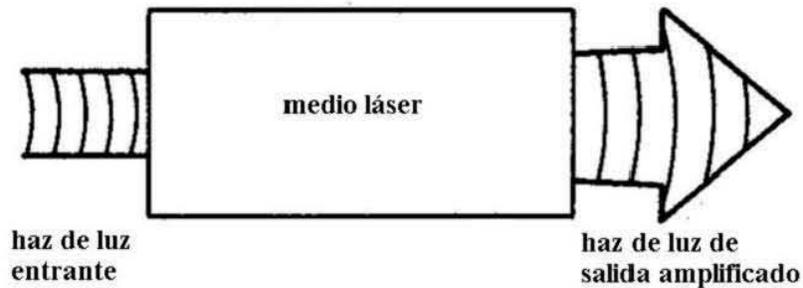
El otro proceso importante de la interacción átomo-fotón, básico para que la acción láser suceda, es el proceso de emisión estimulada. En este caso se tiene la interacción entre un fotón y un átomo, que en un inicio se encuentra en su estado excitado. Como resultado de esta interacción el átomo pasa a su estado base, en el proceso emite un fotón que tiene las mismas características de dirección y de fase que el fotón inicial. Por lo tanto, se dice que la radiación electromagnética resultante es coherente.

Para que la acción láser ocurra, el proceso de bombeo debe producir no sólo átomos excitados, sino una condición de inversión de población en la cual se debe lograr que la mayoría de los átomos estén en niveles energéticos más altos y sólo algunos átomos en los niveles inferiores en el medio láser, como lo ilustra el diagrama de la figura 3.



*Figura 3 Inversión de población entre dos niveles energéticos de un material láser, i.e. la mayoría de los átomos se encuentran en un nivel de más energía, condición indispensable para que ocurra la acción láser.*

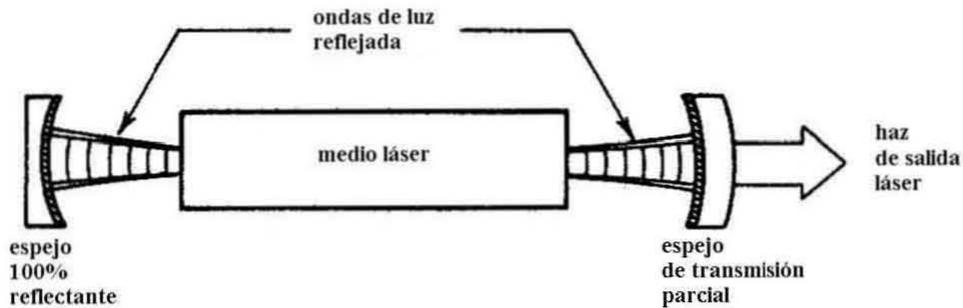
Una vez obtenida la inversión de población, la radiación electromagnética dentro de cierta banda angosta de frecuencias puede ser amplificada de manera coherente si pasa a través del medio láser como ilustra la figura 4. Amplificación coherente significa en este contexto que la señal de salida después de ser amplificada reproducirá a la señal de entrada, excepto por un aumento en amplitud. El proceso de amplificación puede traer consigo algunas pequeñas distorsiones o ruido, pero básicamente, la señal de salida amplificada será una reproducción coherente de la señal óptica de entrada.



*Figura 4*      *Proceso de amplificación de la luz en un láser, la radiación electromagnética es amplificada de manera coherente al pasar a través del medio láser.*

La amplificación coherente combinada con retroalimentación es una fórmula para producir oscilación. La retroalimentación en un oscilador láser es usual que se obtenga por medio de espejos planos (o ligeramente cóncavos) a cada lado del medio láser amplificador, alineados de tal manera que las ondas se puedan reflejar entre estos espejos con una pérdida muy pequeña en cada reflexión. Como se muestra en el diagrama de la figura 5, la alineación de los espejos determina el eje óptico del sistema, uno de éstos deja pasar la luz de manera parcial. Cuando esa oscilación coherente ocurre, se tiene un haz de salida altamente monocromático y direccional a través del espejo parcialmente reflector. Este par de espejos recibe el nombre de resonador óptico, uno de los espejos es casi 100% reflejante, y el otro tiene una reflectancia típica de alrededor del 90%.

Después de que el sistema de bombeo es disparado podemos ver que cualquier fotón que sea emitido en una dirección diferente de la definida por el eje óptico del resonador se perderá, mientras que cualquier fotón emitido a lo largo del eje óptico del oscilador será amplificado por el proceso de emisión estimulada y se generará un enorme flujo de fotones confinados por el resonador óptico, que se propaga a lo largo del eje óptico. Si el resonador óptico no estuviera ahí, después de disparar el sistema de bombeo, los átomos que fueron excitados pasarían a su estado base debido al proceso de emisión espontánea, emitiendo fotones en todas direcciones y perderían la energía recibida por el sistema de bombeo. La presencia del resonador óptico nos permite extraer en forma eficiente la energía que el sistema de bombeo ha depositado en los átomos contenidos en la cavidad amplificadora.



*Figura 5 Oscilación láser, la amplificación coherente combinada con retroalimentación produce oscilación. La retroalimentación se obtiene por medio de espejos planos (o ligeramente cóncavos) a cada lado del medio láser, alineados de tal manera que las ondas se puedan reflejar entre ellos.*

La energía de los fotones de la emisión láser es determinada por los niveles energéticos de los materiales y sus correspondientes transiciones. Cada átomo en la tabla periódica, al igual que cada molécula o ión, tienen sus propios niveles cuánticos de energía y sus propios espectros característicos de líneas de emisión fluorescentes.

Los estados cuánticos para un átomo se especifican con los números cuánticos:  $n$  = número cuántico principal,  $\ell$  = número cuántico orbital,  $m_\ell$  = número cuántico magnético y  $m_s$  = número cuántico de espín [4,5]. Los valores permitidos para  $n$  son 1, 2, 3..., mientras que  $\ell$  puede tener valores entre 0, 1, .. ,  $n - 1$ , el número cuántico

magnético  $m_\ell$  toma valores entre  $-\ell, -\ell + 1$ , hasta,  $\ell - 1, \ell$ , en tanto que el número cuántico de espín solo toma los valores,  $m_s = \pm 1/2$ .

Para determinar el estado de los electrones en los átomos se debe recurrir al principio de exclusión de Pauli, según el cual no puede existir más de un electrón con el mismo conjunto de números cuánticos:  $n, \ell, m_\ell, m_s$ . Los estados identificados con el mismo número cuántico  $n$  se llama capa y subcapa a los estados dentro de una capa identificados por el mismo número cuántico  $\ell$ . Cada subcapa contiene  $2(2\ell + 1)$

estados y cada capa contiene  $\sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell + 1) = 2n^2$  estados. La notación para

identificar el estado de un electrón se especifica por la pareja de números cuánticos  $n$  y  $\ell$ , usando números para especificar a  $n = 1, 2, 3, \dots$  y letras para denominar a  $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$  según el mismo orden como,  $s, p, d, f, g, h, i, \dots$

La configuración de un átomo queda especificada con un coeficiente para la capa, una letra para la subcapa y un superíndice que especifica el número de electrones en la capa y subcapa.

Para designar un término de energía atómica en átomos con muchos electrones, se utiliza por convención letras mayúsculas. Especifica el espín total de los electrones, el momento magnético total y la dirección que guardan ambos momentos totales entre sí. El momento magnético total  $L$  es igual a  $\sum \ell$ , se designa de manera análoga para el momento magnético de un solo electrón como:  $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  ( $S, P, D, F, G, \dots$ ).

La dirección que guardan ambos momentos se especifica mediante el vector suma de los vectores asociados a los momentos  $S$  y  $L$ , definido por el momento angular

total  $J = S + L$ , que tiene componentes en  $z$  dadas por la regla de suma de momentos angulares:  $J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S$ .

La notación incluye un superíndice a la izquierda que especifica la multiplicidad del estado o las diferentes maneras en las que se pueden acoplar  $L$  y  $S$ , que es igual a  $(2S + 1)$ , es decir la posible orientación del espín resultante  $S$ ; una letra que indica el momento magnético  $L$  y un subíndice a la derecha que especifica el acoplamiento entre los momentos angulares o momento angular total  $J$ .

Cuando un átomo tiene muchos electrones, los electrones que forman una cubierta cerrada pueden despreciarse y las diferencias de energía asociadas con transiciones en el átomo pueden ser calculadas considerando sólo los electrones externos a esta cubierta.

Los átomos pueden ser bombeados o excitados a niveles de energía más alta por varios métodos y estos átomos entonces liberan su exceso de energía con transiciones espontáneas a niveles inferiores, emitiendo radiación electromagnética a frecuencias o longitudes de onda características. Esta emisión espontánea o fluorescencia es el mecanismo que produce las líneas espectrales discretas. Si vemos la descarga de una lámpara de algún elemento a través de una rejilla de difracción veremos algunas líneas muy marcadas o muy intensas. Estas longitudes de onda son sólo algunas de las componentes discretas del espectro fluorescente

La relación entre la frecuencia  $\omega_{21}$  emitida por cualquiera de estas transiciones y las energías  $E_2$  y  $E_1$  de los niveles atómicos superior e inferior está dada por la Ley de Planck [6],

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$

Donde  $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$  y la constante de Planck  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  Joules-segundo.

En algunas ocasiones la radiación óptica e infrarroja será identificada por su frecuencia  $\omega$  y algunas otras por su longitud de onda  $\lambda_0$  expresadas en unidades tales como angstroms (Å), nanómetros (nm) o micras ( $\mu\text{m}$ ). Las transiciones cuánticas y las frecuencias de transición asociadas son muy frecuentemente expresadas por su energía de transición, o energía del fotón, medidas en unidades de electrón volts (eV) y su inverso de longitud de onda  $1/\lambda_0$  en unidades de número de onda o  $\text{cm}^{-1}$ .

Una muestra de cristal, también puede ser vidrio, dopado con iones de ciertos elementos, tendrá fluorescencia brillante a ciertas longitudes de onda discretas después de ser estimulada, esta muestra es un material de estado sólido y puede ser considerado como un ensamble de varios sistemas atómicos idénticos. Para el funcionamiento láser se requiere entonces que el equilibrio energético de un material láser cambie. En equilibrio térmico los niveles más bajos de energía están más poblados que los niveles superiores. En un dispositivo láser lo primero que se necesita es el *sistema de bombeo* para excitar los átomos (moléculas, etc.). El bombeo puede ser por luz, corriente eléctrica, descarga eléctrica, química, y aún

otros láseres. La energía de bombeo es una onda electromagnética externa de frecuencia apropiada, los átomos o moléculas absorben esta radiación y pasan a niveles más altos de energía. La radiación de bombeo causa una inversión de población, posteriormente algunos átomos ya excitados son estimulados por la radiación y emiten por emisión estimulada fotones adicionales, en tal caso se dice que el material tiene acción láser. Como resultado, la energía es extraída del sistema atómico y suministrada al campo de radiación, de manera que el material es capaz de amplificar radiación a la frecuencia correspondiente a la diferencia de los niveles de energía involucrados.

Para tener un material láser eficiente es deseable que tenga niveles de energía cercanos entre los cuales los electrones lleven a cabo sus transiciones. En cristales dieléctricos estos niveles son debidos a las impurezas o iones dopantes en la red cristalina que los alberga. Los procesos de bombeo y de láser en realidad involucran un gran número de niveles de energía con complejas maneras de excitación y desexcitación entre todos estos niveles. La operación de un material láser real se describe de manera apropiada con un diagrama de muchos niveles de energía. Los átomos que han emitido su energía ya sea por emisión espontánea o estimulada forman de nuevo una población en su estado base, más los que se encuentran en niveles superiores porque ya fueron excitados ocasionan que las condiciones se repitan para tener emisión láser, y así sucesivamente.

En un dispositivo láser se tienen un par de espejos para reflejar el haz de fotones, los fotones que no caen dentro de los límites del eje óptico de los espejos no se suman al haz final que saldrá por el espejo parcialmente transparente, por lo que se

tiene un haz intenso colimado (no convergente) fuera del resonador óptico. El haz tiene una cromaticidad alta, en algunos casos se dice monocromático aunque esto no es muy exacto ya que se tienen fotones con diferentes frecuencias. El haz es altamente coherente, pues casi todos sus fotones están en fase, ya que fueron producidos por el proceso de emisión estimulada.

En general, cualquier sistema microscópico en el cual los procesos de absorción y emisión puedan ocurrir será llamado centro activo, y el medio macroscópico que éstos forman se llama medio activo. A pesar de las grandes diferencias que existen en la extensa variedad de láseres actuales, se puede lograr una clasificación general de éstos. Si se toma como parámetro el tipo de medio activo se tiene: semiconductor, cristales dieléctricos, vidrios, líquidos colorantes orgánicos, mezclas gaseosas atómicas, plasma caliente rarificado, mezclas gaseosas moleculares, plasma frío altamente ionizado, haz relativista de electrones, etc.

Otra clasificación de los láseres es por el tipo de emisión: los continuos que son de baja potencia como el láser de He-Ne, del orden de 1mW o los pulsados que son de alta potencia, ejemplo el láser Nd-YAG (cristal sintético, granate de aluminio e itrio con neodimio) que entrega una energía del orden de 1 J en 5 ns o una potencia de 200 MW.

Los materiales para láser deben tener líneas de fluorescencia muy marcadas, fuertes bandas de absorción y una razonable eficiencia cuántica (la diferencia entre la energía de los fotones absorbidos y la energía de los fotones emitidos). Estas

características se presentan por lo general en sólidos, cristales y vidrios, a los que se les incorpora cantidades pequeñas de otros elementos en los cuales las transiciones de energía pueden ocurrir entre los niveles electrónicos incompletos interiores. Los elementos de tierras raras son excelentes para dopar estos sólidos.

Las líneas de fluorescencia tan marcadas en los cristales dopados con tierras raras resultan del hecho que los electrones involucrados en transiciones en el visible están apantallados por las capas más externas de su estructura electrónica.

Los materiales láser deben tener bandas de bombeo dentro del espectro de emisión de fuentes de bombeo viables tales como lámparas de destello y arreglos de diodos láser.

Los iones trivalentes de tierras raras como el neodimio  $\text{Nd}^{3+}$ , erbio  $\text{Er}^{3+}$ , holmio  $\text{Ho}^{3+}$ , cerio  $\text{Ce}^{3+}$ , Tulio  $\text{Tm}^{3+}$ , praseodimio  $\text{Pr}^{3+}$ , gadolinio  $\text{Gd}^{3+}$ , europio  $\text{Eu}^{3+}$ , iterbio  $\text{Yb}^{3+}$ , han tenido éxito en la acción láser, al igual que los iones divalentes de tierras raras como samario  $\text{Sm}^{2+}$ , disprosio  $\text{Dy}^{2+}$ , tulio  $\text{Tm}^{2+}$  y los metales de transición cromo  $\text{Cr}^{3+}$ , níquel  $\text{Ni}^{2+}$ , cobalto  $\text{Co}^{2+}$ , titanio  $\text{Ti}^{3+}$ , vanadio  $\text{V}^{2+}$  y el ión actínido  $\text{U}^{3+}$ , introducidos como dopantes en varios materiales.

Los materiales de estado sólido que reciben impurezas pueden ser agrupados en sólidos cristalinos y vidrios. El material debe tener buenas propiedades ópticas, mecánicas y térmicas. Entre las propiedades deseables están la dureza, químicamente inertes, ausencia de variaciones del índice de refracción, y de fácil fabricación.

Varias interacciones entre el material receptor y los dopantes restringen el número de combinaciones de materiales. Se deben tomar en cuenta la valencia y las propiedades espectroscópicas que se desean inducir, el cristal debe tener sitios en la red que puedan aceptar los iones dopantes, que tengan campos de simetría. En general los iones colocados en un cristal deben tener tiempos de vida radiativa largos y sección transversal del orden de  $10^{-20}$  cm<sup>2</sup>.

Los vidrios forman una clase importante de materiales receptores para algunos de los elementos de tierras raras, en particular para el neodimio Nd<sup>3+</sup>. Su ventaja radica en su capacidad para aplicaciones en altas energías. Se han fabricado barras de más de 1 m de largo y sobre 10 cm de diámetro y discos de 90 cm de diámetro. Los iones láser colocados en vidrio generalmente muestran un ancho de línea de la fluorescencia más grande que en cristales.

El primer material láser descubierto fue el zafiro, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es duro, con alta conductividad térmica y los metales de transición se incorporan sustituyendo al Al. Los sitios del Al son muy pequeños para los elementos de tierras raras y no es posible incorporar concentraciones apreciables de estas impurezas dentro del zafiro. Este es un cristal uniaxial negativo de óxido de aluminio puro, su célula unitaria es hexagonal o romboédrica, con las siguientes propiedades físicas.

Tabla 1 Propiedades físicas del zafiro (óxido de aluminio), como son su masa molecular, constantes de la red, dureza, solubilidad y punto de fusión.

Masa molecular	Constantes de la red	Dureza Mohs	Solubilidad en 100 gr de H <sub>2</sub> O A 302K, s[g]	Punto de fusión
101.96 uma	a= 4.759 Å	9 (por definición)	0.000098	2303 K
	c= 12.989			

Algunos de los materiales más útiles para recibir dopantes son los granates sintéticos, así se tienen: granate de itrio y aluminio, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG); granate de galio y gadolinio, Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (GGG) y granate de aluminio, escandio y gadolinio Gd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>A<sub>13</sub>O<sub>12</sub> (GSGG). Éstos son duros, estables, ópticamente isotrópicos y de buena conductividad térmica que permite la operación láser a potencias promedio altas.

En particular, los granates de itrio y aluminio dopados con neodimio (Nd: YAG) han alcanzado una posición dominante entre los materiales láser. A la fecha es el más comercializado con las siguientes propiedades físicas: masa molecular de 593.62 uma, constante de la red  $a = 12.004 \text{ \AA}$  a 290 K e insoluble en agua.

En 1969 se descubrió un cristal derivado del sistema  $Y_2O_3-Al_2O_3$ . El cristal  $YAlO_3$  llamado YAlO o YAP o fase perowskita. Muchas propiedades físicas del YAP tales como dureza y conductividad térmica son similares al YAG. A diferencia del YAG que es cúbico e isotrópico, el YAP es ortorrómbico y anisotrópico. La anisotropía de las propiedades espectrales permite a uno seleccionar orientaciones cristalográficas de una barra láser para optimizar características particulares. Las orientaciones de las barras pueden ser escogidas para altas ganancias o bajos umbrales o para ganancias bajas y almacenamiento de alta energía.

Los fluorados divalentes son cristales isotrópicos relativamente suaves. Cristales de  $CaF_2$  dopados con tierras raras han sido extensamente estudiados. Los fluorados dopados con tierras raras trivalentes requieren compensación de carga. En años recientes, fluorados de itrio y litio  $YLiF_4$ , que es un cristal uniaxial, se dopan con  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Nd^{3+}$ .  $YLiF_4$  es transparente a  $1500 \text{ \AA}$ , por lo tanto las lámparas de flasheo de xenón de alta densidad de corriente, la cual emite muy fuerte en el azul y el cercano ultravioleta pueden ser usadas como fuentes de bombeo sin dañar el material. Por sus propiedades termomecánicas, el Nd: YLF ha ganado un lugar en áreas como crecimiento de cristales y espectroscopía, entre otros.

La acción láser ha sido lograda dopando las cerámicas con neodimio, la ventaja es su alta conductividad térmica y mejor resistencia al choque térmico comparado con el vidrio. Sin embargo los vidrios cerámicos están plagados de pérdidas de difracción altas.

En el rubí,  $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ , los iones de cromo trivalentes juegan un papel importante en el desarrollo del láser. El  $\text{Cr}^{3+}$  fue el ión activo en el primer láser (el de rubí) y ha sido el ión más exitoso usado para aplicaciones láser como dopantes en otros cristales. Los láseres de cromo pueden operar tanto pulsados como de onda continua con una emisión entre  $6900\text{Å}$  y  $12500\text{Å}$ . Esta versatilidad provee la facilidad de estudiar los efectos de la red cristalina sobre las propiedades espectroscópicas de los iones activos y determinar como éstas alteran las características láser del material.

La forma geométrica típica que adopta el rubí usado en un láser es el de unas barras cilíndricas de 1 a 15 mm de radio y algunos centímetros de largo. El rubí consiste químicamente de zafiro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el cual un porcentaje pequeño de  $\text{Al}^{3+}$  ha sido reemplazado por cromo  $\text{Cr}^{3+}$ , sus constantes de red son:  $a = 4.7490 \pm 0.0004 \text{ Å}$  y  $c = 12.962 \pm 0.001 \text{ Å}$ .

### III. Transferencia no radiativa de energía

Si los iones activos de un medio láser de estado sólido se encuentran en bajas concentraciones en la matriz cristalina, se pueden considerar como centros aislados unos de otros. Sin embargo, al aumentar la concentración de los mismos puede darse que dos centros queden cercanos y llegue a darse una interacción entre ellos. Esta interacción puede ser muy débil de modo que ambos centros conservan su independencia pero puede ser suficiente para lograr que la excitación se transfiera de uno a otro. Esta transferencia de la excitación es lo que se conoce como transferencia de energía y puede afectar significativamente las propiedades de luminiscencia del material.

Los procesos de transferencia no radiativa de energía que se estudian en esta tesis ocurren dentro de un cristal dopado con iones, los cuales están colocados al azar en la red cristalina. Se distinguen dos clases de iones: unos que absorben la energía externa de un pulso y quedan excitados, llamados donantes **D** y otros que permanecen en su estado base llamados aceptores **A**.

Para analizar la transferencia de energía se busca estimar el comportamiento microscópico de un número muy grande de iones distribuidos al azar en el material, ya que esto es lo que se observa experimentalmente.

Microscópicamente, el ión donante D absorbe la radiación de bombeo y queda en un estado excitado  $D^*$ , este ión decae al estado D transfiriendo su energía al ión aceptor A que realiza la transición del estado A (en el que se encuentra inicialmente) al estado excitado  $A^*$ . La interacción entre los iones A y D que permite esta transferencia de energía puede ser de tipo electrostático multipolar entre los electrones de cada ión y/o de intercambio (están tan cerca que hay traslape de la nube electrónica)

El proceso de transferencia de energía no radiativa del ión donante al ión aceptor es un proceso de resonancia, i.e., se requiere que la banda de emisión del ión donante se traslape con la banda de absorción del ión aceptor. Si existe una ligera diferencia entre la energía de transición del donante y la energía de transición del aceptor, ésta puede compensarse con la intervención de fonones.

Los efectos más notables en la luminiscencia de los iones activos con el proceso de transferencia de energía son que:

- a) El ión aceptor presenta luminiscencia aún cuando no absorbe la energía de bombeo directamente.
- b) El ión donante presenta un decaimiento no exponencial de la fluorescencia, que en general depende de la concentración de iones aceptores.
- c) Los tiempos de vida de los estados involucrados en la transferencia de energía se ven afectados.

Dentro del fenómeno de la transferencia no radiativa de energía se distinguen cuatro formas de transferencia que dependen del rol que juegan los iones dopantes en la transferencia.

La Transferencia Directa se da cuando los iones donantes después de absorber la radiación externa se excitan y ceden su energía a los iones aceptores que tienen sus niveles energéticos adecuados para recibir esta energía, esto se realiza sin ningún intermediario.

La Transferencia Inversa o Backtransfer en inglés ocurre cuando el ión aceptor transfiere la energía de regreso al ión donante.

La transferencia de energía de un ión donante a otro ión donante también se puede presentar y se conoce como un proceso de Migración. En caso de concentraciones altas de iones donantes, se cree que la energía puede transferirse por varios de ellos antes de ser radiada o transferida al aceptor. Este proceso puede resultar en la transferencia de energía a iones en sitios perturbados que no emiten en la longitud de onda deseada y por lo tanto es energía perdida. También se presentan casos donde la migración es entre aceptores y ésta sería la cuarta forma de transferencia no radiativa de energía.

El origen microscópico de los procesos de transferencia no radiativa puede considerarse como una interacción entre un ión excitado (D) y otro no excitado (A) con una transición de absorción resonante con la desexcitación del primero.

Sean  $|d\rangle$  y  $|d'\rangle$  los estados de onda para el nivel inferior y superior de la transición para el ión donador D, y  $|a\rangle$  y  $|a'\rangle$  los estados de onda correspondientes para el ión aceptor A. Para un estado inicial donde sólo el ión donador está excitado el estado correspondiente para el sistema combinado donador aceptor será  $|d'a\rangle$ . Después de la transferencia de energía no radiativa de D a A, el sistema combinado será  $|da'\rangle$ . La probabilidad de que la transición  $|d'a\rangle \rightarrow |da'\rangle$  ocurra representa la razón de transferencia de energía de excitación del ión D al A [8] dada por:

$$w(D \rightarrow A) = \frac{4\pi^2}{h} \left| \langle d'a | H_{DA} | da' \rangle \right|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \quad (1)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $H_{DA}$  es el hamiltoniano de la interacción entre donador y aceptor,  $g_D(E)$  y  $g_A(E)$  son las líneas normalizadas para las transiciones  $|d'\rangle \rightarrow |d\rangle$  y  $|a\rangle \rightarrow |a'\rangle$  respectivamente.

Las interacciones electrónicas a considerar entre el ión donante D y el ión aceptor A son la interacción Coulombiana y la interacción de intercambio. El hamiltoniano para la interacción coulombiana está dada por

$$H_{DA} = q_e^2 \left[ \frac{1}{R_{DA}} + \frac{1}{r_d} - \frac{1}{r_a} \right] \quad (2)$$

Donde  $R_{DA}$  es el vector distancia del ión D al A,  $r_d$  y  $r_a$  son los vectores de posición de los electrones alrededor de cada ión y  $q_e$  es la carga fundamental del electrón.

Para  $R_{DA} \gg r_d, r_a, H_{DA}$  puede ser expandido en armónicos esféricos y queda una expresión de  $w(D \rightarrow A)$  que depende sólo de la distancia  $R$  de D a A.

$$w(D \rightarrow A) = \frac{1}{\tau_0} \left[ \left( \frac{R_{06}}{R} \right)^6 + \left( \frac{R_{08}}{R} \right)^8 + \left( \frac{R_{010}}{R} \right)^{10} + \dots \right] \quad (3)$$

Donde  $\tau_0$  es el tiempo de vida radiativa de la transición del donador,  $R_{0s}$  ( $s = 6, 8, 10$ ) es conocido como el radio crítico de interacción y  $R$  es la distancia de los iones interactuando. La ecuación (3) corresponde a la razón de transferencia debida a la interacción electrónica multipolar y

$$w(D \rightarrow A) = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[ \frac{2R_0}{L} \left( 1 - \frac{R}{R_0} \right)^6 \right] \quad (4)$$

Corresponde a la razón de transferencia debida a la interacción electrónica de intercambio,  $R_0$  y  $L$  en la ecuación son el radio crítico de intercambio y el radio efectivo de Bohr respectivamente [8].

#### **IV. Modelos de transferencia no radiativa de energía**

Los estudios teóricos de la transferencia de energía no radiativa data desde los años 20's. De los primeros trabajos reportados, están los de T. Forster [18] en 1948 y D. L. Dexter [19] en 1953, quienes realizaron un modelo para la transferencia de energía no radiativa directa entre pares de iones. Es un modelo continuo, i.e. se desprecia la discrecionalidad de la estructura del material. El proceso de transferencia de energía es llevado a cabo sólo por una interacción isotrópica, interacción entre pares de átomos. Ésta es una interacción multipolar (dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo) o una interacción de intercambio entre los átomos del material. Además, para obtener la expresión analítica para este modelo se tienen que considerar varias aproximaciones matemáticas. Este modelo se ha aplicado exitosamente en cristales láser, pero los resultados corresponden a un periodo de tiempo específico de la totalidad de la emisión del donador, por lo que algunos autores han dividido la función de transferencia del donador en tres partes.

Si se grafica en una escala logarítmica, el tiempo en segundos contra la función de transferencia  $P(t)$ , en unidades arbitrarias, se obtienen claramente las tres etapas, tres rectas cada una con su propia pendiente, pero con una curva de transición indefinida en la vecindad donde las rectas cambian de pendiente.

Por lo tanto la función de transferencia de cualquier ión donador se considera en tres tiempos, para tiempos muy cortos la línea recta es resultado de la interacción de pares donador-aceptor en distancias lo más pequeñas posibles, la recta intermedia es debida a la interacción entre pares donador-aceptor a diferentes distancias más

grandes que las anteriores y la tercera etapa es cuando, debido a tiempos más grandes que se consideran, llega a haber transferencia de energía entre donantes antes de alcanzar a los aceptores, llamada migración entre donantes.

M. Yokota y O. Tanimoto [20], en 1967 consideraron el caso cuando la migración de energía entre donadores se lleva a cabo como un proceso de difusión, que es la mejora al modelo de Forster y Dexter. Este modelo fue desarrollado sólo para el caso cuando tanto la transferencia directa de energía, como el proceso de migración son debidos a una interacción dipolo-dipolo. Además, este modelo es válido cuando la transferencia de energía directa es mayor que la transferencia de energía de migración.

Burshtein [21], físico soviético, en 1972 desarrolló las aproximaciones para el caso cuando la transferencia donador –aceptor es menor que la transferencia entre donadores, el proceso de migración de energía es considerado como un proceso de saltos discretos.

S. I. Golubov, Yu V. Konobeev y V. P. Sakun [8], (GKS) en 1971 dieron a conocer un modelo dónde incluían una mezcla de interacciones electrónicas microscópicas entre dopantes para llevar a cabo los procesos de transferencia de energía directa. En este caso la solución para el trasiente de fluorescencia de los donadores es válida para todo tiempo y para cualquier concentración de dopantes.

En este modelo se toma en cuenta la discrecionalidad de la red cristalina (otros modelos que hacen esta misma consideración son los de S. O. Vásquez en 1996; O. Barbosa García en 1994, A. Blumen y J. Manz en 1979). El modelo GKS da una solución exacta de la ecuación general en la forma restringida para los procesos de transferencia de energía directa. Otra ventaja del modelo GKS es la reducción del tiempo de cómputo para obtener buenos resultados.

Sin embargo, el modelo GKS no presenta el caso de migración entre donadores ni entre aceptores y los resultados reportados están dados para una simple estructura cristalina unidimensional, bidimensional y tridimensional.

Blumen, Klafter y Manz [8] hicieron una extensión de éste modelo considerando que la transferencia de energía se lleva a cabo entre más de una clase de iones.

D. L. Huber [8] en 1979 y 1981, resolvió un caso simplificado cuando los iones aceptores son considerados como “trampas”, i.e. los aceptores son sumideros de energía. La ventaja de los resultados de Huber y colaboradores es del desarrollo de un formalismo que puede ser usado para tratar una variedad de procesos de transferencia de energía. Huber discute el comportamiento de la función de decaimiento de fluorescencia para donadores cuando los procesos de transferencia de energía inversos ocurren en las trampas, i.e. en los iones aceptores, sin embargo esto es válido para una sola interacción entre dopantes y se restringe el número de procesos de transferencia de energía. Se considera que Huber tiene el mejor tratamiento teórico comprensible.

Powell [10] en 1984, puntualizó que la ecuación general con los términos de transferencia directa, migración entre donantes y transferencia inversa (sin considerar la ecuación completa i.e. sin considerar migración entre aceptores) da una buena expresión general para la evolución de la energía con el tiempo para un arreglo inicial de donadores excitados. Mencionó que la manera ideal de interpretar teóricamente los resultados experimentales de los estudios de transferencia de energía es encontrar la solución exacta de la ecuación. Sin embargo, ha sido imposible encontrar una solución general analítica y todas las soluciones así obtenidas tienen muchas suposiciones que restringen el resultado.

Henderson y G. F. Imbush [8] en 1989 hicieron un análisis similar al presentado por Huber, pero seguían despreciando los términos de los procesos de transferencia inversa y migración entre aceptores, pero en este reporte los aceptores no se comportan como trampas de energía.

S. O. Vásquez en 1996 y 1997 [8] presentó uno de los más recientes intentos de encontrar una solución analítica a los procesos de transferencia de energía no radiativa. Vásquez calcula de manera diferente el promedio de la transferencia de energía de un solo donador a los aceptores que lo rodean. Esta situación inicial tiene similitud con el modelo GKS, pero en lugar de calcular las razones de transferencia de energía de acuerdo a diferentes conjuntos de aceptores con distancias comunes al donador, él clasifica los aceptores en diferentes clases angulares, así él obtiene una expresión analítica para el decaimiento del donador en una estructura cristalina. Además hace el cálculo para varias interacciones electrónicas, su modelo no toma

en cuenta la transferencia por migración o transferencia inversa y queda como una solución para la misma ecuación restringida resuelta por Forster y Dexter y demás modelos.

J. T. Vega-Durán, O. Barbosa-García y colaboradores en 1999 [7], resuelven las ecuaciones maestras de transferencia de energía no radiativa. Muestran que su solución unifica las predicciones hechas por otros modelos para el caso de transferencia directa de energía y migración entre donantes. Además, incluyen en su modelo los procesos de transferencia inversa y migración entre aceptores.

## V. Metodología

En este trabajo, el análisis de los procesos de transferencia de energía no radiativa está basada en la solución numérica de las ecuaciones generales de transferencia de energía GETME (de sus siglas en inglés General Energy Transfer Master Equations). Para el cálculo de la solución de las ecuaciones de transferencia de energía se utilizó un método numérico de matrices para iones activos en una red cristalina. Se consideran simultáneamente los efectos de los diversos procesos de transferencia de energía no radiativa que se puede tener: Transferencia directa (TD), Transferencia directa (TD) más migración entre donantes (MD), Transferencia directa (TD) más transferencia inversa (BT), Transferencia directa (TD) más migración entre aceptores (MA), Transferencia directa (TD) con migración entre donantes (MD) más transferencia inversa (BT), Transferencia directa (TD) con migración entre donantes (MD) más migración entre aceptores (MA), Transferencia directa (TD) con migración entre aceptores (MA) más transferencia inversa (BT) y los cuatro procesos.

Una consideración que se hizo fue que la concentración de iones dentro de la red no fuera mayor al 50% entre donantes y aceptores, colocados éstos al azar dentro de los sitios de una red de una muestra cristalina generada numéricamente. El sistema es un granate de aluminio e itrio YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ). Las distancias relativas entre los iones que están interactuando son usadas para calcular la emisión individual de cada dopante.

El análisis de los procesos de transferencia no radiativa de energía están basados en la solución numérica de todo el conjunto de parejas de ecuaciones maestras colocadas al azar en los sitios de la red de una muestra cristalina generada numéricamente [8].

El promedio sobre un gran número de iones dopados y muestras cristalinas se toman para predecir las emisiones macroscópicas. El cálculo es hecho sobre un ión dopado con su propia distribución aleatoria de donantes y aceptores, y más de una interacción puede ser considerada para llevar cada uno de los procesos de transferencia que pueden ocurrir.

El primer paso del modelo numérico es generar una representación numérica de la red. Para tal propósito las coordenadas de los sitios cristalográficos, donde los iones dopados pueden ser colocados, son calculadas para una muestra microscópica de acuerdo a las tablas cristalográficas para un múltiplo entero de células unitarias. Por ejemplo para el caso de YAG ( $Y_3 Al_5 O_{12}$ ) se genera una muestra de celdas unitarias de  $10 \times 10 \times 10$ .

Posteriormente, un número total de donantes  $N_D$  más un número total de aceptores  $N_A$  son colocados al azar, de manera uniforme, en los sitios disponibles de la red cristalina. Para tal propósito, un generador numérico al azar es usado y el número de donantes y aceptores son determinados por las concentraciones de dopaje del cristal (no más del 50% entre donantes y aceptores dentro del cristal, para este trabajo de tesis, para poder garantizar que sigue siendo el mismo material).

Como uno de los pasos de este modelo involucra el promedio sobre muchas muestras microscópicas, cada muestra generada numéricamente es etiquetada con un índice  $k$ . Se aplican entonces condiciones de frontera para cada muestra cristalina generada por repetición de ella en todas direcciones para simular la periodicidad del ambiente cristalino.

Para propósitos de ajustar los datos experimentales, los parámetros  $R_{0s}$  en la ecuación (3) son considerados como parámetros libres para interacciones multipolares, y para la interacción de intercambio,  $R_0$  y  $L$  en la ecuación (4) son el radio crítico de intercambio y el radio efectivo de Bohr respectivamente.

Por lo tanto la razón de transferencia del  $i$ -ésimo ión de los donadores al  $j$ -ésimo ión de los aceptores es la suma de (3) y (4), denotándola por  $W_{X_i}^{Y_j}$ , con  $X, Y$  como D, A

Para relacionar estas cantidades microscópicas con cantidades observables se debe tomar un promedio sobre la muestra macroscópica con muchos iones donantes y aceptores. En una muestra con  $N_D$  donadores y  $N_A$  aceptores se toma un ensamble de iones donde cada donador tiene a su alrededor un número  $N_A$  de aceptores a diferentes distancias. Hay dos cantidades que se pueden medir y que nos dan información de la transferencia de energía de los donadores a los aceptores, éstas son el tiempo de luminiscencia de los donadores después del pulso de excitación  $\Phi(t)$  y el promedio entre integral de tiempo de  $\Phi(t)$  y el tiempo de vida radiativa que la transición tendría si no estuvieran los aceptores.

Para esto se considera la probabilidad del *i*-ésimo donador de ser excitado al tiempo *t* como  $P_{D_i}(t)$  y de manera análoga para el *j*-ésimo aceptor se tiene  $P_{A_j}(t)$ . Por lo que se tiene las siguientes ecuaciones diferenciales de estas probabilidades para una muestra codopada con  $N_D$  donadores y  $N_A$  aceptores y que son las ecuaciones maestras generales de transferencia de energía, definidas en las ecuaciones (5) y (6) [7,8,17]:

$$\frac{dP_{D_i}(t)}{dt} = - \left[ \frac{1}{\tau_{D_0}} + \sum_{j=1}^{N_A} W_{D_i}^{A_j} + \sum_{m=1, m \neq i}^{N_D} W_{D_i}^{D_m} \right] P_{D_i}(t) + \sum_{m=1, m \neq i}^{N_D} W_{D_m}^{D_i} P_{D_m}(t) + \sum_{j=1}^{N_A} W_{A_j}^{D_i} P_{A_j}(t) \quad (5)$$

$$\frac{dP_{A_j}(t)}{dt} = - \left[ \frac{1}{\tau_{A_0}} + \sum_{j=1}^{N_D} W_{A_j}^{D_i} + \sum_{l=1, l \neq j}^{N_A} W_{A_j}^{A_l} \right] P_{A_j}(t) + \sum_{l=1, l \neq j}^{N_A} W_{A_l}^{A_j} P_{A_l}(t) + \sum_{i=1}^{N_D} W_{D_i}^{A_j} P_{D_i}(t) \quad (6)$$

Donde  $P_{D_i}$  es la probabilidad del ión *Di* de permanecer excitado al tiempo *t* y  $P_{A_j}$  es la probabilidad de que el ión *Aj* aún esté excitado al tiempo *t*, como ya se mencionó;  $\tau_{D_0}$  y  $\tau_{A_0}$  son el tiempo de vida radiativa de los iones donadores y aceptores respectivamente cuando no hay procesos de transferencia de energía;  $N_D$  y  $N_A$  corresponden al número total de iones donadores y aceptores dentro de un cristal. Las razones de transferencia de energía,  $1/\tau_{D_0}$  y  $1/\tau_{A_0}$ , son la razón de transferencia debidas a la emisión radiativa de donadores y aceptores respectivamente;  $W_{D_i}^{A_j}$  es la razón de transferencia de energía no radiativa de *Di* a *Aj* que corresponde a la transferencia directa del ión donante al aceptor;  $W_{D_i}^{D_m}$  es la razón de transferencia no radiativa de *Di* a *Dm* y es el proceso conocido como migración entre donantes;  $W_{A_j}^{D_i}$

es la transferencia del ión aceptor  $A_j$  al ión donante  $D_i$  que define el proceso de transferencia inversa o back transfer y por último la razón de transferencia  $W_{A_j}^{A_i}$  que corresponde al proceso de migración entre aceptores.

Y son resueltas para el número total de donadores y aceptores en la  $k$ -ésima muestra del cristal rescribiendo el conjunto total de parejas de ecuaciones lineales en la forma matricial:

$$\frac{d}{dt} P^k(t) = W^k P^k(t) \quad (7)$$

$$P^k(t) = \begin{bmatrix} P_{D_1}^k(t) \\ \vdots \\ P_{D_{N_D}}^k(t) \\ P_{A_1}^k(t) \\ \vdots \\ P_{A_{N_A}}^k(t) \end{bmatrix} \quad (8)$$

y

$$W^k = \begin{bmatrix} W_{D_1}^{D_1} & \cdots & W_{D_{N_D}}^{D_1} & W_{A_1}^{D_1} & \cdots & W_{A_{N_A}}^{D_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{D_1}^{D_{N_D}} & \cdots & W_{D_{N_D}}^{D_{N_D}} & W_{A_1}^{D_{N_D}} & \cdots & W_{A_{N_A}}^{D_{N_D}} \\ W_{D_1}^{A_1} & \cdots & W_{D_{N_D}}^{A_1} & W_{A_1}^{A_1} & \cdots & W_{A_{N_A}}^{A_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{D_1}^{A_{N_A}} & \cdots & W_{D_{N_D}}^{A_{N_A}} & W_{A_1}^{A_{N_A}} & \cdots & W_{A_{N_A}}^{A_{N_A}} \end{bmatrix} \quad (9)$$

En la ecuación (8),  $P^k(t)$  es una matriz columna cuyos elementos  $N_D+N_A$  corresponden a probabilidades individuales,  $P_{X_i}^k(t)$  para cada ión aceptor o donante ( $X = D$  o  $A$ ) de permanecer excitado al tiempo  $t$ .  $W^k$  es la matriz característica del sistema de ecuaciones diferenciales que permiten la representación matricial en la ec. (7). Esta matriz contiene toda la información acerca de las interacciones que se llevan a cabo en los diferentes procesos de transferencia de energía, al igual que la distribución de los iones dopantes dentro de la  $k$ -ésima muestra cristalina, donde los elementos diagonales son:

$$W_{D_i} = - \left[ \frac{1}{\tau_{D_0}} + \sum_{j=1}^{N_A} W_{D_i}^{A_j} + \sum_{m=1, m \neq i}^{N_D} W_{D_i}^{D_m} \right] \quad (10)$$

y

$$W_{A_j} = - \left[ \frac{1}{\tau_{A_0}} + \sum_{j=1}^{N_D} W_{A_j}^{D_i} + \sum_{l=1, l \neq j}^{N_A} W_{A_j}^{A_l} \right] \quad (11)$$

La ecuación (7) representa una ecuación diferencial cuya solución exacta está dada por:

$$P^k(t) = \exp[W^k t] P^{k,0} \quad (12)$$

Donde  $P^{k,0} = P^k(t=0)$  corresponde a la matriz columna de las condiciones iniciales [7,17].

El programa completo analiza la luminiscencia primero, colocando de manera aleatoria el número de iones donantes y aceptores dentro de una muestra cristalina generada numéricamente. Luego, las razones de transferencia se calculan para todos los dopantes. Se calculan las emisiones individuales microscópicas para donadores y aceptores en la k-ésima muestra cristalina, entonces calcula el promedio de las probabilidades de excitación. Genera un gran número de muestras cristalinas y al final calcula las emisiones macroscópicas normalizadas.

## VI. Resultados y análisis

De los cálculos numéricos se obtiene el decaimiento de los donantes de acuerdo a las condiciones iniciales de concentración de donantes y aceptores y los parámetros de interacción entre ellos.

Para analizar el efecto de la transferencia no radiativa de energía, se puede separar la parte exponencial y la no exponencial de acuerdo con:

$$\phi(t) = \phi(0) \exp[-t/\tau - P(t)]$$

donde  $P(t)$  es la función de transferencia y puede calcularse a partir de los resultados numéricos según,

$$P(t) = -t/\tau - \ln[\phi(t)]$$

donde  $\tau$  es el tiempo de vida radiativo en ausencia de transferencia no radiativa de energía y  $\phi(t)$  es la probabilidad de los iones de permanecer excitados a un tiempo  $t$  después de la excitación inicial. La variable principal que se maneja es la concentración tanto de donantes como de aceptores. De modo que los resultados que se presentan corresponden a diferentes concentraciones. Las concentraciones de aceptores toman los valores 0.1, 1, 5, 15 y 35% atómico (at.) para concentraciones fijas de donantes que posteriormente también varían en los mismos valores de 0.1, 1, 5, 15 y 35% at. En total se tienen 24 combinaciones diferentes de concentraciones de donantes y aceptores, ya que se excluye la de 35 y 35 % at. por ser superior al 50% en cuanto al nivel total de dopantes.

Dado que sólo se consideran dos sistemas de iones, donantes y aceptores, entonces existen cuatro posibles vías de transferencia no radiativa de energía, éstas vienen dadas según las interacciones entre estos dos grupos de iones. El proceso de transferencia principal es la transferencia directa de donantes a aceptores. En las figuras 6 y 7 se muestran las gráficas de  $P(t)$  para las diferentes concentraciones tanto para donantes como para aceptores.

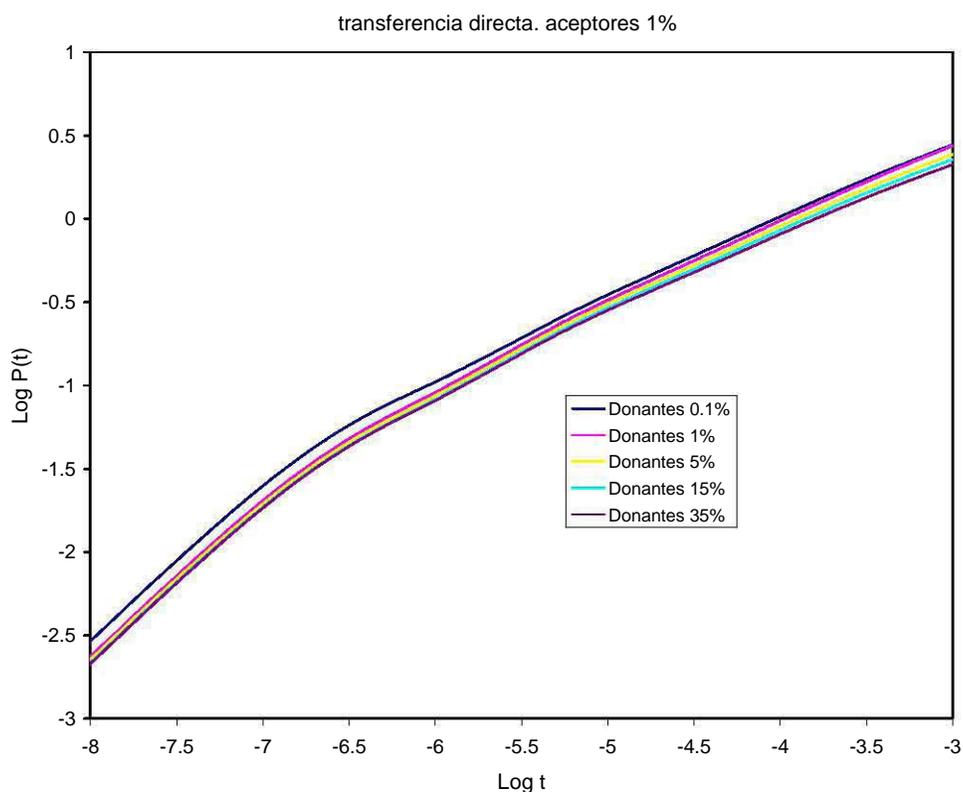
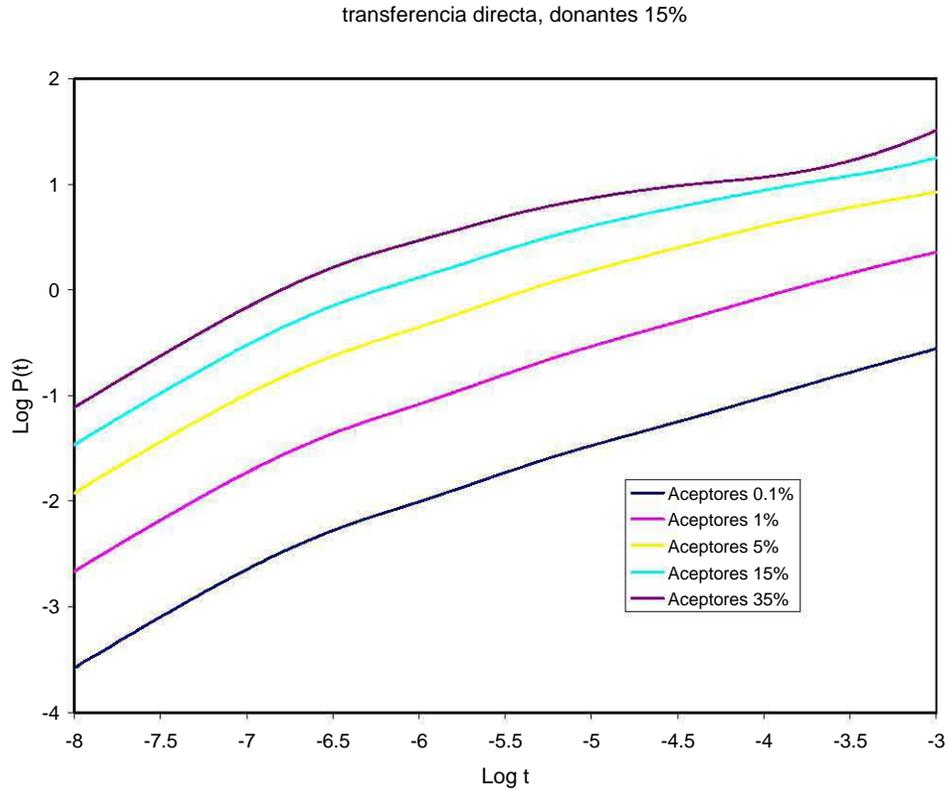


Figura 6. Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con sólo transferencia directa, concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at. y concentración de aceptores al 1% at.



*Figura 7 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con sólo transferencia directa, concentración de donantes fija al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at.*

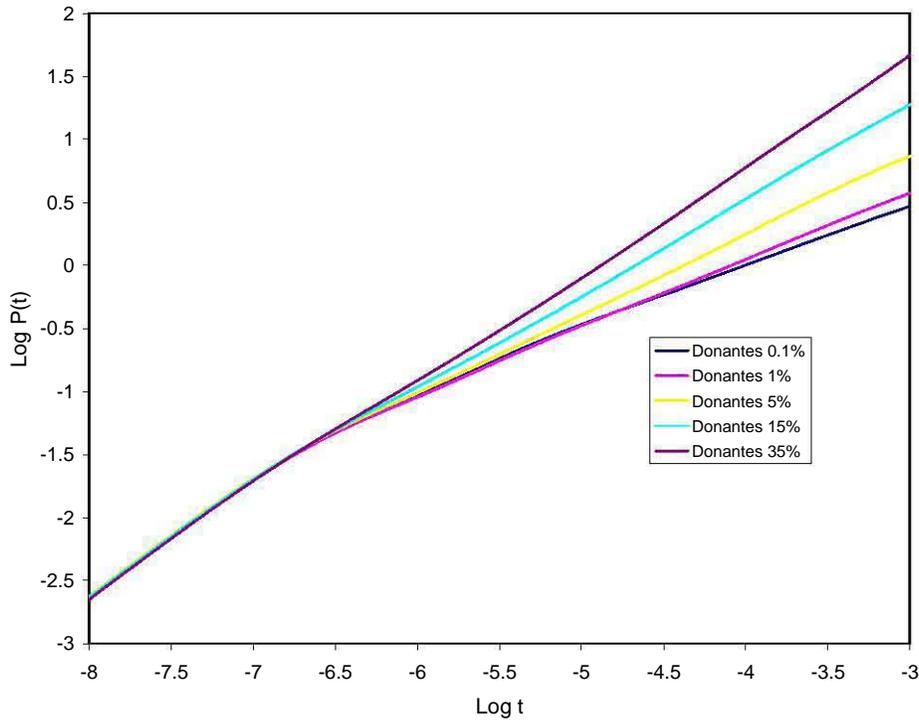
Los valores de los parámetros usados para el cálculo de los decaimientos se listan en la tabla 1. Para tiempos cortos, ( $<10^{-7}$ s),  $P(t)$  se puede aproximar por una recta de pendiente cercana a 1, como describe el modelo GKS mientras que para tiempos mayores la pendiente es cercana a 0.5 como describe el modelo de Forster-Dexter y también el modelo GKS. Alrededor de  $t=1 \times 10^{-7}$ s la transición entre un comportamiento y otro sigue una curva suave. Como este comportamiento se repite

para las diferentes concentraciones de aceptores, las curvas son muy semejantes y sólo parecen desplazadas en el eje vertical pues la zona de transición no se desplaza.

Como se observa, que sin importar la concentración de donantes, la función de transferencia permanece con los mismos valores para un valor fijo de aceptores Fig. 6. Al cambiar el número de aceptores manteniendo fijo el número de donantes, vemos que las curvas de  $P(t)$  mantienen su forma y sólo se desplazan verticalmente sobre estas gráficas de  $P(t)$  vs.  $t$ .

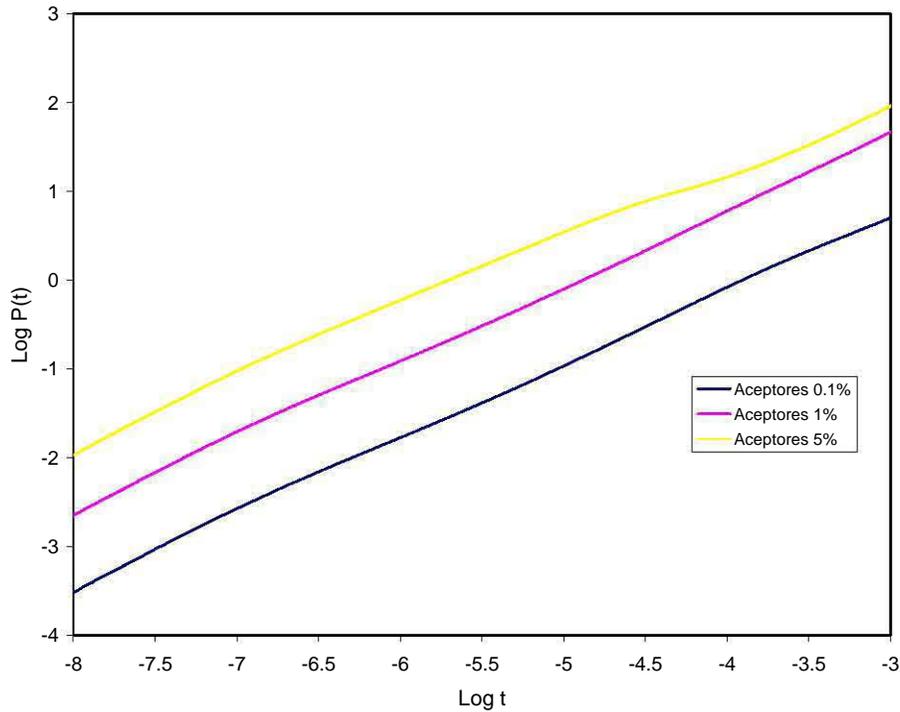
En caso de que exista el proceso de migración de la energía entre los iones donantes, dicho proceso sería adicional a la transferencia directa y modifica los decaimientos de la luminiscencia. La función de transferencia cuando existe migración se presentan en las figuras 8 y 9.

transferencia directa-migración donantes, aceptores 1%



**Figura 8** Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa más migración entre donantes, concentración de aceptores fija al 1% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at. Al aumentar la concentración de donantes, la pendiente aumenta hasta alcanzar valores cercanos a 1 que equivale a la transferencia de energía entre primeros vecinos, la migración facilita la transferencia al pasarla de vecinos distantes a vecinos cercanos.

transferencia directa-migración donantes, donantes 35%



*Figura 9 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa más migración entre donantes, concentración de donantes fija al 35% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5 y 15 % at. Se nota un desplazamiento vertical al cambiar el número de aceptores.*

Hay dos efectos notables en las gráficas 8 y 9, en primer lugar, el efecto del desplazamiento vertical de las gráficas al cambiar el número de aceptores y mantener fijo el número de donantes. El otro efecto evidente es la modificación en la pendiente a tiempos largos. Vemos que al aumentar la concentración de donantes, la pendiente aumenta hasta alcanzar valores cercanos a 1, que equivale a la

transferencia de energía entre primeros vecinos. Esto significa que el efecto de la migración es facilitar la transferencia al pasarla de vecinos distantes a vecinos más cercanos.

Cuando los aceptores transfieren parte de la energía recibida de los donantes de regreso hacia el conjunto de donantes, se conoce como back transfer o transferencia inversa. Este fenómeno resulta prácticamente despreciable cuando el tiempo de vida de los aceptores es muy pequeño comparado con el tiempo de vida de los donantes, sin embargo, si ambos tiempos de vida son semejantes, este proceso se vuelve importante como se muestra en las figuras 10 y 11 donde las gráficas de  $P(t)$  se obtuvieron suponiendo un tiempo de vida igual a  $10\mu\text{s}$  tanto para donantes como aceptores.

Transferencia directa-back transfer, aceptores 5%

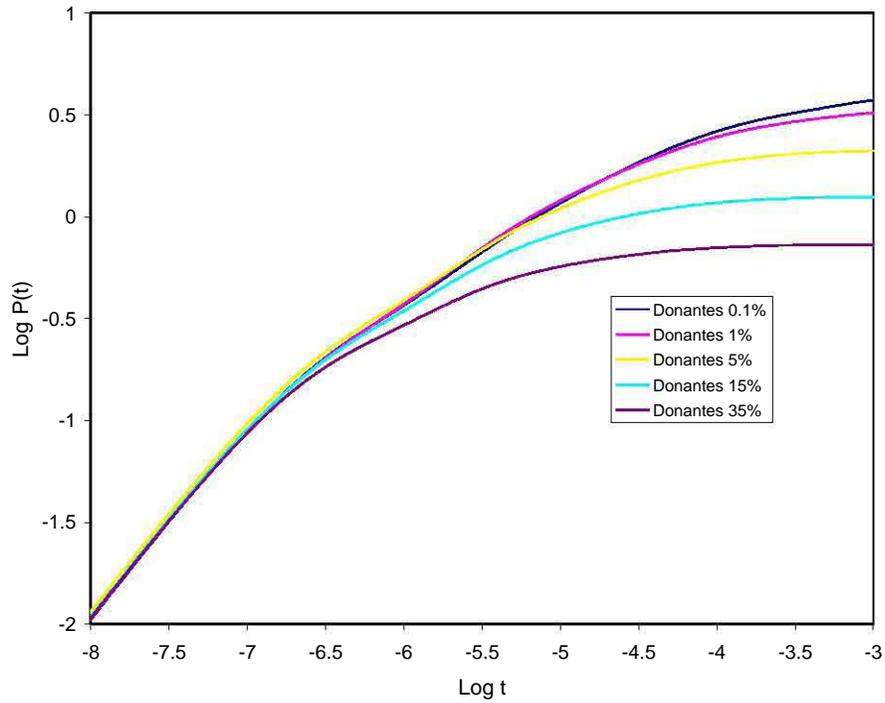


Figura 10 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa y transferencia inversa con tiempos de vida iguales tanto para donantes como aceptores, concentración de aceptores fija al 5% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.

Transferencia directa-back transfer, donantes 15%

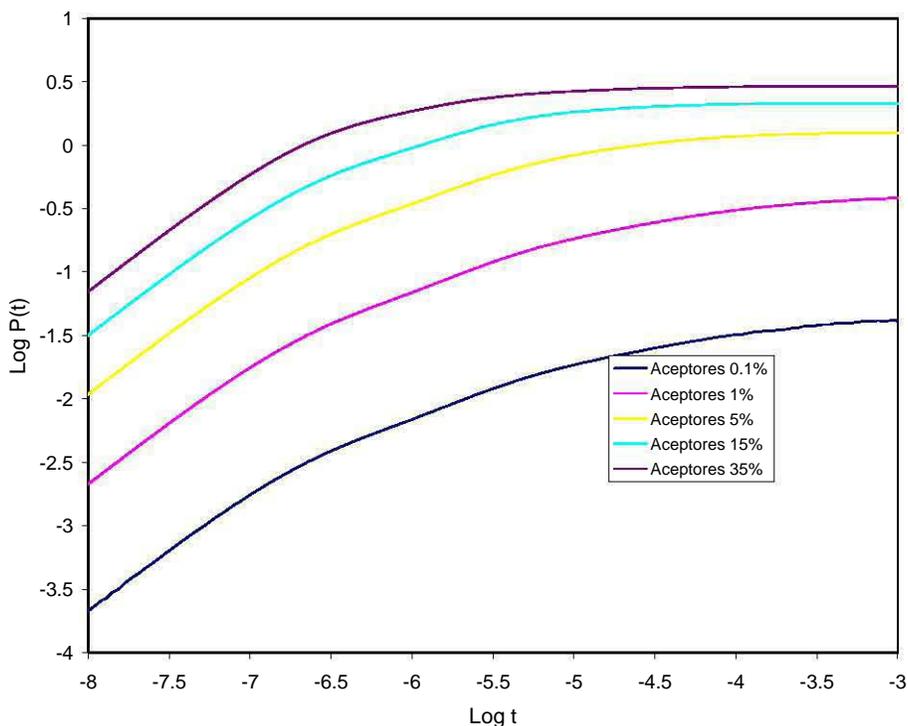
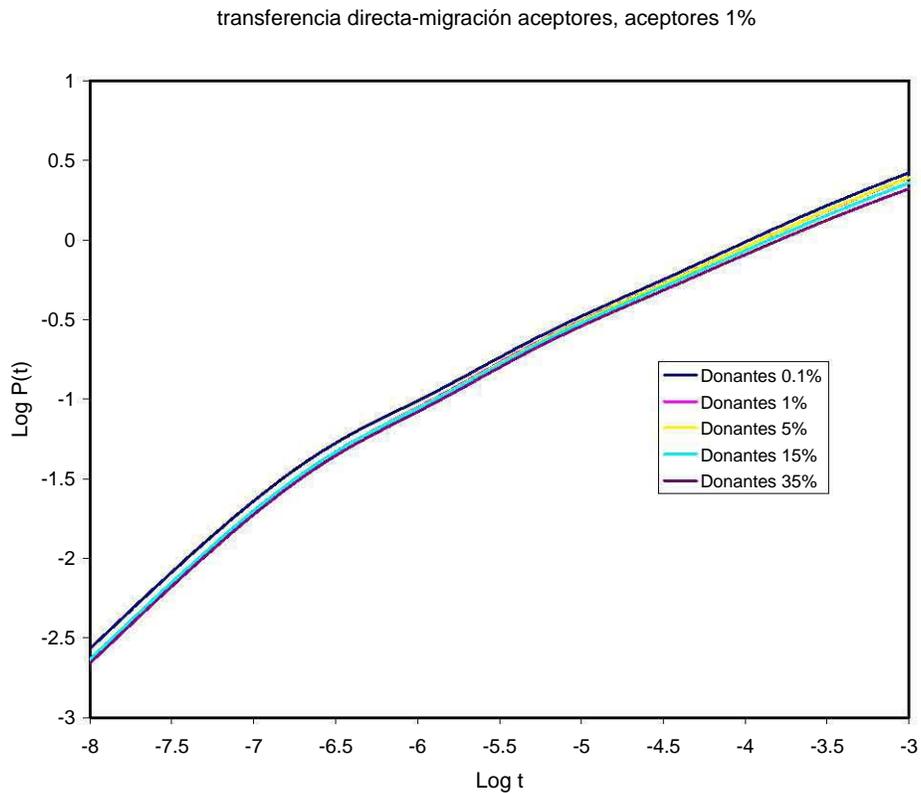


Figura 11 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa y transferencia inversa con tiempos de vida iguales tanto para donantes como aceptores, concentración de donantes fija al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.

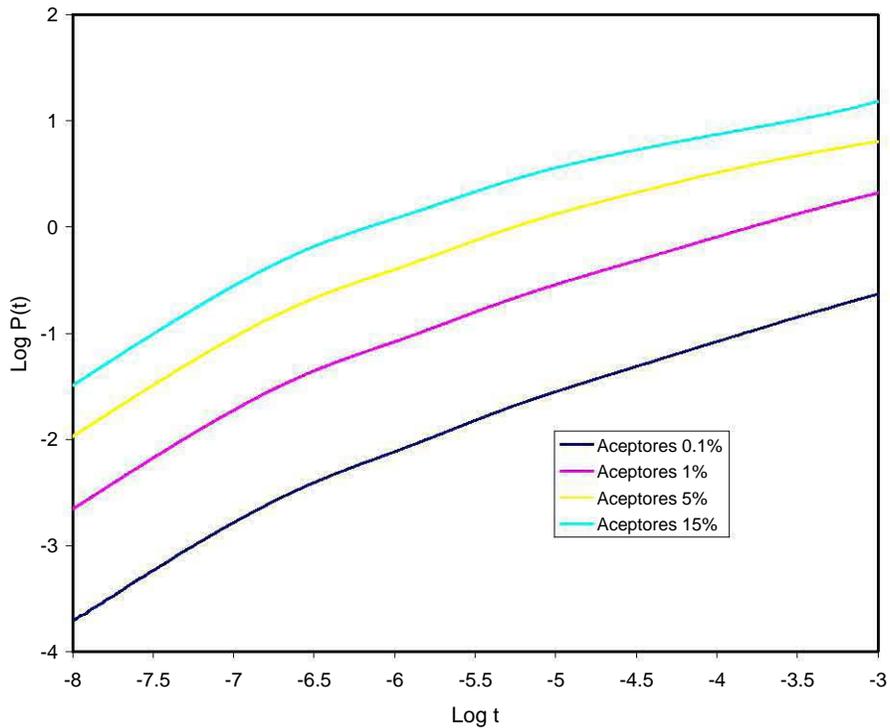
Así como la migración entre donantes ayuda a la transferencia directa, la migración entre aceptores ayuda cuando hay un proceso de transferencia inversa, sin embargo si esto no ocurre los resultados son semejantes a la transferencia directa sin que se note el proceso de migración entre los aceptores. Las figuras 12 y 13 muestran los resultados que se obtuvieron al considerar la migración entre aceptores y se puede

ver que los resultados son prácticamente los mismos que las figuras 6 y 7 donde sólo se considera transferencia directa.



*Figura 12 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa más migración entre aceptores, concentración de aceptores fija al 1% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.*

transferencia directa-migración aceptores, donantes 35%



*Figura 13 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía, con transferencia directa más migración entre aceptores, concentración de donantes fija al 35% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5 y 15 % at. La gráfica es como la mostrada con sólo transferencia directa.*

Cada uno de estos procesos puede combinarse con los otros tres en caso de que el sistema lo permita, por lo que a la hora de analizar el comportamiento de un sistema se debe tener presente dichas posibilidades. Sin embargo, no cualquier combinación de transferencia directa (TD), migración entre donantes (MD), migración entre aceptores (MA) o back transfer (BT) tiene significado en este esquema, pues para analizar transferencia de energía necesariamente se necesita la presencia de

transferencia directa. Para un sistema compuesto de un sólo tipo de donantes y un sólo tipo de aceptores se identifican ocho posibles esquemas con diferentes combinaciones de los procesos arriba mencionados. Los ocho esquemas para el sistema D-A, son los siguientes, primero, se tiene la transferencia directa como único proceso, luego TD más alguno de los otros tres procesos adicionales, esto nos da tres posibilidades: TD+MD, TD+MA, TD+BT. Si se añaden dos procesos al de TD tenemos otras tres posibilidades, las cuales son: TD+MD+MA, TD+MD+BT y TD+MA+BT. En las figuras 14 y 15 se grafican los resultados de  $P(t)$  vs.  $t$ , para la combinación de TD+MD+BT. En este caso, los efectos dominantes son la transferencia directa y el aumento en la transferencia promovido por la migración entre los donantes es contrarrestado por el efecto de back-transfer, limitando la transferencia neta. Como se observa en las gráficas de las figuras 14 y 15, el comportamiento a largo plazo tiende a un equilibrio entre la transferencia directa y la inversa hasta anular la transferencia neta en los casos más críticos.

Transferencia directa-migración donantes-back transfer, aceptores 5%

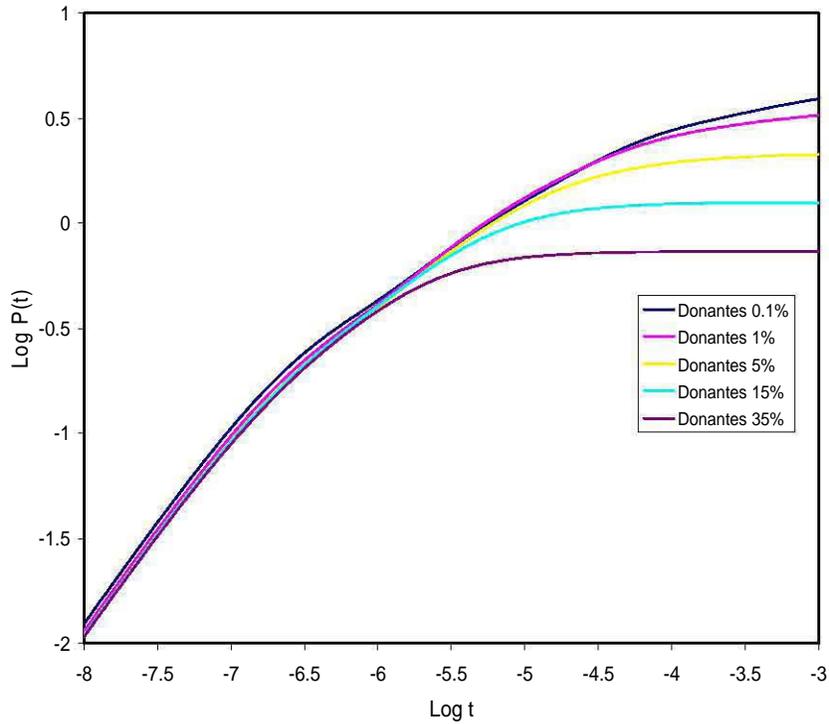


Figura 14 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre donantes más transferencia inversa o back transfer, concentración de aceptores al 5% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.

Transferencia directa-migración donantes-back transfer, donantes 15%

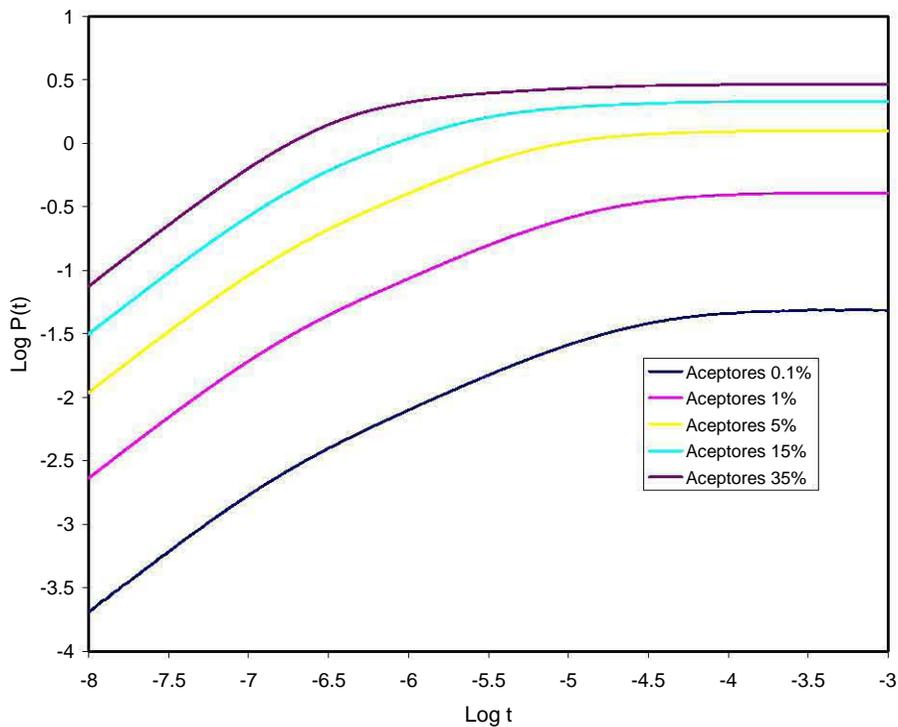
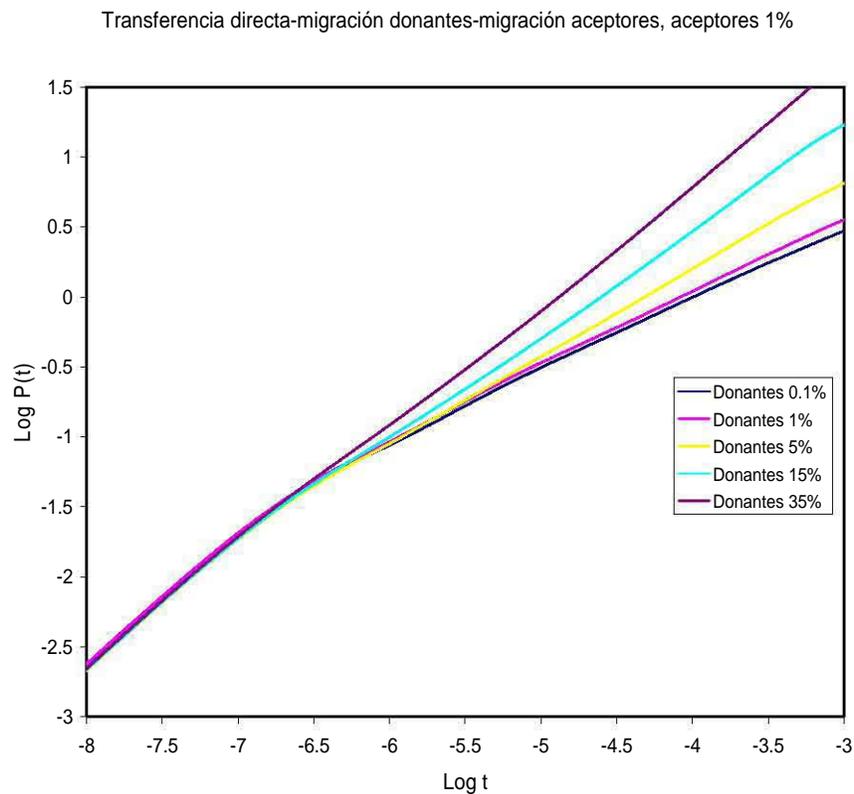


Figura 15 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre donantes más transferencia inversa o back transfer, concentración de donantes al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at.

En las gráficas de las figuras 16 y 17 se observa el efecto de TD+MD+MA de manera simultánea. Se observa una gran semejanza con los resultados de las figuras 8 y 9, donde se considera TD+MD únicamente. Esto confirma la idea de que mientras no haya transferencia inversa, la migración entre aceptores no tiene un papel relevante.



*Figura 16 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre donantes más migración entre aceptores, concentración de aceptores al 1% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35 % at. Si no hay transferencia inversa, la migración entre aceptores no tiene un papel relevante.*

Transferencia directa-migración donantes-migración aceptores, donantes 35%

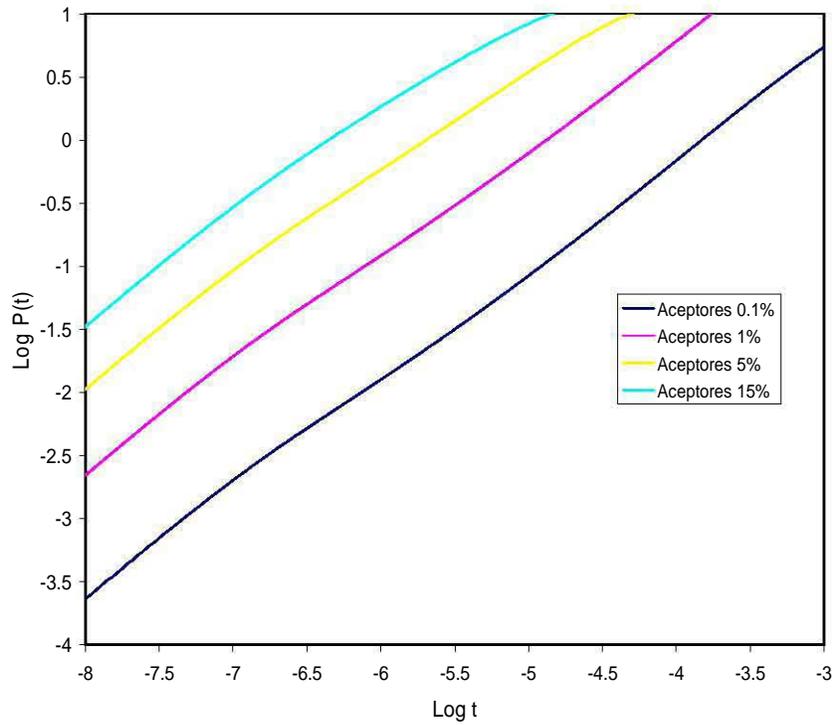
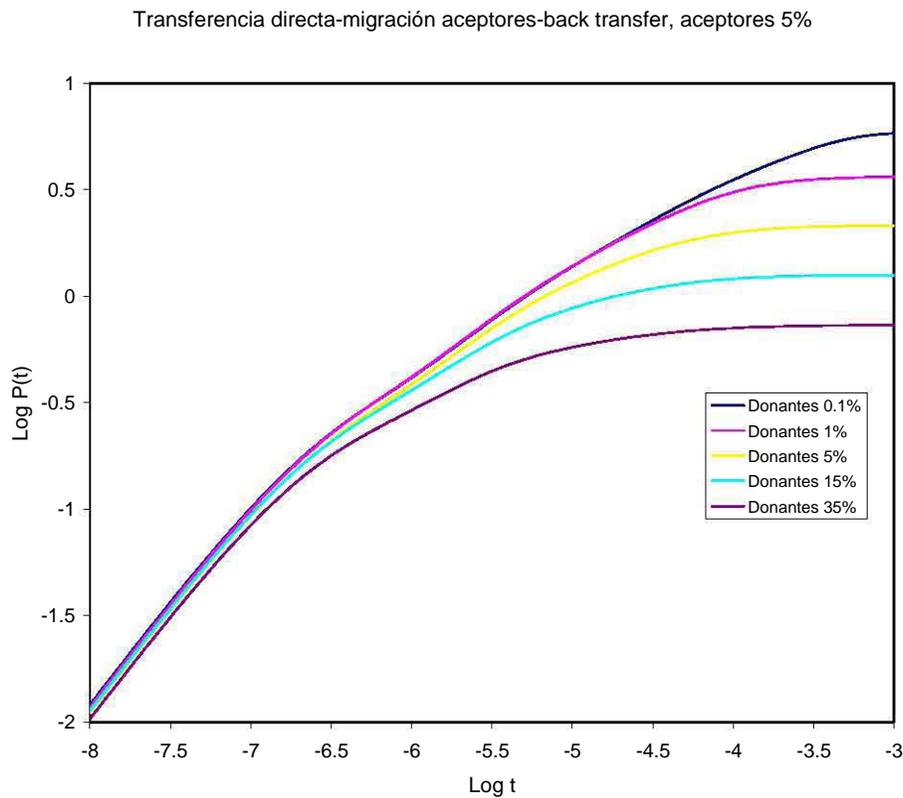


Figura 17 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre donantes más migración entre aceptores, concentración de aceptores al 35% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5 y 15 % at. Si no hay transferencia inversa, la migración entre aceptores no tiene un papel relevante.

En las figuras 18 y 19 se presentan las gráficas correspondientes a la combinación de TD+MA+BT. Como se menciona arriba, el proceso de transferencia inversa es ayudado por la migración entre los aceptores haciendo más fuertes los efectos inversos. A tiempos largos el sistema tiende a equilibrarse.



*Figura 18 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más migración entre aceptores más transferencia inversa, concentración de aceptores al 5% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at. El proceso de transferencia inversa es ayudado por la migración entre aceptores haciendo más fuertes los efectos inversos.*

Transferencia directa-migración aceptores-backtransfer, donantes 15%

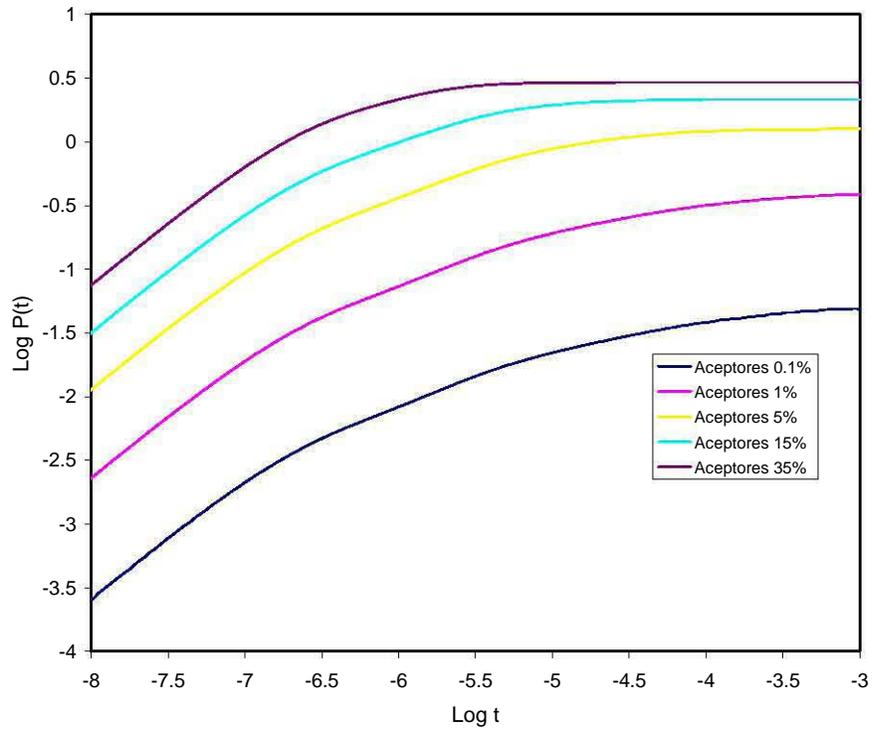


Figura 19 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con tres procesos: transferencia directa más transferencia inversa más migración entre aceptores, concentración de donantes al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at. El proceso de transferencia inversa es ayudado por la migración entre aceptores haciendo más fuertes los efectos inversos. A tiempos largos el sistema tiende a equilibrarse.

En las figuras 20 y 21 se presentan los resultados cuando los cuatro procesos, transferencia directa, migración entre donantes, migración entre aceptores y transferencia inversa ocurren simultáneamente. Cuando los cuatro procesos se presentan de manera simultánea, habrá una competencia entre los dos procesos principales que son la transferencia directa y la transferencia inversa, ambos ayudados por los respectivos procesos de migración entre los donantes y entre los aceptores que incrementan las razones de transferencia en uno y otro sentido por lo que el equilibrio entre los dos sistemas (donantes y aceptores) se alcanza en un tiempo menor.

4 procesos, aceptores 15%

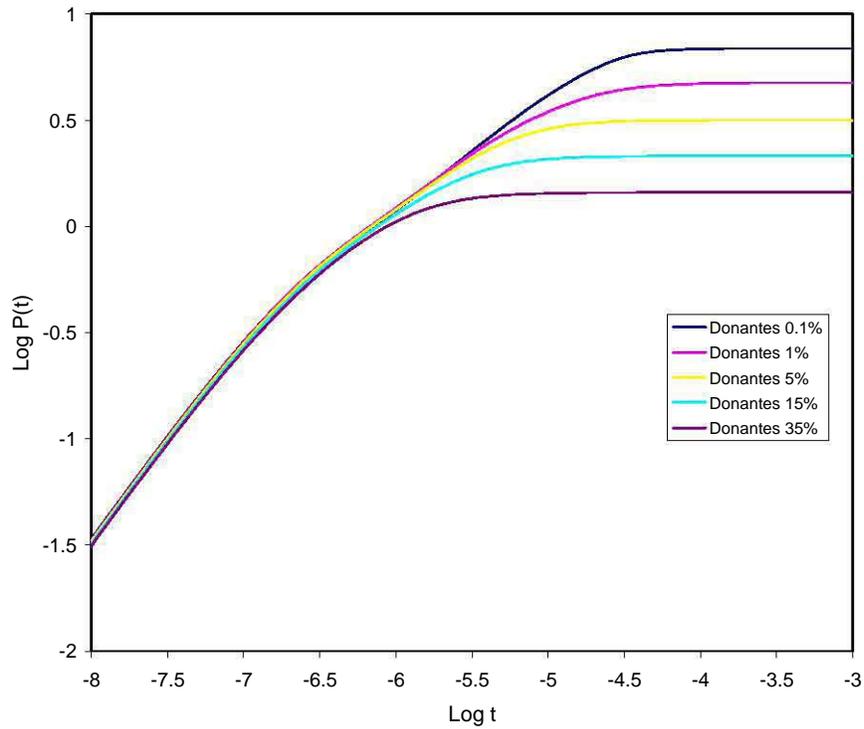
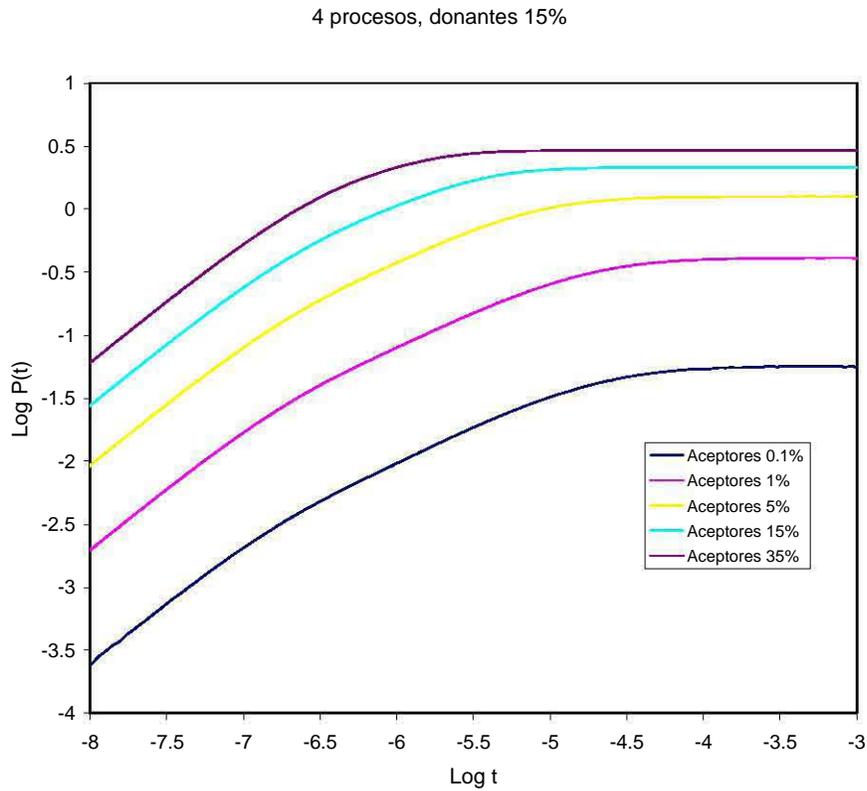


Figura 20 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con los cuatro procesos: transferencia directa más migración entre donantes más migración entre aceptores más transferencia inversa, concentración de aceptores al 15% at. y concentración de donantes al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at.



*Figura 21 Gráfica Log-Log de la función de transferencia de energía con los cuatro procesos: transferencia directa más migración entre donantes más migración entre aceptores más transferencia inversa, concentración de donantes al 15% at. y concentración de aceptores al 0.1, 1, 5, 15 y 35% at.*

## VII. Conclusiones

Se calcularon los decaimientos para los donantes y a partir de ahí se obtuvo la función de transferencia que nos da la información sobre el papel de las impurezas dentro del cristal láser o luminiscente. Se hicieron comparaciones según los procesos involucrados y las concentraciones tanto de donantes como de aceptores.

La solución numérica de este algoritmo numérico permitió la evaluación de la función de transferencia para los ocho esquemas posibles en un sistema con un tipo de donantes y un solo tipo de aceptores. La primera y tal vez la principal de las variables dentro de un sistema con transferencia no radiativa de energía es la concentración de las impurezas, tanto de donantes como de aceptores, así que se calculó la función de transferencia de energía en cada uno de estos esquemas variando la concentración tanto de donantes como de aceptores.

En el caso de transferencia directa de energía de los donantes hacia los aceptores, podemos ver que para una concentración dada de aceptores, los decaimientos de los donantes siempre seguirán el mismo patrón sin importar la concentración de estos últimos. Esto se debe principalmente a la falta de interacción entre los propios donantes por lo que el comportamiento de todo el sistema viene determinado por la concentración de aceptores y los parámetros de interacción. El comportamiento con transferencia directa se repite para las diferentes concentraciones de aceptores, las curvas son muy semejantes y sólo parecen desplazadas en el eje vertical pues la zona de transición no se desplaza. Se observa que el valor del desplazamiento depende de la concentración de aceptores, midiendo de las gráficas de  $P(t)$ , dicho desplazamiento muestra un comportamiento lineal con la concentración de aceptores

dado por  $P(t=1 \times 10^{-8}) = .002x$ , ( $x$  es la concentración de aceptores) pero también podría depender de los parámetros de interacción, lo cual es un punto pendiente de los cálculos.

Una limitante de estos cálculos es que, al aumentar el número de aceptores, la capacidad de cómputo introduce errores de redondeo en el resultado, haciendo que aparezcan desviaciones en las gráficas en la parte correspondiente a tiempos largos. De los resultados obtenidos, donde se consideran otros procesos como migración y transferencia inversa, se concluye que cuando estos procesos están presentes, las modificaciones pueden ser predecibles y puede diferenciarse el efecto de la concentración de impurezas (donantes o aceptores) del efecto debido a las variaciones de los parámetros de interacción entre ellos. Estos resultados permiten distinguir claramente el efecto del proceso de migración que facilita la transferencia tanto directa como inversa al acortar la distancia de interacción promedio entre el sistema de donantes y el sistema de aceptores. En el caso de la transferencia inversa, su efecto principal es actuar en contra de la transferencia directa de manera que, al actuar los dos procesos simultáneamente, ambos sistemas tienden a equilibrarse energéticamente y la razón de transferencia neta tiende a cero.

Se ve que la simulación numérica puede extender el análisis y el entendimiento de los procesos de transferencia no radiativa de energía en cristales láser o luminiscentes y que en el futuro se pueden ampliar los resultados aquí presentados para considerar otras variables que pueden ser importantes en sistemas más complejos.

Estos resultados se presentaron en el simposio *La investigación y el desarrollo tecnológico en Querétaro 2005. Programa avance tecnológico de la industria*, con el título *Estudios de luminiscencia en cristales láser*. Santiago de Querétaro, Qro., septiembre de 2005 y en el XLVIII Congreso nacional de física, como sesión mural. Guadalajara, Jal., octubre de 2005.

## VIII. Bibliografía

- [1] César De la Cruz Laso, *Fundamentos atómicos de espectroscopia*, Xalapa, Ver., Universidad Veracruzana, 1996.
- [2] McKeever, S.W.S., *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, New York, USA, 2001.
- [3] Vicente Aboites, *El Láser*, Fondo de Cultura Económica, México, 2000.
- [4] Mario Marconi, *Láseres de Rayos X*, Ciencia Hoy Volumen 6- No. 33- 1996.
- [5] J. Leite Lopes, *Fundamentos de Física Atómica*, Trillas, México, D.F., 1978.
- [6] Anthony E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, Cal., USA, 1986.
- [7] J. T. Vega Durán, L. A. Díaz Torres, O. Barbosa García, M.A. Meneses Nava, F. Mosiño. "Exact solution to the general non-radiative energy transfer master equations in crystalline materials." *Journal of Luminescence* 91 (2000) 233-241.
- [8] J. T. Vega Durán, *Non-Radiative Energy Migration and Energy Back Transfer in Co-doped Crystalline Laser Materials*", Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., Universidad de Guanajuato, México. 2000
- [9] C. W. Struck, K.C. Mishra, B. Di Bartolo. *Physics and Chemistry of Luminescent Material*. The electrochemical Society, Inc..
- [10] Richard C. Powell. *Physics of Solid State. Laser Material*. Library of Congress Cataloging in Publication. AIP Press, Springer.
- [11] , R. K. Watts. *Energy Transfer Phenomena*. Texas Instrument Inc, in *Optical Properties of Ions in Solids*, .B. Di Bartolo, Ed. Plenum Press
- [12] David N. Nikogosyan, *Properties of Optical and Laser-Related Materials*.,Wiley
- [13] Walter Koechner. *Solid State Laser engineering*. Springer Series.

- [14] L. A. Díaz Torres, Oracio Barbosa García, J. T. Vega Durán, Víctor Pinto Robledo. *Estudio comparativo del modelo de Forster-Dexter para estudiar la transferencia de energía no radiativa en materiales láser con simulaciones numéricas basadas en la técnica de Monte Carlo*. Rev. Méx. Fís. 44, 454-460, 1998.
- [15] J. T. Vega Durán, O. Barbosa García, L. A. Díaz Torres, M. A. Meneses Nava, S. Sumida. *Effects of energy back transfer on the luminescence of Yb and Er ions in YAG*, Appl. Phys. Lett. 76, 2032-2034, 2000.
- [16] J. T. Vega Durán, L. A. Díaz Torres, M. A. Meneses Nava, J. L. Maldonado Rivera, O. Barbosa García. *Optimal co-doping concentrations and dynamics of energy transfer processes for  $Tm^{3+}$ - $Tb^{3+}$  and  $Tm^{3+}$ - $Eu^{3+}$  in  $LiYF_4$  crystal host*. J. Phys. D: Appld Phys. 34, 3203-3208, 2001.
- [17] O. Barbosa García, L. A. Díaz Torres, M. A. Meneses Nava, J. F. Mosiño, J. T. Vega Durán. *The energy back transfer and other non-radiative energy transfer processes in  $Yb^{3+}, Er^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$* . Electrochem. Soc. 149 (2) J31-J34 (2002).
- [18] T. Foster, Ann. Phys., Leipzig, 2 (1948).
- [19] D. L. Dexter, *A theory of sensitized luminescence in solids*, J. Chem. Phys. 21, (1953).
- [20] M. Yokota y O. Tanimoto, *Effects of diffusion on energy transfer by resonance*, J. Phys. Soc. Japan 22, (1967)
- [21] A. I. Burshtein, *Hopping mechanism of energy transfer*, Sov. Phys. JETP 35, (1972)