



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DE LA DINÁMICA LUMINISCENTE EN
FUNCIÓN DEL BOMBEO POR MEDIO DE LA
TEORÍA DE FÖRSTER"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)

PRESENTA
M.C. ANAHI RIVERA ZEPEDA

DIRECTOR DE TESIS
DR. LUIS OCTAVIO MEZA ESPINOZA

No. de CVU: 580754

NOVIEMBRE 2023

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

**Estudio de la dinámica luminiscente en
función del bombeo por medio de la teoría
de Förster**

Tesis presentada por

M.C. Anahi Rivera Zepeda

para obtener el grado de

**Doctor en ciencias
(Ciencia de Materiales)**

Dirigida por

Dr. Luis Octavio Meza Espinoza

Puebla, México
Noviembre 2023

©2023 - M.C. Anahi Rivera Zepeda

Derechos Reservados

Agradecimientos

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento al director de esta tesis doctoral, Dr. Luis Octavio Meza Espinoza, por su dedicación, paciencia, comprensión y apoyo incondicional, sin sus palabras y correcciones precisas no hubiese podido lograr llegar a esta instancia tan anhelada. Gracias por la confianza depositada en mi y en mis capacidades. Gracias por su guía y todos sus consejos, los llevaré grabados para siempre en la memoria en mi futuro profesional.

Igualmente quisiera agradecer a la Dra. Zorayda Lazcano Ortiz por su tiempo, ideas, revisión constante a los avances de este trabajo de investigación y por las sugerencias recibidas.

Por su revisión y sugerencias mi agradecimiento al comité evaluador, Dr. Abraham Meza Rocha, Dra. Ana Lilia González Ronquillo y Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez.

Le agradezco a mi madre que siempre me ha brindado su apoyo incondicional para poder cumplir todos mis objetivos personales, académicos y profesionales.

Por último agradecer al Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas" que me ha exigido tanto, pero al mismo tiempo me ha permitido obtener mi tan ansiado título de doctorado, y a CONAHCYT por el apoyo económico recibido.

*Dedicado a
mi pequeño hijo Christopher*

Estudio de la dinámica luminiscente en función del bombeo por medio de la teoría de Förster

Resumen

Los materiales dopados con iones activos, como los iones de tierras raras (TR) han generado gran interés debido a sus potenciales aplicaciones, como láseres, amplificadores ópticos, sensores de movimiento, temperatura, etc. La intensidad de la luminiscencia de los iones de tierras raras, depende de la densidad de iones, de las propiedades de la matriz huésped y entre otras, de la tasa de bombeo de excitación. La dinámica luminiscente de este tipo de iones activos se estudia por medio de ecuaciones de razón, basadas en la teoría de Förster, la cual visualiza a los iones activos como donantes y aceptores. En la presente tesis, presentamos un modelo de ecuaciones de razón basado en la teoría de Förster, que permite estudiar la dinámica luminiscente de iones de tierras raras, pero ampliado para considerar la tasa de bombeo de excitación. Entonces, la tasa de bombeo de excitación se considera constante o variable, esta última se considera amplificando el campo eléctrico local. En base a ello, con el modelo aquí planteado se estudian tres casos, uno con tasa de bombeo constante para el sistema PMMA:Eu³⁺ y dos con campo eléctrico local amplificado uno para una matriz huésped con perfil de índice de refracción variable y otro incorporando nanopartículas de metales nobles, ambos sistemas dopados con iones donantes y aceptores.

Para el primer caso se obtiene la emisión roja a partir de polimetilmetacrilato (PMMA) dopado con iones de europio (Eu³⁺) bajo excitación ultravioleta. Las muestras de PMMA:Eu³⁺ se sintetizaron mediante polimerización de radicales libres y se caracterizan por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de fotoluminiscencia. La interacción entre iones Eu³⁺ se estudia a través de los espectros de emisión de las muestras de PMMA:Eu³⁺ con diferentes concentraciones. La respuesta de las emisiones luminiscentes se analiza teóricamente utilizando el modelo de ecuaciones de razón con enfoques macroscópico y microscópico. La solución numérica del modelo concuerda con los resultados experimentales. Se calcula la distancia de Förster y la relación entre la tasa de bombeo y la constante de relajación radiativa y no radiativa del sistema PMMA:Eu³⁺, y se demuestra que la tasa de transferencia de energía y la eficiencia cuántica para ambos enfoques concuerdan.

En el segundo caso, se considera tasa de bombeo variable para estudiar la mejora de las propiedades luminiscentes de PMMA dopado con diferentes densidades de iones donantes y aceptores a través de las resonancias plasmónicas de nanopartículas de oro y plata.

La dinámica luminiscente se estudia con el modelo de ecuaciones de razón donde el campo eléctrico se calcula con la caja de herramientas MNPBEM Matlab. Los resultados muestran que la luminiscencia de los iones puede aumentar en la proximidad de nanopartículas esféricas de oro y plata debido al cambio en el campo óptico y las tasas de transición. Además, los cálculos permiten encontrar las condiciones óptimas de las nanopartículas, tamaño y longitud de onda de excitación para lograr la máxima amplificación del campo óptico y, por tanto, la máxima amplificación de la emisión de los iones.

Finalmente, la tasa de bombeo variable también se observa en el caso de estructuras multicapa tipo rugate a base de silicio poroso con iones activos incorporados. Las estructuras multicapa estudiadas aquí constan de diferentes perfiles de índice de refracción sinusoidales diseñados para mostrar la mayor amplificación del campo eléctrico a una longitud de onda de 1 μm . Demostramos que es posible aumentar la localización del campo eléctrico optimizando los parámetros de diseño y, por lo tanto, mejora directamente la fotoluminiscencia de los iones activos. Las propiedades luminiscentes de los iones activos incorporados en estas estructuras se calculan a partir del modelo basado en la teoría de Förster, considerando el efecto del campo eléctrico debido a las estructuras y los procesos de transferencia de energía entre donantes y aceptores. Se demuestra que una mayor intensidad en la emisión de iones se obtiene de las estructuras con mayor amplificación del campo eléctrico. Además, se observa que la emisión de iones activos depende de la estructura multicapa de silicio poroso y de la concentración de iones. Asimismo, se observa mayor luminiscencia a medida que aumenta la densidad del aceptor. De la misma manera, la vida útil del donante y del aceptor también depende de la densidad del aceptor, aunque no depende de la estructura de silicio poroso.

El modelo aquí propuesto predice adecuadamente la dinámica luminiscente de iones activos en diferentes matrices en función de la tasa de bombeo de excitación y la concentración de los iones, además con este se pueden optimizar las propiedades necesarias para maximizar la luminiscencia de este tipo de iones.

Study of the luminescent dynamics as a function of pumping by means of Förster's theory

Abstract

Materials doped with active ions, such as rare earth ions (TR), have generated great interest due to their potential applications, such as lasers, optical amplifiers, motion sensors, temperature, etc. The intensity of the luminescence of rare earth ions depends on the ion density, the properties of the host matrix and, among others, the excitation pump rate. The luminescent dynamics of this type of active ions is studied through ratio equations, based on Förster's theory, which views active ions as donors and acceptors. In the present thesis, we present a ratio equation model based on Förster theory, which allows studying the luminescent dynamics of rare earth ions, but extended to consider the excitation pump rate. The excitation pump rate is then considered constant or variable, the latter being considered to amplify the local electric field. Based on this, with the model proposed here, three cases are studied, one with a constant pumping rate for the PMMA:Eu³⁺ system and two with an amplified local electric field, one for a host matrix with an index profile. variable refraction and another incorporating noble metal nanoparticles, both systems doped with donor and acceptor ions.

For the first case, the red emission is obtained from polymethylmethacrylate (PMMA) doped with europium ions (Eu³⁺) under ultraviolet excitation. The PMMA:Eu³⁺ samples were synthesized by free radical polymerization and characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence spectroscopy. The interaction between Eu³⁺ ions is studied through the emission spectra of PMMA:Eu³⁺ samples with different concentrations. The response of luminescent emissions is analyzed theoretically using the ratio equation model with macroscopic and microscopic approaches. The numerical solution of the model agrees with the experimental results. The Förster distance and the relationship between the pump rate and the radiative and non-radiative relaxation constant of the PMMA:Eu³⁺ system are calculated, and it is shown that the energy transfer rate and the quantum efficiency For both approaches they agree.

In the second case, variable pump rate is considered to study the improvement of the luminescent properties of PMMA doped with different densities of donor and acceptor ions through the plasmonic resonances of gold and silver nanoparticles. The luminescent dynamics is studied with the ratio equation model where the electric field is calculated with

the MNPBEM Matlab toolbox. The results show that ion luminescence can increase in the proximity of spherical gold and silver nanoparticles due to the change in optical field and transition rates. In addition, the calculations allow finding the optimal conditions of the nanoparticles, size and excitation wavelength to achieve the maximum amplification of the optical field and, therefore, the maximum amplification of the ion emission.

Finally, the variable pumping rate is also observed in the case of rugate-type multilayer structures based on porous silicon with incorporated active ions. The multilayer structures studied here consist of different sinusoidal refractive index profiles designed to show the greatest amplification of the electric field at a wavelength of 1 μm . We show that it is possible to increase the localization of the electric field by optimizing the design parameters and therefore directly enhancing the photoluminescence of the active ions. The luminescent properties of the active ions incorporated in these structures are calculated from the model based on Förster theory, considering the effect of the electric field due to the structures and the energy transfer processes between donors and acceptors. It is shown that a greater intensity in the emission of ions is obtained from structures with greater amplification of the electric field. Furthermore, it is observed that the emission of active ions depends on the multilayer structure of porous silicon and the ion concentration. Likewise, greater luminescence is observed as the density of the acceptor increases. Likewise, the lifetime of the donor and acceptor also depends on the density of the acceptor, although it does not depend on the porous silicon structure.

The model proposed here adequately predicts the luminescent dynamics of active ions in different matrices depending on the excitation pump rate and the concentration of the ions, and with it the necessary properties can be optimized to maximize the luminescence of this type of ions.

Publicaciones

- A. Rivera, Z. Lazcano, O. Meza, "Enhanced photoluminescence of active ions in rugate type multilayer structures", *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 436, 114410, (2023).
- A. Rivera, Z. Lazcano, A.L. González, O. Meza, "Plasmon-enhanced luminescence of rare-earth ions by gold and silver nanoparticles in PMMA", *Materials Today Communications*, 34, 104967, (2023).
- A. Rivera, Z. Lazcano, S.A. Sabinas-Hernández, O. Meza, "Luminescence Mechanism Modeling in Eu^{3+} doped Polymethyl Methacrylate by microscopic and macroscopic approaches", *Materials Today Communications*, 35, 106389, (2023).

Participación en eventos

- Efecto de nanopartículas metálicas en la emisión de tierras raras, Anahi Rivera Zepeda, Octavio Meza, Reunión Anual de la División de Estado Sólido de la Sociedad Mexicana de Física (virtual), Puebla (2021).
- Efecto de nanopartículas de Au y Ag en la emisión de tierras raras, O. Meza, A. Rivera, LXIV Congreso Nacional de Física, Tijuana, Baja California, México (2021).
- Mecanismo de luminiscencia en PMMA dopado con Eu^{3+} y Gd^{3+} , A. Rivera, Z. Lazcano, O. Meza, LXV Congreso Nacional de Física, Zacatecas, Zac., México (2022).

Índice general

1	Introducción	1
2	Modelo basado en la teoría de Förster	5
3	Dinámica luminiscente en PMMA dopado con Eu^{3+}	12
3.1	Detalles experimentales	14
3.2	Propiedades luminiscentes de $PMMA : Eu^{3+}$	15
3.3	Modelo de ecuación de razón	18
3.4	Resultados numéricos	21
3.5	Coordenada de color de $PMMA : Eu^{3+}$	25
3.6	Conclusiones	26
4	Luminiscencia de tierras raras mejorada por resonancia plasmónica	28
4.1	Métodos	29
4.2	Resultados y discusión	31
4.3	Conclusiones	42
5	Dinámica luminiscente de iones activos en sistemas tipo rugate con perfil de índice de refracción variable	44
5.1	Marco Teórico	47
5.1.1	Modelo de transferencia de energía de resonancia de Förster	47
5.1.2	Diseño de las estructuras tipo rugate	48
5.2	Resultados	49
5.2.1	Optimización de parámetros	49
5.2.2	Distribución de intensidad de campo eléctrico y transmitancia	54
5.2.3	Emisión de donantes y aceptores	56
5.2.4	Amplificación de la emisión y la eficiencia de transferencia de energía	57
5.2.5	Tiempo de vida de donantes y aceptores	59
5.3	Conclusiones	61
6	Conclusiones	62
	Bibliografía	64

Capítulo 1

Introducción

La luminiscencia es la emisión de luz de un sistema que es excitado por alguna forma de energía. La fotoluminiscencia ocurre después de la excitación con luz (es decir, radiación electromagnética dentro del rango óptico). Por lo tanto, considerando que una intensidad I_0 ingresa al material y una intensidad I sale de él, la intensidad emitida I_{em} debe ser proporcional a la intensidad absorbida; es decir, $I_{em} \propto (I_0 - I)$. En general, se escribe que:

$$I_{em} = \eta(I_0 - I), \quad (1.1)$$

donde las intensidades, I_0 , I_{em} e I , están dadas en fotones por segundo y η es llamada eficiencia luminescente o eficiencia cuántica. Definida de tal manera, η representa la relación entre los fotones emitidos y absorbidos, y puede variar de 0 a 1. La emisión de luz de un sistema que es excitado se debe a que los centros excitados pueden decaer al estado fundamental mediante procesos radiativos (emisores de luz) y no radiativos, dando una señal de intensidad de tiempo de decaimiento. La velocidad total de decaimiento A_T se escribe como:

$$A_T = A + A_{nr}, \quad (1.2)$$

siendo A la velocidad radiativa y A_{nr} la velocidad no radiativa. Con la velocidad total de decaimiento se define el tiempo de vida como $\tau = 1/A_T$, el cual se expresa comúnmente en μs . Este tiempo de vida representa el tiempo en que la intensidad emitida decae a I_0/e . Como τ se mide a partir de un experimento de luminiscencia pulsada, se llama fluorescencia o tiempo de vida de luminiscencia [1]. La intensidad de luz emitida depende entre otras cosas de la concentración del centro luminescente, estos centros consisten de iones dopantes, como

los iones de tierras raras (TR), que se introducen intencionalmente en materiales huésped.

Es conocido que la incorporación de iones de TR en diferentes materiales modifica, significativamente, las propiedades ópticas del material original [2]. Los materiales dopados con iones de tierras raras han generado un gran interés debido a sus aplicaciones potenciales en varios campos como diodos emisores de luz orgánicos (OLED), diodos láser, telecomunicaciones, guías de onda óptica, celdas solares, amplificadores ópticos, sensores de temperatura, entre otras, debido a sus notables propiedades, como tiempo de vida largo (del orden de μs o ms) y una característica línea estrecha de emisión en la región óptica [3], [4], [5], [6], [7].

Los iones de tierras raras (TR) más comúnmente utilizados son los llamados iones lantánidos. Los iones lantánidos se forman por ionización de los átomos ubicados en la tabla periódica después del lantano: desde el átomo de cerio (número atómico 58), que tiene una configuración electrónica externa $5s^25p^65d^14f^16s^2$, hasta el átomo de iterbio (número atómico 70), con una configuración electrónica externa $5s^25p^64f^{14}6s^2$. Estos átomos son usualmente incorporados como cationes divalentes o trivalentes. En los iones trivalentes $5d$, $6s$ y algunos electrones $4f$ se eliminan, por lo que los iones $(TR)^{3+}$ se encargan de las transiciones entre los subniveles de energía electrónica de la configuración electrónica $4f^n$. Los electrones $4f^n$ son, de hecho, los electrones de valencia responsables de las transiciones ópticas. Estos electrones de valencia están protegidos por los electrones externos $5s$ y $5p$ de las configuraciones menos energéticas $5s^25p^6$. Debido a este efecto protector, los electrones de valencia de los iones de tierras raras trivalentes se ven afectados débilmente por el medio en el que se encuentran [1].

Los iones de tierras raras pueden tener una baja eficiencia de emisión y una pequeña sección transversal de absorción, estas características han sido consideradas los obstáculos más significativos para expandir las aplicaciones de los iones de tierras raras en dispositivos ópticos, optoelectrónicos, etc. Estas propiedades pueden ser mejoradas al amplificar el campo electromagnético local, lo cual significa que la emisión de los iones de tierras raras depende del bombeo de excitación.

Múltiples investigaciones se han desarrollado sobre la luminiscencia de materiales dopados con iones de tierras raras $(TR)^{3+}$ [8], [9], [10] considerando en la mayoría de estas el campo electromagnético constante y algunos trabajos han reportado la mejora de la luminiscencia con la amplificación del campo electromagnético local a través de matrices con nanopartículas metálicas incorporadas, matrices con perfil de índice de refracción variable,

etc. Sin embargo, en estas investigaciones no se ha explicado el proceso de la dinámica luminiscente y su dependencia con el bombeo de excitación.

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) [11]. Este método fue utilizado por Förster, quien formuló su teoría partiendo de que se podían estudiar las reacciones entre estados electrónicamente excitados y los demás estados electrónicos en el rango de nanosegundos simplemente estudiando la fluorescencia. El fenómeno de la captación de luz, la transferencia de energía y la fotosíntesis fueron cuestiones que fascinaron a Förster y a Franck, este último dio la primera prueba experimental de que la energía electrónica puede ser intercambiada sin radiación entre los átomos y estableció el principio de que "Si ha de tener lugar una transferencia de energía efectiva desde moléculas inicialmente excitadas hasta moléculas apagadas, los estados excitados de las moléculas apagadas deben estar en resonancia energética con los estados principalmente excitados". Por otro lado, Kallmann y London propusieron una teoría de la transferencia de energía, que puede ser considerada como un precursor de la teoría de Förster, que se basa en la idea de que la eficiencia de transferencia depende de la resonancia y la distancia correcta. Förster basándose en estos principios y en su profundo conocimiento de la mecánica cuántica, nos dio la teoría de la transferencia no trivial de energía electrónica en sistemas moleculares, la "transferencia de energía por resonancia de Förster (FRET)". La teoría de Förster une teoría y experimento explicando la relación entre la superposición espectral, la transferencia de energía y la proximidad entre moléculas excitadas (donantes) y moléculas en estado base (aceptores). Para observar FRET, se deben cumplir las siguientes condiciones [12]:

1. El donante y el aceptor deben tener fuertes transiciones electrónicas en UV, visible o IR.
2. Debe existir una superposición espectral entre la emisión del donante y la absorbancia del aceptor.
3. El donante y el aceptor deben estar cerca, pero no demasiado, es decir, sus orbitales no se deben traslapar.

En la presente tesis, se presenta un modelo de ecuaciones de razón basado en la teoría de Förster, que considera la tasa de bombeo. Con este modelo se estudian tres casos, uno con tasa de bombeo constante para el sistema $PMMA : Eu^{3+}$, y dos con campo eléctrico local amplificado para una matriz huésped con perfil de índice de refracción variable e incorporando nanopartículas de metales nobles, respectivamente. Para ello, se plantearon los siguientes objetivos:

1. Proponer un modelo fenomenológico basado en la teoría de Förster que considere la tasa de bombeo de excitación.
2. Estudiar la dinámica luminiscente de iones activos como donantes y aceptores en diferentes medios con campo electromagnético constante y variable.

En el capítulo 2 se describe la teoría de Förster, las consideraciones que hizo para el mecanismo de transferencia de energía por resonancia y sus ecuaciones de razón. Además, se muestra el modelo propuesto el cual considera la tasa de bombeo de excitación, este modelo se escribe con dos enfoques, microscópico y macroscópico. En el capítulo 3 se utiliza el modelo basado en la teoría de Förster para estudiar la dinámica luminiscente del sistema $PMMA : Eu^{3+}$, se muestran los espectros de excitación y emisión, a partir de los datos experimentales y el modelo propuesto se encuentran parámetros luminiscentes como la distancia de Förster, la razón de la tasa radiativa y no radiativa y la tasa de bombeo, esta última se considera constante en todo el medio. Adicionalmente, se relacionan el enfoque microscópico y macroscópico. El capítulo 4 muestra la aplicación del modelo basado en la teoría de Förster, en donde la tasa de bombeo es variable en el medio, debido a la incorporación de nanopartículas de Au y Ag y la resonancia plasmónica superficial generada por dichas nanopartículas. La optimización del diámetro de las nanopartículas metálicas y la longitud de onda de excitación, así como el estudio de la dinámica luminiscente de iones donantes y aceptores se muestran en este capítulo. Finalmente, en el capítulo 5 se estudia nuevamente la dinámica luminiscente de iones donantes y aceptores en medios con perfil de índice de refracción variable que generan modos localizados, lo cual se ve reflejado en la amplificación del campo electromagnético local y por lo tanto en la tasa de bombeo de excitación.

Capítulo 2

Modelo basado en la teoría de Förster

Existen al menos cuatro mecanismos diferentes por los cuales la energía de excitación puede transferirse de un ion en estado excitado (donante) a un ion en estado base (aceptor). Estos son: transferencia de energía por resonancia, reabsorción, formación compleja e inhibición por colisión. La transferencia de energía por resonancia (también llamada FRET por sus siglas de Förster Resonance Energy Transfer), es la transmisión sin radiación de una energía cuántica desde su sitio de absorción hasta el sitio de su utilización en una molécula, o sistema de moléculas, por interacción resonante entre iones. En su teoría clásica de la transferencia de energía, Förster visualizó a un donante o un aceptor como un grupo de osciladores tipo dipolo acoplados. Este grupo de osciladores se pueden visualizar como esferas de radio R_D que contienen todas estas cargas del donante. Del mismo modo, el aceptor es un grupo de cargas oscilantes contenidas en una esfera alrededor de su centro con radio R_A . La secuencia de tal proceso de transferencia de energía ha sido bosquejado en la Figura 2.1: (1) El centro D, llamado donante, absorbe la luz de excitación $h\nu_D$ y cambia a un estado excitado D: (2) y (3) Este centro donante luego se relaja a su estado fundamental transmitiendo su energía de excitación a un segundo centro A, llamado aceptor, que cambia a un estado excitado A: (4) Finalmente, este centro aceptor se relaja a su estado fundamental emitiendo su propia radiación característica $h\nu_A$ [1]. En el campo cercano, la distancia R_{DA} entre el centro del donante y el del aceptor es mucho más grande que R_D y también mucho más grande que R_A . Como resultado, la aproximación dipolo ideal es válida. Cuando

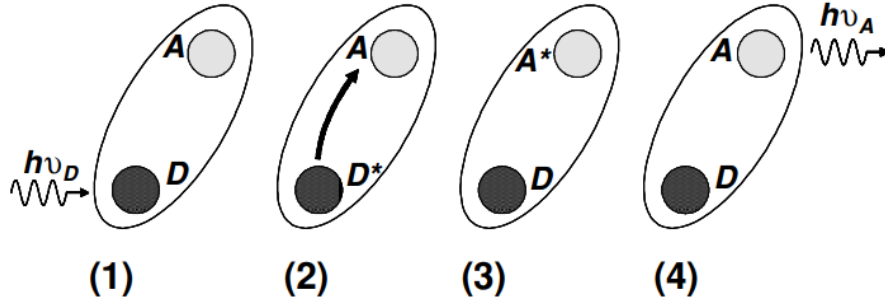


Figura 2.1: Pasos secuenciales para un proceso de transferencia de energía no radiativa. Figura tomada de la referencia [1].

los osciladores del donante están en un campo electromagnético externo causado por la luz que puede excitar al donante, los osciladores en el donante oscilarán y causarán su propio campo electromagnético. Los osciladores del aceptor a menudo no responden al campo electromagnético externo, pero pueden ser sensibles al campo eléctrico de los osciladores del donante.

Con estas consideraciones, Förster en 1959 propuso la siguiente expresión para la tasa de transferencia de energía entre los iones

$$W_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_{06}}{R_{DA}} \right)^6, \quad (2.1)$$

donde R_{06} es la distancia de Förster definida por [12]

$$R_{06} = \frac{9(\ln 10)\kappa^2\Phi_D J}{128\pi^5 n^4 N'_A}, \quad (2.2)$$

es la distancia entre el ion donante y aceptor cuando la eficiencia de transferencia es del 50%. La ecuación (2.2) describe el caso de un medio homogéneo e infinito, y depende de las características del medio como: el índice de refracción n , el factor de orientación entre los iones κ , la cual es definida como $\kappa = \cos(\theta_T) - 3\cos(\theta_D)\cos(\theta_A)$ donde θ_D es el ángulo entre el momento de transición de emisión del donante y la línea de conexión donante-aceptor, θ_A es el ángulo entre el momento de transición de absorción del aceptor y la línea de conexión donante-aceptor y θ_T es el ángulo entre el momento de transición de emisión del donante y el momento de transición de absorción del aceptor, J que es una integral de superposición de las principales bandas de emisión del donante y las bandas de absorción

del aceptor, $J = \int f_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda$, donde λ es la longitud de onda de la luz, $\epsilon_A(\lambda)$ es el coeficiente de extinción molar del aceptor and $f_D(\lambda)$ es el espectro de fluorescencia del donante normalizado en la escala de longitud de onda, Φ_D es el rendimiento cuántico, es decir, representa la relación entre los fotones emitidos y absorbidos del donante en ausencia de aceptor y N'_A es la constante de Avogadro.

Finalmente, Förster propuso sus ecuaciones de razón las cuales son un sistema de ecuaciones diferenciales tipo Lotka-Volterra (o ecuaciones depredador-presa) [13], éstas son un par de ecuaciones diferenciales de primer orden, acopladas, no lineales, que Förster usó para estudiar los procesos luminiscentes entre iones. Las ecuaciones de razón microscópicas propuestas por Förster son las siguientes

$$\frac{dP_i(D^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D}P_i(D^1) - \sum_{j=1}^{N_A} W_{ij}P_i(D^1)P_j(A^0) \quad (2.3)$$

con $i = 1, \dots, N_D$,

$$\frac{dP_j(A^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_A}P_j(A^1) + \sum_{i=1}^{N_D} W_{ij}P_i(D^1)P_j(A^0) \quad (2.4)$$

con $j = 1, \dots, N_A$,

donde W_{ij} es la tasa de transferencia de energía, del i -ésimo donante al j -ésimo aceptor, dada por la ecuación (2.1); $P_i(D^1)$ y $P_j(A^1)$ son las probabilidades de que el i -ésimo ion donante y el j -ésimo ion aceptor se encuentren excitados al tiempo t ; $P_j(A^0)$ es la probabilidad de que el j -ésimo ion aceptor se encuentre en el estado base, τ_A , τ_D son el tiempo de vida del aceptor y donante respectivamente, en ausencia de transferencia de energía (tiempo de vida del ion libre), N_A y N_D son el número total de aceptores y donadores respectivamente.

El modelo de Förster tiene fuertes consideraciones, algunas de ellas son:

1. Las moléculas están distribuidas aleatoriamente a través del espacio tridimensional.
2. La transferencia de energía de resonancia es posible a una tasa apreciable de donante a aceptor, pero la transferencia en la dirección opuesta es insignificante.
3. La difusión traslacional es lenta en comparación con la velocidad de transferencia, de modo que las distancias entre pares donante-aceptor no cambian significativamente durante el tiempo de la transferencia. Es decir, tanto aceptores como donadores se consideran estáticos.

4. Inicialmente todos o la gran mayoría de los aceptores se encuentran en el estado base y la probabilidad de encontrar al aceptor excitado en cualquier tiempo es muy pequeña [12].

Las ecuaciones de razón (2.3) y (2.4) se pueden extender para considerar mecanismos luminiscentes no considerados por Förster, en el modelo aquí propuesto se considera la excitación de los iones donantes a través de la tasa de bombeo φ_i , que es el campo electromagnético externo que reciben los iones donantes, por lo tanto la ecuación (2.3) se puede escribir por la ecuación (2.5)

$$\frac{dP_i(D^1)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D}P_i(D^1) - \sum_{j=1}^{N_A} W_{ij}P_i(D^1)P_j(A^0) + \varphi_iP_i(D^0). \quad (2.5)$$

Las ecuaciones (2.4) y (2.5) son ecuaciones de razón microscópicas, las cuales consideran la probabilidad de que cada ion se encuentre ya sea en el estado excitado o en el estado base, por lo tanto el número de ecuaciones diferenciales es igual al número de iones.

Por otro lado, las ecuaciones de razón también se pueden expresar desde un enfoque macroscópico, en donde cada ecuación diferencial corresponde a la densidad de población de iones por unidad de volumen de cada nivel energético. Considerando solo dos niveles de energía, el excitado y el base, tanto para donantes como aceptores. Las ecuaciones de razón macroscópicas considerando la tasa de bombeo se escriben como

$$\frac{dN_D^1}{dt} = -\frac{1}{\tau_D}N_D^1 - CN_D^1N_A^0 + \varphi_iN_D^1, \quad (2.6)$$

$$y \frac{dN_A^1}{dt} = -\frac{1}{\tau_A}N_A^1 + CN_D^1N_A^0, \quad (2.7)$$

donde N_D^1 , N_A^1 , N_D^0 y N_A^0 son la densidad de donantes y aceptores en los estados excitado y fundamental, respectivamente. C es la tasa de transferencia de energía macroscópica, la cual depende principalmente de la concentración de los iones y la distancia de Förster. τ_A , τ_D son como se mencionó anteriormente el tiempo de vida del aceptor y donante, respectivamente. La solución a las ecuaciones de razón se puede visualizar de dos formas, en su forma estacionaria o de forma dinámica. 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 la derivada de las poblaciones en función del

tiempo es cero. Experimentalmente, un sistema estacionario se alcanza cuando a nuestro material se le bombea con un haz continuo hasta que las densidades de población alcanzan un valor constante (estacionario) y por tanto su derivada en el tiempo es cero. La solución estacionaria permite relacionar de manera proporcional la integral del espectro de emisión en función de la longitud de onda, como se muestra en la ecuación (2.8), con la tasa de decaimiento de los donadores sin que ocurra transferencia de energía.

$$N_A^1 = k \int I(\lambda) d\lambda, \quad (2.8)$$

donde k es la constante de proporcionalidad, $\int I(\lambda) d\lambda$ es la integral del espectro de emisión alrededor todas las transiciones 5D_0 . Esta aproximación simplifica de manera considerable la solución del sistema de ecuaciones de razón 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 ecuaciones de diferenciales. El tiempo de vida de un estado se puede cuantificar monitoreando el decaimiento de la intensidad de la fluorescencia, $I_{exp}(t)$, debida a la relajación radiativa de dicho estado. En el caso más sencillo se puede considerar que la curva de decaimiento de la intensidad en la fluorescencia tiene un comportamiento exponencial. Sin embargo, experimentalmente no todas las curvas de decaimiento tienen un comportamiento exponencial [14], pero es posible estimar su tiempo de decaimiento (llamado tiempo de vida efectivo) utilizando la siguiente relación [11],

$$\tau_{eff} = \frac{\int_0^\infty I_{exp}(t) dt}{I_{exp}(0)}. \quad (2.9)$$

La innovación más importante de Förster fue incorporar parámetros obtenidos experimentalmente como espectros, rendimiento cuántico y tiempos de vida dentro de su teoría, haciéndola accesible y extremadamente útil [12]. Esta incorporación de parámetros experimentales a la teoría a través de la solución permite encontrar las constantes luminiscentes como los tiempos de vida τ_A y τ_D y las distancias de Förster R_{06} .

Adicionalmente, los espectros de emisión se pueden utilizar para calcular la coordenada de color de la luz emitida, ya que los cambios en los espectros de emisión con la concentración de dopante, el ojo humano los percibe como un cambio de color e intensidad luminosa. Para estudiar la dependencia del color con la concentración de dopante dejando

a un lado apreciaciones subjetivas, se puede utilizar la convención internacional de iluminación de (CIE 1931). La determinación de la coordenada de color está definida por los valores de triestímulo X, Y y Z [15], [16]. Estos valores están relacionados a la sensibilidad del ojo humano a percibir los tres colores rojo, verde y azul.

$$X = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda)\tilde{X}(\lambda)d\lambda, \quad (2.10)$$

$$Y = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda)\tilde{Y}(\lambda)d\lambda, \quad (2.11)$$

$$Z = \int_{400nm}^{700nm} I(\lambda)\tilde{Z}(\lambda)d\lambda, \quad (2.12)$$

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

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad (2.13)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad (2.14)$$

Con las coordenadas x,y se deriva el espacio de color CIE x y y . La carta de cromaticidad del espacio CIE 1931 se muestra en la Figura 2.2, la carta representa todas las cromaticidades visibles para una persona promedio.

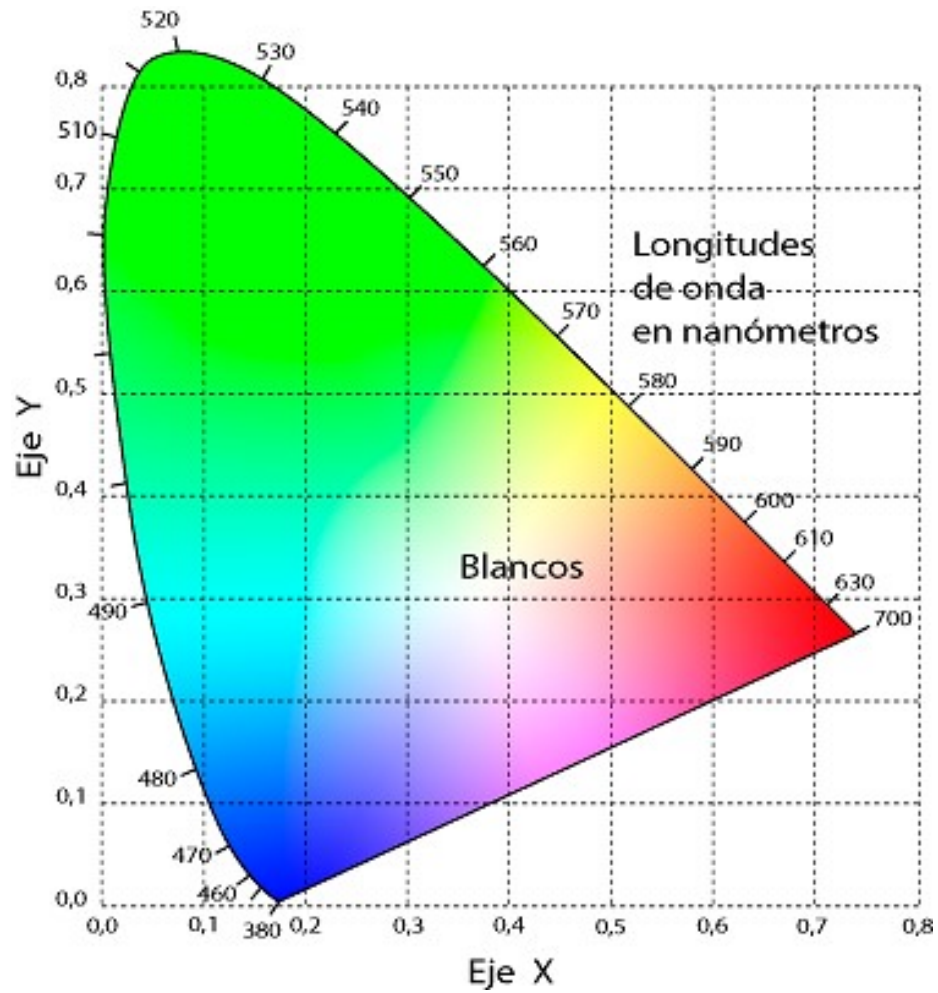


Figura 2.2: Carta de cromaticidad del espacio CIE 1931, x y y son variables adimensionales. Imagen tomada de la referencia [17]

Capítulo 3

Dinámica luminiscente en PMMA dopado con Eu^{3+}

La luminiscencia de los compuestos de tierras raras (TR) es ampliamente estudiada debido a sus interesantes características espectrales y aplicaciones significativas. Específicamente, los polímeros dopados con TR exhiben, además de las características propiedades ópticas como estrecha línea de emisión, larga vida útil, largo cambio Stokes y bajo efecto de fotoblanqueo [18], muchas otras propiedades deseables como: alta transparencia, alta resistencia al impacto y la posibilidad de termofusión. Este último brinda la posibilidad de producir fibras ópticas, guías de ondas, películas, recubrimientos o agentes de interfaz [2]. En este sentido, el polimetilmetacrilato (PMMA) es un material huésped apropiado para el desarrollo de materiales altamente luminiscentes, ya que posee las propiedades mencionadas anteriormente y, además, posee excelentes propiedades físico-químicas, entre ellas la resistencia química (es resistente a muchos reactivos inorgánicos, hidrocarburos alifáticos, solventes no polares, ácidos acuosos diluidos y álcalis), y protección contra la radiación UV [19]. La síntesis de PMMA se puede realizar mediante diferentes métodos, como la polimerización en bulto, en solución, en suspensión y en emulsión [20]. La polimerización por el mecanismo de radicales libres representa uno de los métodos más utilizados para producir polímeros. Este método es una reacción típica de radicales libres en bulto. Es decir, hay un paso de iniciación, cuando se forman los radicales; un paso de propagación, cuando se desarrollan los productos; y un paso de terminación, cuando terminan las reacciones en cadena de radicales libres. En las reacciones de polimerización, la propagación suele ser una

reacción en cadena [21].

Los polímeros dopados con tierras raras se han fabricado y utilizado ampliamente como dispositivos luminiscentes de alto rendimiento, en células solares, en diodos emisores de luz (LED y OLED), para fabricar pantallas planas, fibras ópticas y amplificadores, para ajustar el color, generar imágenes multimodales, y dispositivos fotónicos [22]- [28]. Además, los polímeros dopados con TR se han utilizado en materiales funcionales basados en las características electrónicas, ópticas y químicas que surgen de los electrones 4f de los iones TR [29]. Entre las tierras raras, el europio (Eu^{3+}) se usa ampliamente como un ion eficaz para la emisión de luz roja debido a la pureza de su color. La gran pureza de color (superior al 95%) y la alta intensidad de emisión se deben principalmente a que la mayor parte de la relajación de los niveles excitados se realiza en un solo nivel (5D_0) y este tiene un alto gap de energía ($\Delta E \approx 15000\text{cm}^{-1}$) con respecto a los niveles basales (${}^7F_J, J = 1, 2, 3, 4$), esto favorece que la mayoría de las relajaciones sean radiativas [30].

Para estudiar las propiedades luminiscentes de los materiales con iones activos, se consideran diferentes tipos de mecanismos de transferencia de energía, estos mecanismos incluyen la transferencia de energía por resonancia de Förster (FRET) y la transferencia de carga [12]. FRET es un fenómeno de transferencia de energía no radiativa entre un ion donante excitado y un ion aceptor que ocurre a través de la interacción dipolo-dipolo de donante y aceptor, y la emisión ocurre desde el aceptor [31]. Un modelo luminiscente basado en la teoría de Förster se puede definir a través de ecuaciones de razón desde dos enfoques, uno llamado macroscópico y otro microscópico. Las ecuaciones de razón macroscópicas consideran la población de densidad de iones de cada nivel de energía, mientras que las ecuaciones de razón microscópicas relacionan una ecuación diferencial para cada nivel de energía de cada ion dentro de la matriz huésped [11]. En ambos casos, las ecuaciones de razón describen los mecanismos de excitación, como la tasa de bombeo, y los mecanismos de desexcitación, como la relajación radiativa y no radiativa, así como la relajación cruzada entre un ion excitado y un ion en estado fundamental. La solución de las ecuaciones de razón que incorporan los datos experimentales obtenidos de los espectros de emisión permite encontrar las constantes luminiscentes como la constante de relajación radiativa y no radiativa, la distancia de Förster y la tasa de transferencia de energía por resonancia. La constante de relajación radiativa y no radiativa es la tasa de decaimiento total desde el estado excitado hasta el estado fundamental. Por otro lado, la distancia de Förster es la distancia a la que se produce una transferencia de energía del 50%, dando información sobre la interacción

entre iones. Una distancia de Förster grande ($R_{06} \approx 6$) garantiza una gran eficiencia de transferencia de energía, mientras que una distancia de Förster pequeña ($R_{06} \lesssim 1$) garantiza una mayor respuesta fluorescente [12].

En este capítulo, se describe la síntesis de PMMA dopado con Eu^{3+} mediante un método de polimerización por radicales libres, luego se presentan los espectros de emisión luminiscente y, finalmente, se propone un modelo de ecuación de velocidad simple con enfoques macroscópicos y microscópicos interrelacionados para estudiar la interacción $Eu^{3+} - Eu^{3+}$. El modelo propuesto se basa en un sistema particular de ecuaciones diferenciales ordinarias y permite calcular la tasa de transferencia de energía y la distancia de Förster. Además, se calcula la relación tasa de bombeo/constante de relajación y, finalmente, se informa la coordenada de color para el sistema $PMMA : Eu^{3+}$.

3.1 Detalles experimentales

La síntesis consiste en mezclar 10 mL de metacrilato de metilo (MMA, 99%, Sigma Aldrich) con 40 mL de agua destilada. La mezcla resultante se calienta a 75°C con agitación constante y atmósfera de nitrógeno, luego se añaden 0.0375 g del iniciador de la reacción de polimerización, diclorhidrato de 2,2'-azo bis (2-metilpropión-amidina) (97%, Sigma Aldrich). En unos pocos minutos se forma una suspensión coloidal blanca, luego se agrega $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.9% Sigma Aldrich) como fuente de europio. La concentración de Eu^{3+} varía de 0.1% a 6% mol, lo que corresponde a una densidad de iones de 7.48×10^{18} a 4.49×10^{20} iones/cm³. La temperatura de reacción aumenta hasta aproximadamente 91°C donde se estabiliza y permanece así durante 2 h. Luego se deja enfriar a temperatura ambiente para luego secarse a 70°C por aproximadamente 4 h, obteniendo la resina en forma de polvo blanco.

Los espectros de excitación y emisión se obtienen usando un espectrofotómetro de fluorescencia Varian Cary Eclipse. Los espectros de excitación se miden de 250 a 450 nm ajustando la longitud de onda de emisión a 612 nm, mientras que los espectros de emisión se miden en el rango de 550 a 720 nm usando una longitud de onda de excitación de 395 nm.

3.2 Propiedades luminiscentes de PMMA : Eu^{3+}

El espectro de excitación de la muestra de PMMA: Eu^{3+} con densidad igual a 3.74×10^{20} iones/cm³, de la Figura 3.1, se mide observando la emisión máxima de Eu^{3+} a 612 nm, que corresponde a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. El espectro de excitación muestra las transiciones intrínsecas $4f - 4f$ desde el estado fundamental 7F_0 hasta diferentes niveles excitados de iones Eu^{3+} . Estas transiciones se asignan de la siguiente manera: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_2$ a 300 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_4$ a 320 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ a 364 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{J(2,4)}$ a 381 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ a 395 nm y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ a 416 nm, cabe mencionar que aunque solo se presenta un espectro, como se esperaba en todas las muestras se observan los mismos picos de excitación, ya que son las bandas características de excitación del ion de europio. La transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ es la más intensa, por lo que se utiliza 395 nm como longitud de onda de excitación para los espectros de emisión que se muestran en la Figura 3.2.

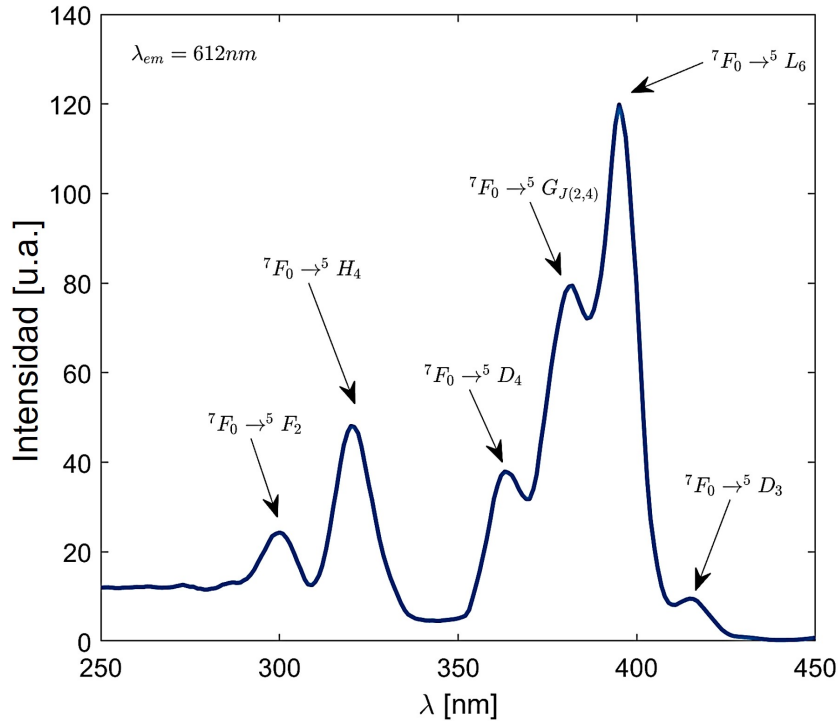


Figura 3.1: Espectro de excitación de la muestra de PMMA: Eu^{3+} con densidad igual a 3.74×10^{20} iones/cm³ monitoreando la emisión a 612 nm.

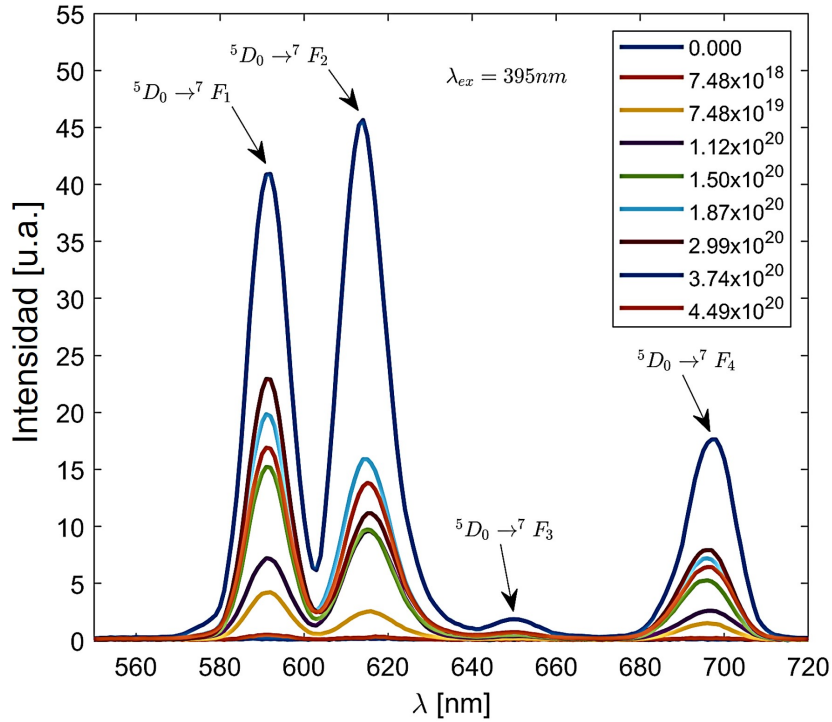


Figura 3.2: Espectros de emisión de PMMA: Eu^{3+} con diferente densidad de iones Eu^{3+} , N_T (en iones/cm³) y usando $\lambda_{ex} = 395$ nm.

Los espectros de emisión se registran a temperatura ambiente (300 K), en el rango de 550-720 nm con una longitud de onda de excitación de $\lambda_{ex} = 395$ nm (Figura 3.2). Los espectros de todas las muestras presentan la misma forma, con bandas cuya intensidad depende fuertemente de la densidad del ion activo Eu^{3+} . Las bandas de emisión observadas se atribuyen a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (donde $J = 1, 2, 3$ o 4) de los iones Eu^{3+} en la matriz de PMMA. La Figura 3.2 muestra la presencia de cuatro bandas en los espectros de emisión donde las más intensas se encuentran alrededor de 591 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) y 613 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Las otras bandas de emisión se observan a 650 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) y 698 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Las intensidades relativas de las transiciones más intensas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ están fuertemente influenciadas por la naturaleza de la matriz huésped y el entorno cristalino [18], [29], [32]. Por lo tanto, la dominancia de la transición de dipolo magnético (MD) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de Eu^{3+} significa que Eu^{3+} ocupa un sitio con simetría de inversión. Sin embargo, en el caso de ausencia de simetría de inversión en el sitio de Eu^{3+} ,

la emisión principal sería la transición del dipolo eléctrico (ED) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [29], [32].

Para cuantificar la dependencia de la intensidad de emisión de la densidad del dopante, la Figura 3.3 muestra (en círculos) la integral de los espectros de emisión (I) de 550 a 720 nm representados en función de la densidad de iones Eu^{3+} , N_T . Este rango de emisión corresponde a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ y la intensidad I es directamente proporcional a la población en el nivel de energía 5D_0 . Se observa, que el comportamiento de I es aumentar a medida que aumenta la densidad del ion Eu^{3+} . La línea discontinua de la Figura 3.3 corresponde al modelo teórico presentado en la siguiente sección, que predice el mismo comportamiento.

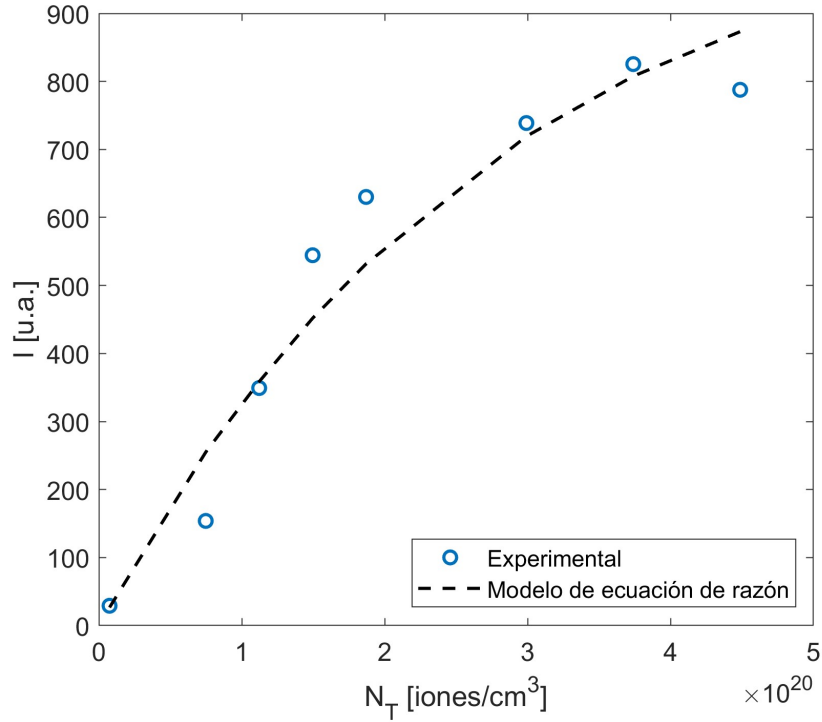


Figura 3.3: Integral de los espectros de emisión, I , en función de la densidad de iones Eu^{3+} , N_T , usando $\lambda_{ex} = 395nm$. Los círculos corresponden a los datos experimentales y la línea discontinua corresponde a los resultados teóricos discutidos a continuación.

Para describir los mecanismos luminiscentes, se propone un modelo de ecuación de velocidad con un enfoque tanto macroscópico como microscópico. En el enfoque macroscópico se estudia la población de iones por unidad de volumen del suelo y niveles excitados. Por

otro lado, el enfoque microscópico considera la probabilidad de que los iones estén excitados y en el estado fundamental en el tiempo t . Cabe mencionar que el enfoque microscópico permite encontrar la distancia de Förster.

3.3 Modelo de ecuación de razón

El mecanismo de transferencia de energía más simple para generar emisión roja con un bombeo de 395 nm se puede describir de la siguiente manera. Primero, algunos iones Eu^{3+} en el estado fundamental se excitan debido a la tasa de bombeo de la lámpara, φ . Una vez que algunos iones Eu^{3+} se excitan al nivel L , se produce una relajación rápida no radiativa desde el nivel superior de $Eu^{3+}L$ hasta el nivel inferior de energía 5D_0 . Entonces, cuando los iones Eu^{3+} están en el nivel de energía 5D_0 , pueden tener lugar los siguientes dos procesos: (a) relajación radiativa y no radiativa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 1, \dots, 4$) o (b) una relajación cruzada (${}^5D_0, {}^7F_j \rightarrow ({}^7F_j, {}^5D_0)$) entre iones Eu^{3+} .

En primer lugar, se considera el modelo microscópico en base a los resultados mostrados en la referencia [33]. En este modelo, se propone que el mecanismo de transferencia de energía del i -ésimo al j -ésimo ion Eu^{3+} puede describirse mediante,

$$\frac{dP_i^1}{dt} = -AP_i^1 - \sum_{j=1}^N W_{ij}P_i^1P_j^0 + \varphi P_i^0, \quad (3.1)$$

donde P_i^1 es la probabilidad de que el i -ésimo ion Eu^{3+} esté en estado excitado, φ es la tasa de bombeo (en s^{-1}), y P_i^0 y P_j^0 , son las probabilidades de que el i -ésimo donante y j -ésimo aceptor estén en el estado fundamental, las cuales son aproximadamente 1 para tasas de bombeo bajas. A es la constante de relajación radiativa y no radiativa y está definida por $A = 1/\tau$ (s^{-1}). W_{ij} es la tasa de transferencia de energía de resonancia de Förster (FRET), relacionada con la relajación cruzada entre el i -ésimo ion Eu^{3+} y el j -ésimo ion vecino Eu^{3+} , y está definida por la ecuación (2.1).

La solución estacionaria para la probabilidad de que el i -ésimo ion Eu^{3+} esté en estado excitado es,

$$P_i^1 = \frac{\varphi/A}{1 + R_{06}^6 \sum_{j=1}^N R_{ij}^{-6}} \quad (3.2)$$

Esta probabilidad es proporcional a la integral de los espectros de emisión experimental, es decir, $P_i^1 = k \int I_i(\lambda)d\lambda$, donde k es la constante de proporcionalidad, $\int I_i(\lambda)d\lambda$

es la integral del espectro de emisión de la muestra i alrededor de todas las transiciones 5D_0 , donde $i=1$ a 8, correspondientes a las 8 muestras dopadas con europio. La tasa de bombeo φ se considera constante, por lo que P_i^1 depende de φ , A , R_{06} , que es la distancia de Förster, y R_{ij}^{-6} . Este último corresponde a las distancias interiónicas e incluye el número de iones, N , por lo que está relacionado con la concentración o densidad de iones.

A partir de la solución dada en la ecuación (3.2), la eficiencia de transferencia de energía del i -ésimo ion y su rendimiento cuántico las definimos como,

$$T_i = \frac{R_{06}^6 \sum_{j=1}^N R_{ij}^{-6}}{1 + R_{06}^6 \sum_{j=1}^N R_{ij}^{-6}}, \quad (3.3)$$

$$\eta_i = \frac{1}{1 + R_{06}^6 \sum_{j=1}^N R_{ij}^{-6}}. \quad (3.4)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, en el modelo microscópico la eficiencia de transferencia de energía promedio para los N iones (T_m) y el rendimiento cuántico promedio (η_m) son,

$$T_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i, \quad (3.5)$$

$$\eta_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \eta_i. \quad (3.6)$$

Por otro lado, la ecuación de velocidad propuesta para el mecanismo de transferencia de energía en el modelo macroscópico basado en los resultados mostrados en la referencia [34] está dada por,

$$\frac{dN^1}{dt} = -AN^1 - CN^1N^0 + \varphi N^0, \quad (3.7)$$

donde N^1 y N^0 son las densidades de iones (en iones/cm³) en los estados excitado y fundamental, respectivamente. C es la tasa de transferencia de energía macroscópica por relajación cruzada y A es la constante de relajación radiativa y no radiativa (en s^{-1}).

Ahora, asumiendo, $P_i^1 = 1$, esto es, el i -ésimo ion en el estado excitado, por lo tanto $\sum_{i=1}^N P_i^1$ es el número total de iones excitados, y la densidad de los iones excitados puede escribirse como,

$$N^1 = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N P_i^1, \quad (3.8)$$

Por otro lado, si $P_i^0 = 1$ (considerando tasas de bombeo bajas), entonces $\sum_{i=1}^N P_i^0$ es el número total de iones en estado base, por lo que la densidad de iones en el estado fundamental se escribe como,

$$N^0 = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N P_i^0 = \frac{N}{V}, \quad (3.9)$$

Como se puede observar, los modelos microscópico y macroscópico están relacionados por las ecuaciones (3.8) y (3.9) a través de la ecuación (3.1).

La ecuación de velocidad microscópica, (3.1), para N iones multiplicada por $1/V$ es,

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N P_i^1 = -A \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N P_i^1 - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W_{ij} P_i^1 + \sum_{i=1}^N \varphi \frac{1}{V}, \quad (3.10)$$

Luego, usando las definiciones del modelo macroscópico para N^1 y N^0 de las ecuaciones (3.8) y (3.9), la ecuación de tasa microscópica (3.10) se reescribe como,

$$\frac{d}{dt} N^1 = -AN^1 - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W_{ij} P_i^1 + \varphi N^0, \quad (3.11)$$

Por comparación entre las ecuaciones (3.7) y (3.11), el producto de la tasa de transferencia de energía macroscópica, C , y la densidad de iones en el estado fundamental, N^0 , se escribe como,

$$CN^0 = \frac{\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W_{ij} P_i^1}{\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N P_i^1}, \quad (3.12)$$

Entonces, la tasa de transferencia de energía macroscópica es,

$$C = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N W_{ij} P_i^1}{N^0 \sum_{i=1}^N P_i^1}, \quad (3.13)$$

Además, en la aproximación considerada aquí, $N^0 + N^1 = N_T$, donde N_T es la densidad iónica nominal, es decir, la densidad iónica real en las muestras. Para una tasa de bombeo baja $N^0 \gg N^1$, entonces $N^0 \sim N_T$. De la ecuación (3.13), la tasa de

transferencia macroscópica depende de la distancia de Förster, las distancias interiónicas y la concentración de iones. Usando la definición de W_{ij} dada en la ecuación (2.1), C se reescribe como,

$$C = \frac{AR_{06}^6 H}{N_T}, \quad (3.14)$$

con,

$$H = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N R_{ij}^{-6} P_i^1}{\sum_{i=1}^N P_i^1}, \quad (3.15)$$

La constante de relajación radiativa y no radiativa (A) y la distancia de Förster (R_{06}) son parámetros constantes que caracterizan los materiales luminiscentes y se pueden encontrar a través de un ajuste numérico de los resultados de emisión experimental considerando la definición de P_i^1 en la ecuación (3.2). Por lo tanto, la probabilidad de emisión es función únicamente de la densidad de iones.

La eficiencia de transferencia de energía macroscópica (T_M) y el rendimiento cuántico macroscópico (η_M) son,

$$T_M = \frac{R_{06}^6 H}{1 + R_{06}^6 H}, \quad (3.16)$$

$$\eta_M = \frac{1}{1 + R_{06}^6 H}, \quad (3.17)$$

3.4 Resultados numéricos

Con el modelo descrito anteriormente, los parámetros característicos de la dinámica luminiscente del $PMMA : Eu^{3+}$, A y R_{06}^6 , se obtienen minimizando el cuadrado de la diferencia entre la integral del espectro de emisión, I , y la probabilidad de que los iones Eu^{3+} están en estado excitado, P^1 , es decir

$$f = \sum_{muestras} [(P^1 - I)^2], \quad (3.18)$$

donde $P^1 = \frac{\sum_{k=1}^{N_p} \sum_{i=1}^N P_{i,k}^1}{N_p}$ es el promedio de la probabilidad de emisión para N_p distribuciones aleatorias de N iones en cada muestra y es proporcional a la intensidad de

emisión. $P_{i,k}^1$ es la solución dada en la ecuación (3.2) para la k -ésima distribución de iones, y la suma en la ecuación (3.18) se realiza sobre todas las muestras.

Para calcular P^1 , se utilizan diferentes distribuciones aleatorias, $N_p = 8000$, para cada densidad de iones considerando un volumen cúbico de PMMA $V = (10\text{nm})^3$, con los N iones separados al menos 0.2 nm (más del doble de los radios de los iones). El modelo considerado aquí asume que los iones están lo suficientemente separados para evitar la transferencia de energía por intercambio [35].

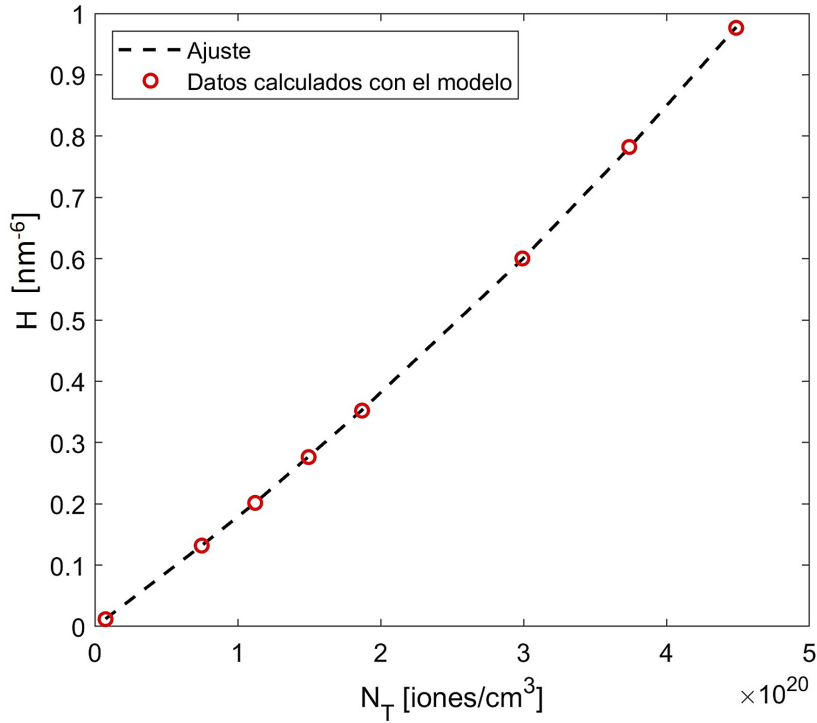


Figura 3.4: Los círculos corresponden a los resultados numéricos de H provenientes del modelo en función de la densidad iónica N_T , y la línea discontinua corresponde al ajuste cuadrático dado en la ecuación 3.19

La figura 3.3 muestra, en círculos, la integral de intensidad de emisión experimental y, en línea discontinua, la predicción del modelo correspondiente al mejor ajuste para R_{06} y φ/A , mediante la ecuación (3.2) y la minimización de la ecuación (3.18). Los valores de la distancia de Förster y la relación tasa de bombeo/constante de relajación son $R_{06} = 0.6602$ nm, lo cual significa que los iones de europio interactúan a distancias cortas y $\varphi/A = 0.2655$,

se puede decir entonces, que la tasa de emisión es más grande que la tasa de absorción. Como puede verse, la tendencia experimental es reproducida por las predicciones teóricas. La distancia de Förster encontrada es corta, esto significa que los mecanismos relacionados con la superposición orbital juegan un papel menor que el acoplamiento dipolo-dipolo [12].

De manera similar, el parámetro H se calcula a partir de la ecuación (3.15) y usando la ecuación (3.2) por el método numérico descrito anteriormente. La Figura 3.4 muestra, en círculos, los resultados del modelo y, en línea discontinua, un ajuste numérico cuadrático para el cual el coeficiente de determinación R^2 es 1, dicho ajuste es,

$$H = (13,47N_T + 20,23)N_T, \quad (3.19)$$

donde las unidades de la densidad de iones nominal. N_T , son iones/cm³.

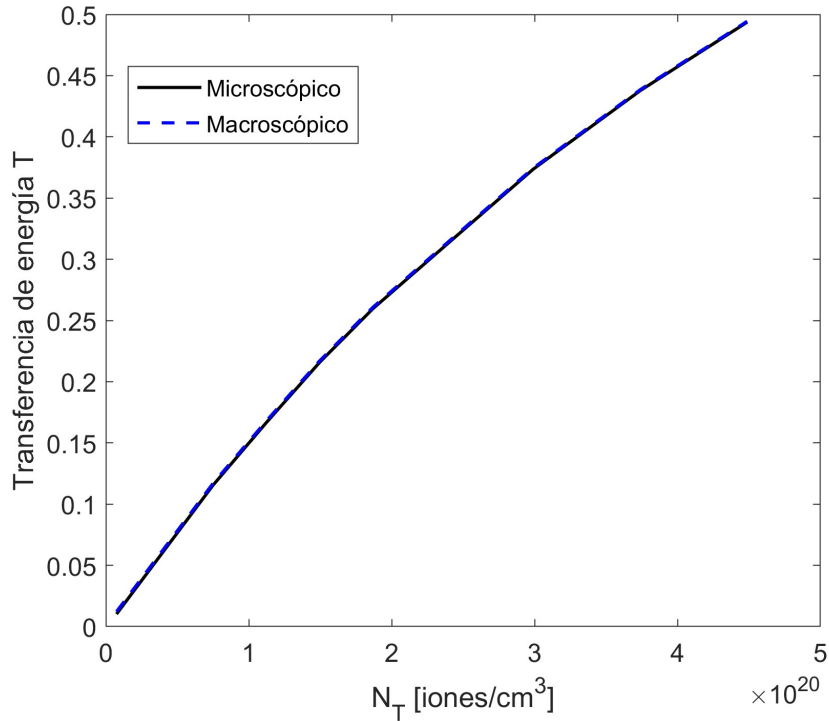


Figura 3.5: Eficiencia de transferencia de energía en función de la densidad de Eu^{3+} para los modelos microscópico y macroscópico.

Utilizando los parámetros luminiscentes encontrados, se calcula la eficiencia de transferencia de energía y el rendimiento cuántico mediante las ecuaciones (3.5) y (3.6)

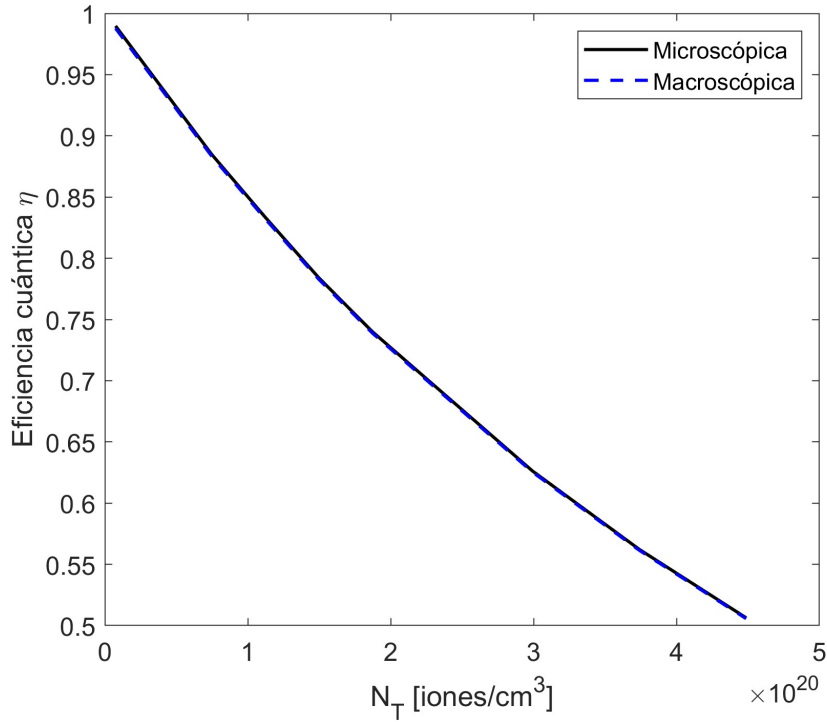


Figura 3.6: Eficiencia cuántica en función de la densidad de Eu^{3+} para los modelos microscópico y macroscópico.

para el modelo microscópico y utilizando las ecuaciones (3.16) y (3.17) para el modelo macroscópico, en función de la densidad Eu^{3+} . Los resultados se muestran en las Figuras 3.5 y 3.6. Se observa que los dos modelos dan resultados iguales y, como era de esperar, la eficiencia de transferencia de energía aumenta a medida que aumenta la densidad de Eu^{3+} , y el rendimiento cuántico disminuye a medida que aumenta la densidad de Eu^{3+} .

Los parámetros A y R_{06} definen la dinámica luminiscente de cualquier fluoróforo, por lo que es posible predecir, utilizando la ecuación (3.2), la emisión de cualquier muestra de PMMA : Eu^{3+} con diferente concentración de iones Eu^{3+} . Además, este método se puede aplicar a otros sistemas similares con matrices amorfas y moléculas o iones activos que se pueden describir como dos niveles de energía.

3.5 Coordenada de color de PMMA : Eu^{3+}

Para determinar la dependencia del color con la densidad Eu^{3+} , se calculan los valores triestímulo CIE XYZ X, Y y Z para cada muestra, utilizando las ecuaciones (2.10) a (2.14). La Figura 3.7 muestra el diagrama de cromaticidad CIE y las coordenadas experimentales (círculos) de las muestras de PMMA : Eu^{3+} con diferentes densidades de Eu^{3+} . En la Figura 3.8 se aprecia mejor la coordenada de color de las muestras. Para todas las muestras, la coordenada de color es casi la misma y no se observa una relación entre la coordenada de color y la densidad de Eu^{3+} . La media y desviación estándar de las coordenadas de cromaticidad CIE son $x = 0.6159 \pm 0.0175$ e $y = 0.3841 \pm 0.0175$, cerca de la luz de color rojo. Aunque el color no depende de la densidad de iones, la intensidad de emisión depende en gran medida de la densidad de iones, como se muestra en la Figura 3.3.

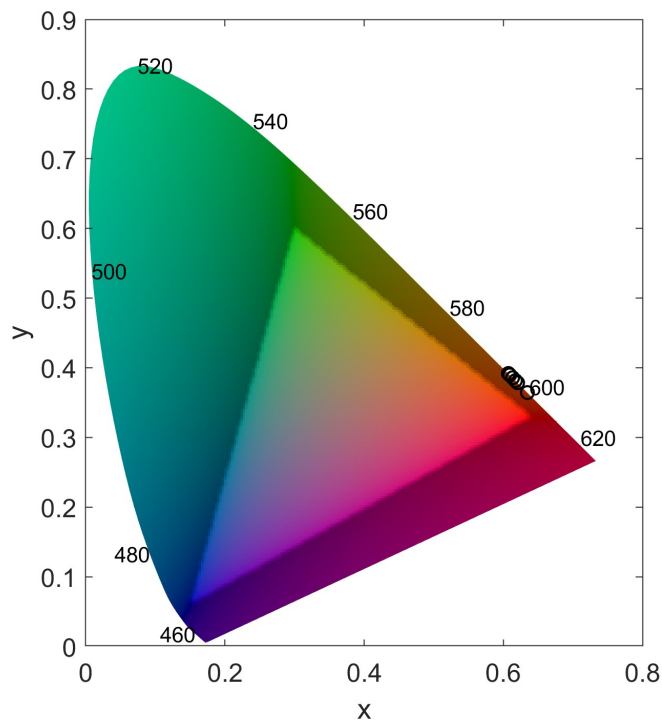


Figura 3.7: Diagrama de cromaticidad CIE con coordenadas de color de las 8 muestras experimentales dopadas con Eu^{3+} .

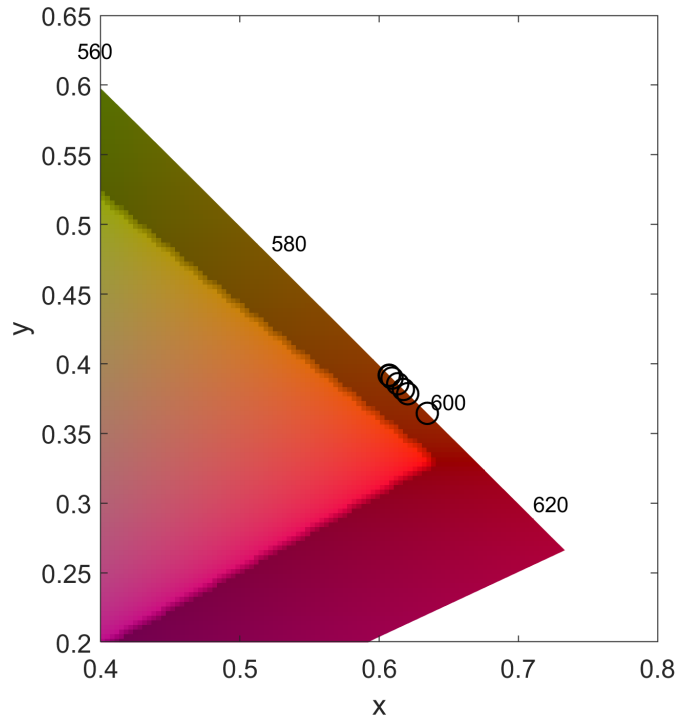


Figura 3.8: Zoom del diagrama de cromaticidad CIE con coordenadas de color de las 8 muestras experimentales dopadas con Eu^{3+} .

3.6 Conclusiones

En este trabajo se analizan las intensidades de emisión para muestras de *PMMA* : Eu^{3+} con diferentes concentraciones de dopante utilizando modelos de ecuaciones de velocidad con enfoques macroscópicos y microscópicos. El método aquí presentado relaciona los dos enfoques entre sí y se muestra que la solución numérica de los modelos propuestos concuerda con los resultados experimentales. Los parámetros de la dinámica luminiscente del sistema *PMMA* : Eu^{3+} , la distancia de Förster y la relación entre la tasa de bombeo y la constante de relajación radiativa y no radiativa se calculan mediante el enfoque microscópico. Se demuestra que la tasa de transferencia de energía macroscópica y la eficiencia cuántica macroscópica se pueden escribir en términos de los parámetros microscópicos, y la tasa de transferencia de energía y la eficiencia cuántica para ambos enfoques concuerdan. Adicionalmente, se estudia la coordenada de color experimental para todas las muestras

y se demuestra que no existe dependencia con la densidad iónica. Los resultados permiten predecir el comportamiento luminiscente del sistema $PMMA : Eu^{3+}$ con diferentes concentraciones de iones Eu^{3+} , por lo tanto, se espera que este método de buenos resultados al ser aplicado a otros sistemas similares, es decir, matrices hospedantes amorfas con moléculas activas o iones que pueden describirse como dos niveles de energía.

Capítulo 4

Luminiscencia de tierras raras mejorada por resonancia plasmónica

Los materiales dopados con iones de tierras raras han generado un gran interés debido a sus aplicaciones potenciales, como láseres, amplificadores ópticos, sensores de temperatura, etc. debido a sus notables propiedades, como una larga vida útil (del orden de μs o ms) y una línea de emisión estrecha característica en la región óptica [7].

El uso de polímeros, como el polimetilmetacrilato (PMMA), dopado con iones de tierras raras permite obtener, además de la respuesta luminiscente, muchas otras propiedades deseadas como: alta transparencia, resistencia química, protección UV, resistencia al rayado, alta resistencia al impacto, y posibilidad de termofusión. Estas propiedades características de los polímeros permiten la fabricación de películas, revestimientos y agentes de interfase [2], [36] - [38].

Por otro lado, los iones de tierras raras pueden tener una baja eficiencia de emisión y una pequeña sección transversal de absorción, estas características han sido consideradas los obstáculos más significativos para expandir las aplicaciones de tierras raras en dispositivos ópticos. Estas propiedades indeseables pueden ser mejoradas amplificando el campo electromagnético local. Actualmente, las nanopartículas de metales nobles, debido a su capacidad para localizar y mejorar el campo electromagnético incidente cuando se excita en su resonancia de frecuencia de plasmón, se convierten en buenos candidatos como nanoes-

estructuras ópticas para mejorar la luminiscencia [39] - [41]. Para los iones de tierras raras ubicados cerca de la nanoestructura metálica, el campo electromagnético mejorado inducido por resonancia plasmónica superficial puede afectar el centro de luz alterando las respectivas transiciones de electrones entre el estado fundamental y el estado excitado. La modificación de la densidad local de los estados ópticos de los iones de tierras raras mejora la sección transversal de absorción o la velocidad de decaimiento radiativo de emisión. Esencialmente, las nanoestructuras de plasmones actúan como nanoantenas ópticas, permitiendo una mejor recepción y transmisión de campos ópticos incidentes a través del centro de luz [42].

La amplificación de la luminiscencia de iones de tierras raras por nanopartículas metálicas (NP) ha sido ampliamente estudiada antes [39], [42]- [45]. La mayoría de los trabajos anteriores muestran una mejora en la luminiscencia, pero el mecanismo de excitación no está completamente descrito y entendido.

En este capítulo, se muestra la influencia de las NPs esféricas de oro (Au) y plata (Ag), con diferentes picos de resonancia plasmónica, en la fotoluminiscencia de emisión de PMMA dopado con iones de tierras raras. Y con la finalidad de describir el mecanismo de la fotoluminiscencia, se propone un modelo basado en la teoría de Förster incorporando la herramienta MNPBEM (Metallic NanoParticle Boundary Element Method). Mediante la herramienta MNPBEM es posible obtener la distribución del campo eléctrico en el sistema formado por PMMA y NPs metálicas. Tomando ventaja de esta herramienta, el diámetro de las NPs y la longitud de onda de excitación se optimizan para obtener la mayor intensidad de campo eléctrico. Una vez que se obtiene la distribución del campo eléctrico para las características óptimas de las nanopartículas, se incorporan iones de tierras raras al sistema de PMMA-NPs para estudiar, a través de un modelo microscópico basado en la teoría de Förster, los procesos de emisión y transferencia de energía entre donantes y aceptores. La metodología presentada aquí podría ser aplicada a cualquier sistema, considerando NPs con otras geometrías, inmerso en cualquier otro medio dieléctrico, y que incorporen cualquier tipo de iones activos.

4.1 Métodos

Para simular la dependencia de la resonancia plasmónica superficial de nanopartículas de Au y Ag sobre la emisión de tierras raras en PMMA, un modelo basado en la teoría de Förster incorporando la caja de herramientas MNPBEM es aplicado. MNP-

BEM es una caja de herramientas de código abierto que simula nanopartículas metálicas (MN) utilizando el método de elementos de finitos (PBEM) desarrollado por F. J. García de Abajo y A. Howie [46].

El propósito de esta herramienta es resolver las ecuaciones de Maxwell para una partícula dieléctrica V_i con función dieléctrica isotrópica y homogénea $\varepsilon_i(\omega)$, donde ω es la frecuencia del campo eléctrico incidente. Para resolver las ecuaciones completas de Maxwell, son necesarios los potenciales escalar y vectorial, ambos potenciales cumplen la ecuación de Helmholtz. Este tipo de ecuaciones diferenciales se pueden resolver con la introducción de la función de Green G_i , que depende de los vectores de posición espacial \mathbf{r} y \mathbf{r}' .

$$(\nabla^2 + k_i^2)G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.1)$$

donde $G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ik_i|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$, $k_i = \sqrt{\varepsilon_i k}$ es el número de onda del medio, $r \in V_i$, $k = \omega/c$ es el número de onda en el vacío y c es la velocidad de la luz. La permeabilidad magnética μ se establece en uno en todo momento. Para un medio dieléctrico no homogéneo, se pueden escribir las soluciones para los potenciales escalar (ϕ) y vectorial (\mathbf{A}) en la forma ad-hoc, en función del vector de posición espacial \mathbf{r} y del vector de posición espacial en la superficie de la nanopartícula \mathbf{s} ,

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_{ext}(\mathbf{r}) + \oint_{V_i} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{s})\sigma_i(\mathbf{s})da, \quad (4.2)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}) + \oint_{V_i} G_i(\mathbf{r}, \mathbf{s})h_i(\mathbf{s})da, \quad (4.3)$$

los cuales satisfacen las ecuaciones de Helmholtz en todas partes, excepto en los límites de la partícula. σ_i y h_i son las distribuciones de la carga superficial y la corriente, respectivamente; y ϕ_{ext} y \mathbf{A}_{ext} son los potenciales escalar y vectorial que caracterizan la perturbación externa. Los límites de las integrales derivadas de las ecuaciones (4.2) y (4.3) se aproximan mediante sumas sobre los límites de los elementos. Una vez que se determinan σ y h , los potenciales se calculan a través de las ecuaciones (4.2) y (4.3), así como el campo electromagnético, que está relacionado con los potenciales a través de las relaciones habituales $\mathbf{E} = ik\mathbf{A} - \nabla\phi$ y $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$. El código fue publicado por U. Hohenester y A. Trügler [47].

Los datos de constante dieléctrica para PMMA se toman de Szczurowski [48] y Rashidian y Dorrnian [49], para el oro y plata en bulto, ε_{bulk} , se toman a partir de los datos experimentales de Johnson y Christy [50]. Los datos experimentales de la función dieléctrica macroscópica tiene contribuciones debidas a las transiciones de electrones entre interbanda

(inter) e intrabanda (intra), tales que $\varepsilon_{bulk}(\omega) = \varepsilon_{inter}(\omega) + \varepsilon_{intra}(\omega)$. Las transiciones de electrones intrabanda se pueden describir mediante el modelo de Drude de electrones libres:

$$\varepsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}, \quad (4.4)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma y $1/\tau$ es una constante de amortiguamiento debido a la dispersión de los electrones por la red atómica del metal cristalino. Se incluyen en las simulaciones NPs con diámetro menor que 30 nm, para ello hemos considerado que los electrones de conducción sufren un amortiguamiento adicional debido a la dispersión superficial o confinamiento por tamaño finito. Los efectos de dispersión superficial dependen del tamaño y forma de la partícula. Aquí, modelamos esa dependencia para una esfera de radio D a través de su función dieléctrica como

$$\varepsilon(\omega, D) = \varepsilon_{bulk}(\omega) - \varepsilon_{intra}(\omega) + \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau + i/\tau_a(D))} \right\}, \quad (4.5)$$

donde $1/\tau_a$ es el término de amortiguamiento superficial dado por $1/\tau_a = \nu_f/D$, y ν_f es la velocidad de Fermi de la nube de electrones [51]. Los valores de ω_p , τ y ν_f usados para los cálculos se presentan en la Tabla 4.1. Se elige la simulación completa BEM (BEMret)

Cuadro 4.1: Valores de ω_p , τ y ν_f de Au y Ag

	Ag	Au
$1/(\omega_p\tau)$	0.00188	0.0126
$\hbar\omega_p$ (eV)	9.6	8.55
ν_f (m/s)	$1,40 \times 10^6$	$1,41 \times 10^6$

como el solucionador más adecuado, ya que resuelve las simulaciones en base a las ecuaciones completas de Maxwell, lo que funciona perfectamente para todos los casos considerados aquí. Es más, este solucionador también tiene en cuenta el efecto de retardo, que es significativamente importante para las nanopartículas grandes. Teniendo en cuenta el campo eléctrico mejorado por las nanopartículas metálicas φ_i , la dinámica luminiscente de los iones donantes y aceptores se puede describir y calcular mediante las ecuaciones diferenciales (2.4) y (2.5).

4.2 Resultados y discusión

El sistema aquí estudiado considera una nanopartícula esférica de oro o plata de diámetro, D , que se encuentra en el centro de un volumen cúbico de simulación, $V =$

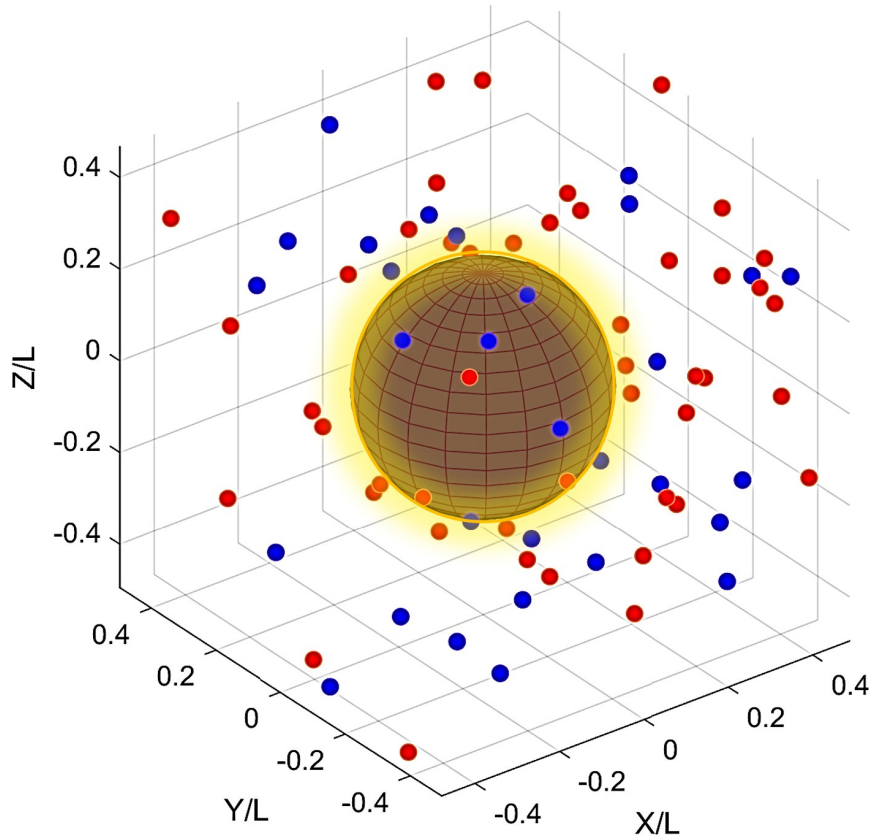


Figura 4.1: Esquema del sistema analizado

$(D + 20nm)^3$, de PMMA con i donantes y j aceptores distribuidos al azar alrededor de la nanopartícula dentro del resto del volumen de PMMA y separados al menos 0.5 nm de la superficie de la nanopartícula, un esquema de este sistema se muestra en la Figura 4.1. Para este modelo, sólo se tiene en cuenta que los donantes y los aceptores tienen dos niveles de energía, el estado base y el excitado, como se describe en las ecuaciones (2.4) y (2.5).

Con la herramienta MNPBEM se calcula la intensidad de campo eléctrico alrededor de las nanopartículas metálicas, la Figura 4.2 muestra la intensidad de campo eléctrico en el plano xy para Au (Figura 4.2(a)) y Ag (Figura 4.2(b)), las Figuras 4.2(c) y (d) muestran la intensidad de campo eléctrico en el plano xz para Au y Ag, respectivamente. Las Figuras 4.3 - 4.5 muestran la eficiencia de absorción (Q_{abs}), de extinción (Q_{ext}) y dispersión (Q_{sca}) para las NP metálicas en función de la longitud de onda de excitación (λ) de 380 a 700 nm

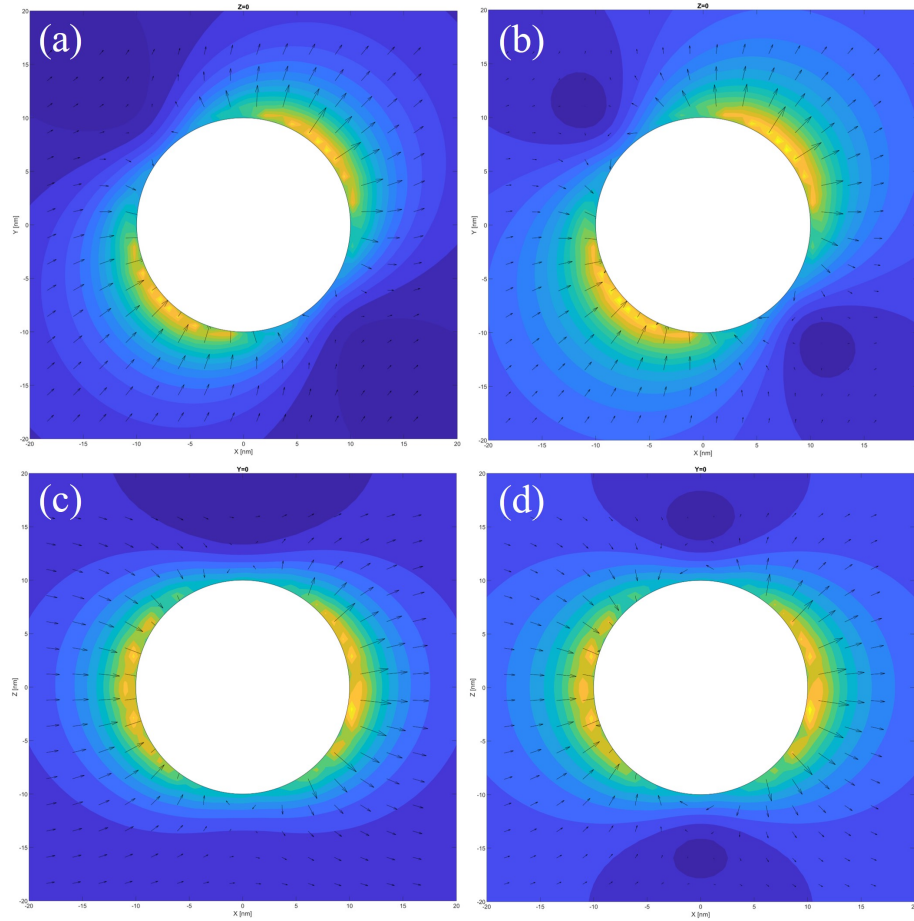


Figura 4.2: Campo eléctrico alrededor de la NP metálica

y del diámetro de la nanopartícula (D) en el rango de 10-100 nm. Los cálculos se realizan a través de la herramienta MNPBEM utilizando las ecuaciones (4.1) a (4.3).

La Figura 4.3(a) muestra la eficiencia de absorción (Q_{abs}) de la NP de Ag sumergida en PMMA. Se observa que la mayor intensidad de la resonancia plasmónica se encuentra cuando el diámetro de la NP es de 27.16 nm y la longitud de onda de excitación es de 416.17 nm. En la Figura 4.3(b), se muestra que la respuesta en extinción (Q_{ext}) es diferente a la de absorción, la región de alta iluminación es donde existe la mayor intensidad, la cual corresponde a $D = 35.73\text{nm}$, $\lambda = 423.36\text{nm}$. Un comportamiento similar se puede percibir en la eficiencia de dispersión (Q_{sca}) que se muestra en la Figura 4.3(c), donde la mayor intensidad se obtiene cuando la longitud de onda es de 454.12 nm y el diámetro de la NP

es de 60 nm. De la comparación entre los tres mapas de color, observamos que, como era de esperar, se cumple que $Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}$. Para las NPs con $D \leq 20$ nm, la absorción de luz es el proceso predominante, y la dispersión es casi nula. Sin embargo, para $D \geq 20$ nm, a medida que aumenta el tamaño de NP, la dispersión se vuelve relevante. Estas observaciones concuerdan con Noguez quien informa que para partículas con un $D \leq 10$ nm el proceso de absorción domina el espectro óptico y los efectos de dispersión no están presentes, sin embargo, como el tamaño de la esfera aumenta, la dispersión de la luz se vuelve importante rápidamente [52].

Adicionalmente, $Q_{abs}(D, \lambda)$ de la NP esférica de Au inmersa en PMMA se muestra en la Figura 4.4(a). La intensidad más alta de la resonancia de plasmón se encuentra para un diámetro de la NP de 60 nm y a una longitud de onda de excitación de 549.77 nm. El máximo de Q_{ext} se obtiene para el par ($D = 86.66$ nm, $\lambda = 578.84$ nm), véase la Figura 4.4(b). La eficiencia de dispersión mostrada en la Figura 4.4(c), presenta un valor máximo en una longitud de onda de excitación de 602.85 nm y un diámetro de 100 nm. Aquí, para $D \geq 40$ nm, la dispersión comienza a ser relevante. Mientras que para tamaños más pequeños, la absorción de luz es el efecto principal, lo que implica $Q_{ext} \approx Q_{abs}$. La Figura 4.5 muestra la amplificación de la intensidad del campo eléctrico $|E|^2/|E_0|^2$, en función del diámetro de las NPs de Ag y Au y la longitud de onda de excitación. Aquí, $|E|^2$ es la intensidad del campo eléctrico calculado para el sistema de PMMA con NPs de Ag u Au, y $|E_0|^2$ es la intensidad del campo eléctrico para el volumen de PMMA sin ninguna NP. Se observa para la NP de Ag (Figura 4.5(a)) que el máximo de $|E|_{Ag}^2/|E_0|^2$ es 4.38 y se encuentra cuando el diámetro de la NP es de 30.77 nm y la longitud de onda de excitación es 417.97 nm, estos valores son muy cercanos a aquellos donde se apreció la mayor intensidad de (Q_{abs}). Para la NP de Au (Figura 4.5(b)) se observa que el máximo de $|E|_{Au}^2/|E_0|^2$ es 2.23 y corresponde a una NP con diámetro de 70 nm y una longitud de onda de excitación de 573.49 nm, para estos valores el proceso de absorción domina el espectro óptico.

El análisis realizado previamente permite conocer el diámetro óptimo de las nanopartículas y la longitud de onda de excitación que dan como resultado la máxima intensidad del campo eléctrico. Para la NP de Au $D_{Au} = 70$ nm y $\lambda_{Au} = 573.49$ nm alcanzando una amplificación de la intensidad del campo eléctrico $|E|_{Au}^2/|E_0|^2 = 2.23$, mientras que para la NP de Ag $D_{Ag} = 30.77$ nm y $\lambda_{Ag} = 417.97$ nm, alcanzando una amplificación de la intensidad del campo eléctrico $|E|_{Ag}^2/|E_0|^2 = 4.39$. Se puede concluir que, dado que $|E|_{Ag}^2/|E|_{Au}^2 = 1.97$, la NP de Ag amplifica el campo eléctrico aproximadamente 2 veces más que el NP de

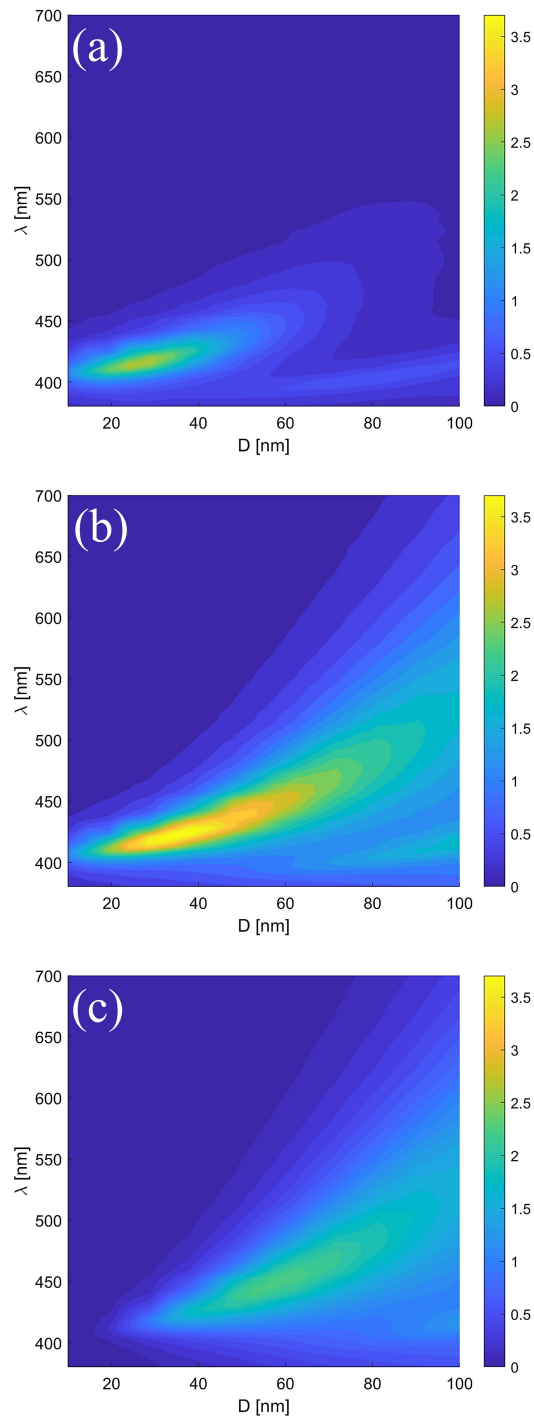


Figura 4.3: Eficiencia de (a) Absorción, (b) extinción y (c) dispersión en función del diámetro de una NP de Ag (D) y la longitud de onda de excitación (λ)

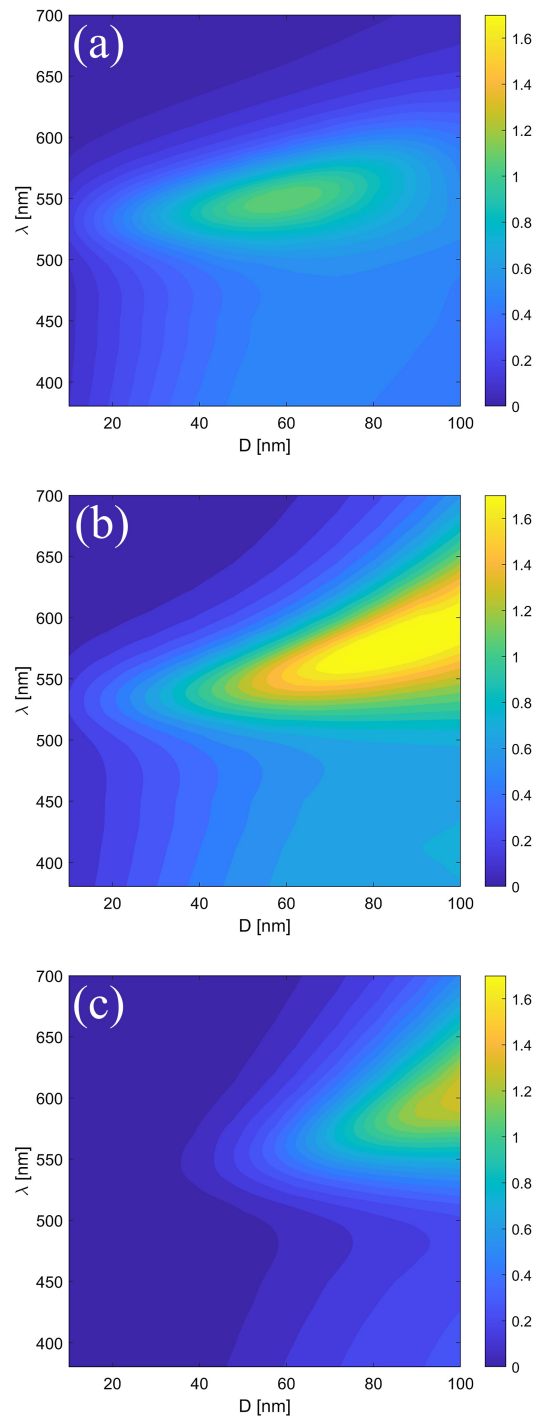


Figura 4.4: Eficiencia de (a) Absorción, (b) extinción y (c) dispersión en función del diámetro de una NP de Au (D) y la longitud de onda de excitación (λ)

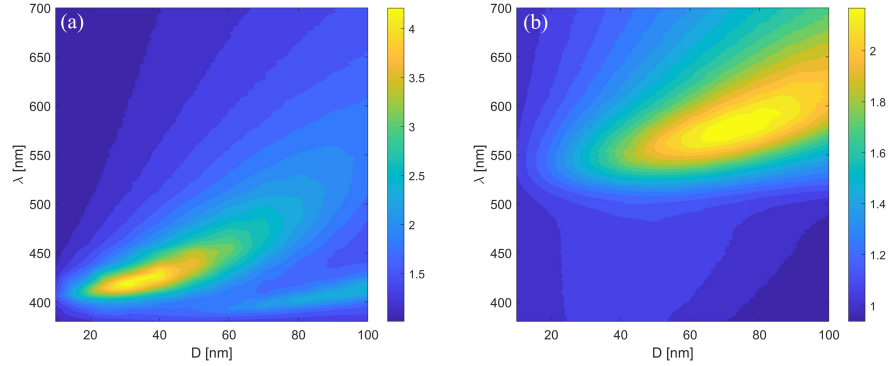


Figura 4.5: Amplificación de la intensidad del campo eléctrico $|E|^2/|E_0|^2$ en función del diámetro de la NP (D) y la longitud de onda de excitación (λ). (a) NP de Ag y (b) NP de Au

Au.

Usando las condiciones encontradas para el diámetro de las NPs de Ag y Au y la longitud de onda de excitación que maximiza la intensidad del campo eléctrico, la emisión de iones donantes y aceptores se calcula considerando la variación en la densidad de aceptores $N_{A,T}$ y la densidad de donantes $N_{D,T}$. Las densidades de iones $N_{A,T}$ y $N_{D,T}$ son la concentración total de iones aceptores y donantes por centímetro cúbico, respectivamente, y se definen como $N_{A,T} = N_A^1 + N_A^0$ y $N_{D,T} = N_D^1 + N_D^0$, donde N_A^1 y N_D^1 son los iones aceptores y donantes por centímetro cúbico en el estado excitado, y N_A^0 y N_D^0 son los iones aceptores y donantes por centímetro cúbico en el estado fundamental. N_A^1 y N_D^1 se definen como,

$$N_A^1 = \frac{1}{V} \sum_j P_j(A^1), \quad (4.6)$$

y

$$N_D^1 = \frac{1}{V} \sum_i P_i(D^1). \quad (4.7)$$

Aquí, V es el volumen donde se distribuyen los iones y $P_i(D^1)$ y $P_j(A^1)$ se calculan usando las ecuaciones (2.4) y (2.5). Puesto que la emisión de aceptores y donantes es directamente proporcional a N_A^1 y N_D^1 , respectivamente, este último se llamará simplemente emisión donante o aceptora.

Primero, se estudia la variación en la densidad de aceptores $N_{A,T}$ de 4.72×10^{17} iones/cm³ a 1.89×10^{18} iones/cm³ y la densidad de donantes $N_{D,T}$ se fija en 4.72×10^{17}

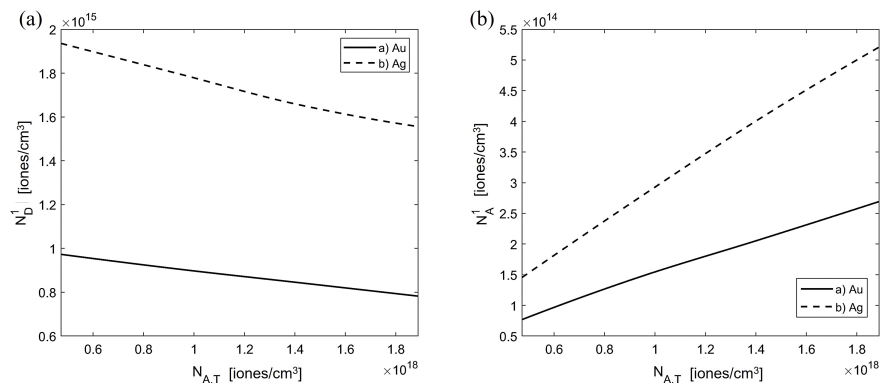


Figura 4.6: (a) Emisión de donantes y (b) emisión de aceptores en función de la densidad de aceptores $N_{A,T}$ para una NP de Au NP (línea continua) y una NP de Ag (línea discontinua)

iones/cm³. De esta forma, la Figura 4.6 muestra la emisión de los donantes N_D^1 y la emisión de los aceptores N_A^1 en función de $N_{A,T}$. Las líneas sólidas corresponden al sistema con la NP de Au y las líneas discontinuas al sistema con la NP de Ag. Se observa que la emisión de los donantes (Figura 4.6(a)) disminuye a medida que aumenta la densidad de aceptores, esto se debe a que parte de la energía de los donantes se transfiere por resonancia a los aceptores. La amplificación de la emisión se calcula como la emisión en presencia de NP metálica dividida por la emisión sin NP metálica. Por otro lado, se observó que la emisión de los aceptores (Figura 4.6(b)) aumenta a medida que la densidad de aceptores aumenta, esto se debe a que más aceptores pasan al estado excitado.

De la misma forma, la Figura 4.7 muestra la eficiencia de transferencia de energía (T) entre donantes y aceptores calculada en presencia de una nanopartícula de Au (línea continua) y una nanopartícula de Ag (línea discontinua) en función de la densidad de aceptores $N_{A,T}$. Se observa que la eficiencia de transferencia de energía aumenta a medida que aumenta la densidad de aceptores. Además, la amplificación de la emisión de ambos tipos de iones no depende de la densidad de aceptores, la amplificación media obtenida con una nanopartícula de Au es de 2.22 ± 0.0077 y con una nanopartícula de Ag es de 4.36 ± 0.0472 . Cabe mencionar que la amplificación de la emisión está demasiado cerca del valor máximo obtenido para la amplificación de la intensidad del campo eléctrico.

Se puede observar que a medida que se amplifica el campo eléctrico, la emisión de los iones de tierras raras también se amplifica, esto está de acuerdo con los resultados experimentales de otros investigadores. Por ejemplo, Z. A. Dijo Mahraz et al. informan que la

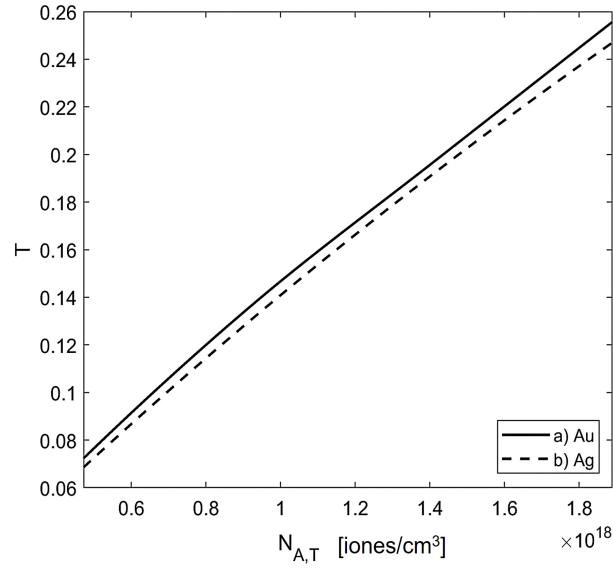


Figura 4.7: Eficiencia de transferencia de energía entre donantes y aceptores en función de la densidad de aceptores $N_{A,T}$ para una NP de Au (línea continua) y una NP de Ag (Línea discontinua)

intensidad de la fotoluminiscencia se ve reforzada por un factor de 3.23 (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 4.10 (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) y 3.79 (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) con nanopartículas de plata integradas en vidrios de boro-telurito dopados con Er^{3+} [53]. Además, Kuzman et al. reportan que la intensidad de emisión de $La_{0,95}Eu_{0,05}PO_4$ aumenta más de tres veces cuando la excitación Eu^{3+} es apoyada por la resonancia de plasmón superficial localizada en nanoestructuras de $Ag/La_{0,95}Eu_{0,05}PO_4$ [54].

Las emisiones de donantes y aceptores también se calculan en función de la densidad de donantes utilizando la longitud de onda de excitación y el diámetro de NP para el que la amplificación del campo eléctrico es máxima. En este caso, la densidad de aceptores $N_{A,T}$ se fija en 4.72×10^{17} iones/cm³ y la densidad de donantes $N_{D,T}$ varía de 4.72×10^{17} iones/cm³ a 1.89×10^{18} iones/cm³. La Figura 4.8 muestra la emisión de los iones donantes (N_D^1) y aceptores (N_A^1) con la contribución del campo eléctrico mejorado debido a la resonancia plasmónica de las nanopartículas metálicas de Au (línea continua) y Ag (línea discontinua). Se observa que la emisión del donante (Figura 4.8(a)) aumenta a medida que aumenta la densidad de donantes, esto se debe a que es probable que más donantes pasen al estado excitado. Por otro lado, la emisión de los iones aceptores (Figura 4.8(b)) también

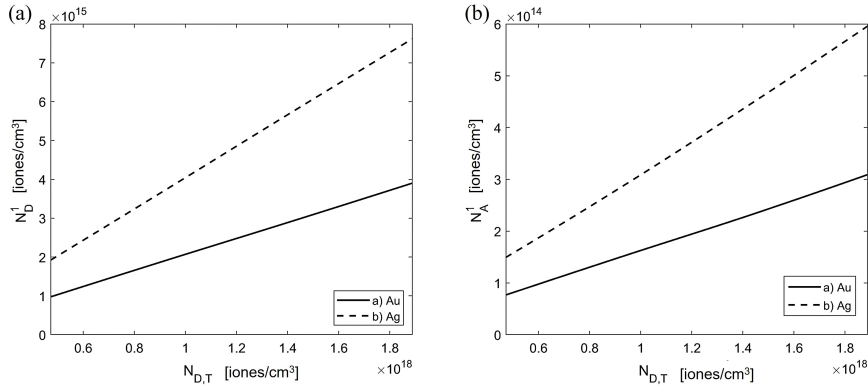


Figura 4.8: (a) Emisión de donantes y (b) aceptores en función de la densidad del donante $N_{D,T}$ para una NP de Au NP (línea continua) y una NP de Ag (línea discontinua)

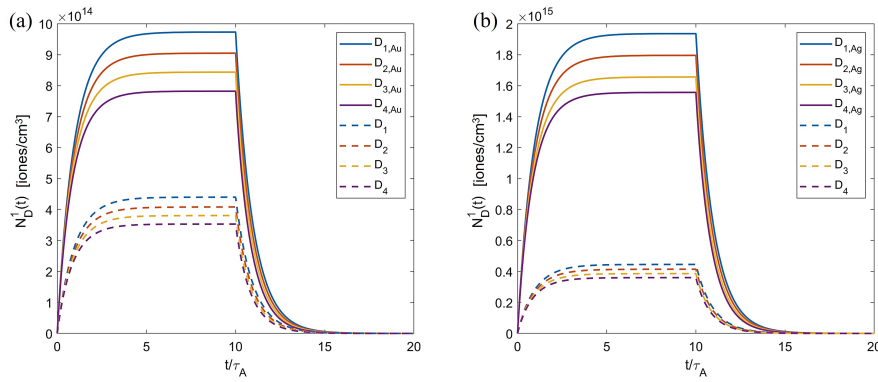


Figura 4.9: Curvas de decaimiento de donantes para (a) NP de Au y (b) NP de Ag

aumenta a medida que aumenta la densidad de donantes, esto puede ser atribuido al hecho de que al aumentar la concentración de iones donantes, un mayor número de estos pasan al estado excitado, disponiendo una mayor cantidad de energía que se transfiere a los aceptores a través de resonancia.

Además, la amplificación en la emisión de ambos tipos de iones no depende de la concentración de donantes, la amplificación media obtenida con una nanopartícula de Au es de 2.22 ± 0.0060 y con una nanopartícula de Ag de 4.36 ± 0.0505 . De manera similar, la eficiencia de transferencia de energía no muestra dependencia con la concentración de donantes, la eficiencia de transferencia de energía promedio obtenida con una nanopartícula de Au es $0.07 \pm 3.19 \times 10^{-4}$ y con una nanopartícula de Ag es $0.07 \pm 4.61 \times 10^{-4}$. Cabe

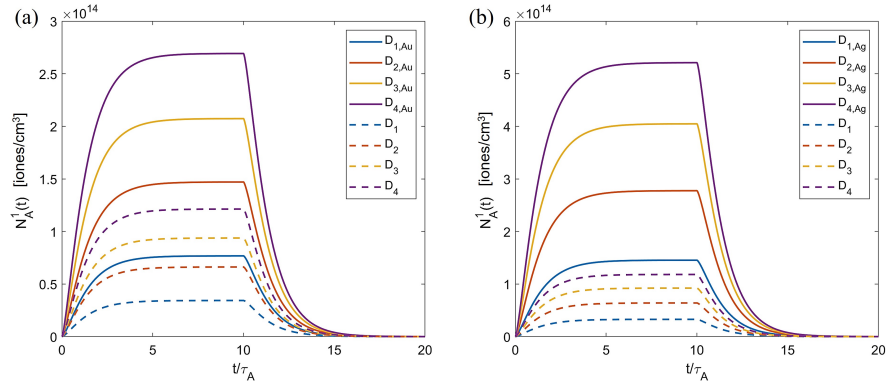


Figura 4.10: Curvas de decaimiento de aceptores para (a) NP de Au y (b) NP de Ag

mencionar que los valores obtenidos para la amplificación media están demasiado cerca del valor de $|E|^2/|E_0|^2$ máximo tanto para la nanopartícula de oro como de plata.

Ahora, la solución dinámica de las ecuaciones (2.4) y (2.5) permite calcular las curvas de decaimiento a partir de las cuales se determinan los tiempos de vida del donante y del aceptor. Para ello, se utiliza un pulso de 10 veces el tiempo de vida de ion libre, fijando la densidad del donante $N_{D,T}$ en 4.72×10^{17} iones/cm³ y variando la densidad de aceptores $N_{A,T}$ en diferentes valores: $D_1 = 4.72 \times 10^{17}$ iones/cm³, $D_2 = 9.44 \times 10^{17}$ iones/cm³, $D_3 = 1.42 \times 10^{18}$ iones/cm³ y $D_4 = 1.89 \times 10^{18}$ iones/cm³. Para estudiar el efecto de las NPs metálicas, se utilizan las mismas concentraciones de iones con y sin nanopartículas metálicas. Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran las curvas de decaimiento con NP de Au y Ag (líneas sólidas), respectivamente, y sin NP metálica (líneas discontinuas). Se observa claramente que la emisión de donantes y aceptores $N_D^1(t)$ y $N_A^1(t)$ es mayor cuando las nanopartículas metálicas están presentes. La emisión de donantes $N_D^1(t)$ disminuye a medida que aumenta la densidad de aceptores, como se muestra en la Figura 4.9(a) y (b). En el caso de aceptores, la emisión $N_A^1(t)$ aumenta a medida que aumenta el número de aceptores, como se muestra en la Figura 4.10(a) y (b). Además, la emisión $N_D^1(t)$ y $N_A^1(t)$ con NP de plata es mayor que con NP de oro. A partir de las curvas de decaimiento, el tiempo de vida de los donantes y aceptores se calculan en función de la densidad de aceptores, ajustando las curvas de decaimiento con una función exponencial de la forma $\exp(-t/\tau_D^*)$. Como se muestra en la Figura 4.11, los tiempos de vida efectivos, τ_A^* y τ_D^* , disminuyen a medida que aumenta la densidad de aceptores. Se espera este comportamiento, ya que

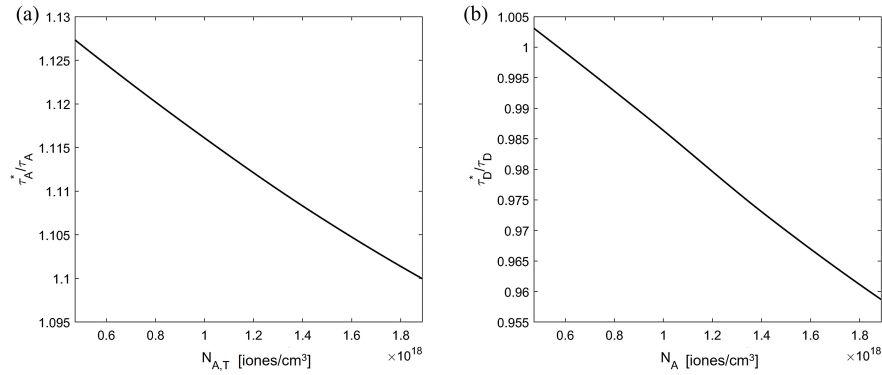


Figura 4.11: (a) Tiempo de vida efectivo de aceptores y (b) tiempo de vida efectivo de donantes en función de la densidad de aceptores $N_{A,T}$

las altas concentraciones pueden conducir a la extinción de la luminiscencia, lo que lleva a tiempos de vida más cortos y rendimientos cuánticos más bajos. Esto se puede atribuir al hecho de que a mayor concentración, los iones están más cerca de transferirse energía entre ellos.

Los resultados que se muestran aquí demuestran que la emisión de iones de tierras raras, como Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} y Eu^{3+} , se puede mejorar con la incorporación de nanopartículas de oro y plata, ya que los iones pueden ser excitados a niveles de energía resonantes con las longitudes de onda de excitación óptimas encontradas para las NP metálicas. Por ejemplo, el ion Nd^{3+} tiene, entre otros, el nivel ${}^2D_{5/2}$, el Pm^{3+} tiene el nivel 3L_8 , el Sm^{3+} tiene el nivel ${}^4F_{7/2}$ y el Ho^{3+} tiene el nivel 5G_5 a aproximadamente 417.97 nm [12], esta es la longitud de onda de excitación óptima encontrada para la NP de Ag y el Nd^{3+} tiene, entre otros, el nivel ${}^2G_{7/2}$, el Pm^{3+} tiene el nivel 3H_4 y Eu^{3+} tiene el nivel 5D_0 a aproximadamente 573.49 nm [1], que coincide con la longitud de onda óptima de excitación encontrada para la NP de Au.

4.3 Conclusiones

La emisión de PMMA dopado con iones de tierras raras y nanopartículas esféricas de oro y plata incorporadas se ha calculado utilizando la caja de herramientas MNPBEM y la teoría de Förster. Con nuestro cálculo es posible encontrar el tamaño óptimo de la nanoesfera metálica y la longitud de onda de excitación para la máxima amplificación de la

intensidad del campo eléctrico cerca de los iones de tierras raras. Se encuentra que conforme el campo eléctrico se amplifica, la emisión de iones de tierras raras también se amplifica, esto va de acuerdo con resultados experimentales previos. En consecuencia, nuestro sistema de ecuaciones diferenciales acopladas microscópicas y nuestros resultados explican el aumento en la emisión luminiscente cuando los dopantes interactúan con las nanopartículas metálicas. Por lo tanto, se encuentra que la amplificación en la emisión depende del tamaño de la nanopartícula metálica y la longitud de onda de excitación, pero no de la concentración de iones. Además, la intensidad de campo mejorada es mayor para las nanopartículas de plata que para las de oro. Adicionalmente, a partir de las curvas de decaimiento, se observa que los tiempos de vida disminuyen a medida que aumenta la densidad de iones. Finalmente, es importante señalar que la metodología aquí presentada podría ser aplicada a cualquier sistema, considerando NPs con otras geometrías, sumergidas en cualquier otro medio dieléctrico, e incorporando cualquier tipo de iones activos. Esto abre la posibilidad de realizar estudios teóricos para proponer experimentos que mejoren de forma óptima las propiedades luminiscentes de este tipo de sistemas.

Capítulo 5

Dinámica luminiscente de iones activos en sistemas tipo rugate con perfil de índice de refracción variable

El silicio poroso (SP) es un material nanoestructurado que se forma en la superficie de silicio cristalino en ácido fluorhídrico bajo un sesgo anódico apropiado. Aunque el SP fue descubierto en 1956 por Uhlir [55], este ha sido estudiado intensivamente en los últimos años [56] - [60]. En 1990, Canham [61] informó la fotoluminiscencia visible (FL) eficiente a temperatura ambiente, probablemente debido a los efectos de confinamiento cuántico producidos por la baja dimensionalidad del esqueleto de silicio que queda después de la anodización electroquímica [62]. Sin embargo, la amplia banda de fotoluminiscencia (100–150 nm) y baja eficiencia luminosa de estructura convencional del silicio poroso dificulta sus aplicaciones en el campo de los dispositivos emisores de luz [59]. El uso de estructuras multicapa formadas por SP de diferentes porosidades, y por lo tanto con diferentes perfiles de índices de refracción, se han aplicado con éxito. Multicapas de silicio poroso, a veces también llamadas superredes de silicio poroso mejoran la viabilidad de los componentes ópticos realizados a partir de este interesante material. Reflectores dieléctricos de Bragg (DBR), filtros interferenciales Fabry-Perot (FP), filtros Rugate, microcavidades con propiedades de emisión espontánea controlada, guías de onda, fotodiodos sensibles al color, diodos emisores

de luz de cavidad resonante son algunos de ellos [56], [60], [62] - 68.

Las estructuras tipo rugate en las que el perfil del índice de refracción varía suavemente entre el índice de refracción bajo y alto siguiendo una forma sinusoidal periódica en profundidad. La oscilación sinusoidal del índice de refracción en este tipo de estructuras da como resultado una alta reflectividad en la banda de parada alrededor de una longitud de onda característica y muy baja reflectividad en el resto del espectro de reflectancia. Estas estructuras se pueden utilizar, por ejemplo, como filtros de banda de parada de una sola línea o en aplicaciones de sensores. Estas estructuras han sido ampliamente investigadas, ya que el perfil del índice suave puede mejorar muchas características de los dispositivos ópticos con respecto a las estructuras multicapas convencionales de índice escalonado [56]. Las estructuras tipo Rugate son a menudo preferidas sobre los filtros multicapa de índice escalonado convencionales (como espejos de Bragg), ya que no muestran armónicos de orden superior. Además, mediante la combinación de varias distribuciones de índice de refracción sinusoidal diferentes, es posible diseñar filtros rugate de paso de banda con uno o múltiples picos y que reproducen una respuesta óptica inusual o difícil que no son posibles utilizando perfiles de índice escalonado simples [56], [69], [70]. Se obtiene una aplicación sobresaliente por el hecho de que la luz que incide sobre la superficie de un filtro rugate se reflejará en un rango espectral estrecho, y cuya posición espectral depende en el perfil del índice de refracción de la estructura. La adsorción de sustancias en el filtro rugate da como resultado un cambio en el índice de refracción, que cambia la posición del pico de alta reflectividad. Es importante destacar que el pico de alta reflectividad se puede sintonizar fácilmente al infrarrojo cercano, lo que permite la detección de un gran número de sustancias y proporcionando potencial para dispositivos de detección fotónica [71]. Además, es posible superponer linealmente múltiples oscilaciones del índice de refracción para combinar múltiples funciones de reflexión. Esto da como resultado espectros de bandas muy estrechas de máxima reflexión, que podrían utilizarse para aplicaciones en dispositivos con mayor sensibilidad. Los cuales, teniendo un perfil de índice de refracción suave a diferencia de los espejos de Bragg y las microcavidades, muestra una estructura de alta estabilidad [71]. De manera similar, las estructuras multicapa de silicio poroso tipo rugate han demostrado que mejoran la intensidad de la fotoluminiscencia y pueden ser consideradas para su uso en sensores de vapor químico basados en el corrimiento de la reflectividad al rojo y la atenuación de la fotoluminiscencia [72].

Por otro lado, la tecnología de SP ha demostrado ser rápida, sencilla y económi-

ca; además, se ha demostrado que es posible lograr compuestos fotónicos porosos mediante dopaje químico o implantación de iones [64]. Se ha reportado que la adición de tierras raras (RE) mejora la intensidad de la fotoluminiscencia de SP [73] - [75], lo cual resulta en una serie de nuevos niveles de energía superficial formados por la interacción entre RE y SP [59]. El dopaje con tierras raras en una matriz de SP ha atraído interés debido a sus aplicaciones potenciales en fibras ópticas utilizadas en la industria de las telecomunicaciones [73], dispositivos emisores de luz y otras aplicaciones optoelectrónicas [74]. De forma general, los materiales ópticos dopados con iones de RE han sido ampliamente estudiados y se ha demostrado que pueden ser aplicados para procesar señales y almacenar información cuántica [76], en la antifalsificación [77], y como sensores ópticos de temperatura [78], por mencionar algunos. Esta es una gran motivación para proponer sistemas dopados con iones de tierras raras para posibles aplicaciones en este y otros campos de la ciencia y la tecnología. Por lo tanto, en este capítulo, se muestra el efecto de la localización del campo eléctrico mejorado en estructuras multicapa tipo rugate en las propiedades luminiscentes de los iones activos. Las estructuras tipo rugate están diseñadas con un perfil de índice de refracción sinusoidal en las capas, usando una función envolvente Gaussiana y simetría especular respecto al centro de la estructura. Este diseño da como resultado modos localizados en el espectro de transmisión y también permite que estos modos se ajusten a longitudes de onda específicas. Las propiedades luminiscentes de los iones activos incorporados en las estructuras de SP son calculadas a partir de un modelo basado en la transferencia de energía de resonancia de Förster (FRET), que describe el mecanismo fotoluminiscente. Las estructuras PS con diferente profundidad total y diferentes perfiles de índice de refracción, pero todas diseñadas para tener una resonancia de longitud de onda de 1 μm . Entonces, el espectro de transmitancia en incidencia normal y la distribución del campo eléctrico en estructuras PS se obtienen por el método de la matriz de transferencia (TMM). Finalmente, se introduce la distribución del campo eléctrico calculada en el modelo FRET para analizar su efecto sobre las propiedades luminiscentes de los iones activos.

5.1 Marco Teórico

5.1.1 Modelo de transferencia de energía de resonancia de Förster

Para calcular la emisión de iones tierras raras incorporados en estructuras de silicio poroso, se lleva a cabo un modelo basado en la teoría FRET. El modelo describe el fenómeno de transferencia de energía de resonancia entre iones donantes y aceptores ubicados a una distancia dada entre sí. La dinámica luminiscente entre donantes y aceptores se puede describir y calcular por las ecuaciones diferenciales acopladas microscópicas (2.4) y (2.5), mostradas en el capítulo 2. Las ecuaciones (2.4) y (2.5) representan fenómenos de transferencia de energía para donantes y aceptores, respectivamente. En este modelo la interacción donante-donante es despreciable, por lo tanto, estas ecuaciones son válidas para una baja concentración de donante. En trabajos experimentales se utilizan bajas concentraciones de iones donantes (a nivel de dopaje), por lo que esta consideración es válida. Aquí φ_i representa la intensidad del campo electromagnético que actúa sobre el i -ésimo donante, y la tasa de absorción de bombeo b promueve algunos donantes del estado fundamental D^0 a un estado excitado D^1 . La distribución de la intensidad del campo electromagnético local, $\varphi_i(x)$, es calculada por el método de matriz de transferencia (TMM) considerando incidencia normal (a lo largo de la dirección x) en la superficie de la estructura de silicio poroso. El método de matriz de transferencia es ampliamente utilizado para estudiar la propagación de ondas ópticas en sistemas multicapa, es un método estándar que está bien descrito en la referencia [79]. Una vez que algunos donantes están en estado excitado, pueden transferir su energía a los aceptores en el estado fundamental A^0 por transferencia directa de energía con una tasa W_{ij} . Otra posibilidad es que los donantes pierdan su energía por relajación radiativa con una tasa dada por $1/\tau_D$. Una vez que los aceptores están en estado excitado A^1 , pueden decaer por relajación radiativa con una tasa de $1/\tau_A$. La relajación radiativa de donantes y aceptores del estado excitado al estado fundamental conduce a la fotoluminiscencia, donde τ_A y τ_D se denominan tiempos de vida intrínsecos. El tiempo de vida intrínseco o natural es el tiempo de relajación en ausencia de procesos no radiativos, es decir, la eficiencia cuántica es igual a 1. En principio, el tiempo de vida natural se puede calcular de los espectros de absorción, coeficiente de extinción y espectros de emisión del ion [80]. De la solución de las ecuaciones (2.4) y (2.5), la densidad de donantes en el excitado

estado está dada por,

$$N_D^1 = \frac{1}{V} \sum_i P_i(D^1), \quad (5.1)$$

y la densidad de aceptores en el estado excitado,

$$N_A^1 = \frac{1}{V} \sum_j P_j(A^1), \quad (5.2)$$

donde $P_i(D^1)$ y $P_j(A^1)$ son las probabilidades de que los iones donantes y aceptores están en el estado excitado, respectivamente, la suma de estos, N_D^1 y N_A^1 de las ecuaciones (5.1) y (5.2), son proporcionales a la emisión de donantes y aceptores, respectivamente. Aquí, V es el volumen donde se distribuyen los iones, por lo que N_D^1 y N_A^1 corresponden a las densidades de los donantes y aceptores. El total de la densidad de donantes y aceptores en la estructura son $N_{D,T} = N_D^1 + N_D^0$ y $N_{A,T} = N_A^1 + N_A^0$, donde N_D^0 y N_A^0 son las densidades de donantes y aceptores en el estado fundamental, respectivamente.

5.1.2 Diseño de las estructuras tipo rugate

El modelo descrito anteriormente muestra que un aumento del campo electromagnético, φ_i en la ecuación (2.5), conduce a una mejora de la fotoluminiscencia de los donantes. Para calcular la distribución del campo electromagnético local en cada estructura de silicio poroso (SP), usamos el Método de Matriz de Transferencia (TMM) [57], [64], [81]. La variación paulatina del índice de refracción se trata como capas discretas, por lo que cada oscilación se compone de un gran número de capas. No consideramos la absorción de silicio (índice real) ni la dispersión (el índice no depende de la longitud de onda), ya que, en la región del infrarrojo considerado aquí, el índice de refracción del silicio poroso es casi constante, y la absorción es insignificante [82]. Este método requiere introducir la variación del índice de refracción con la profundidad (x). De esta forma, el diseño de las estructuras tipo rugate de SP se realiza utilizando el perfil de índice de refracción dado por,

$$n(x) = \frac{n_H + n_L}{2} + \frac{n_H - n_L}{2} \left(\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda_0} + \phi\right) \exp\left(-\frac{(x - L/4)^2}{2\sigma^2}\right) \right), \quad (5.3)$$

donde, x es la posición en la estructura y va de 0 a L , donde L es la profundidad física total de la estructura. De $x = 0$ a $x = L/2$ el perfil de la estructura sigue la ecuación 5.3, y de $x = L/2$ a $x = L$ la estructura se construye como una imagen especular de la primera sección usando un espejo en $x = L/2$. n_H y n_L son los índices de refracción máximo

y mínimo utilizados en la estructura de SP, $\lambda_0 = L/2p$ es relacionado con el número de periodos (p) de la función sinusoidal en la ecuación (5.3), por lo tanto λ_0 es la longitud de cada periodo. ϕ es un ángulo de fase que varía de -2π a 2π , y σ es un parámetro relacionado con el ancho de la función envolvente gaussiana dada por el término exponencial en la ecuación (5.3). Este perfil de índice de refracción conduce a estructuras cuyos espectros de transmitancia muestran modos localizados, como se muestra a continuación. El diseño se basa en estructuras tipo rugate propuestas en trabajos previos [56], [57], [65], [69], [83] y adaptado o modificado para obtener modos localizados.

5.2 Resultados

5.2.1 Optimización de parámetros

Como primer paso, para lograr estructuras con fuerte localización del campo eléctrico, se optimizan los parámetros que definen el índice de refracción, es decir, λ_0 , ϕ y σ . Consideramos estructuras con $L = 6, 10$ y $14\mu\text{m}$. La optimización se realiza buscando el valor máximo de la integral de $\varphi_i(x)$ sobre la longitud de cada estructura considerando una longitud de onda incidente de $1\mu\text{m}$. Esta longitud de onda es seleccionada porque se ha demostrado que una excitación cercana a $1\mu\text{m}$ mejora la absorción de algunos iones de tierras raras como Er^{3+} e Yb^{3+} [73]. Para cada estructura se encontraron diferentes combinaciones de parámetros óptimos. Para la estructura con $L = 6\mu\text{m}$ (estructura 6A) se encontró solo una combinación óptima de parámetros. Para la estructura con $L = 10\mu\text{m}$, se encontraron dos combinaciones de parámetros óptimos (estructuras 10A y 10B). Finalmente, para la estructura con $L = 14\mu\text{m}$, encontramos tres combinaciones (estructuras 14A, 14B y 14C). Todos los cálculos de transmitancia y distribución del campo eléctrico se realizaron utilizando el Método de Matriz de Transferencia (TMM) para incidencia normal y considerando el aire como medio de incidencia y transmisión (con índice de refracción $n = 1$).

Las figuras 5.1 - 5.3 muestran los gráficos de contorno calculados de los espectros de transmitancia (en escala logarítmica) como una función de la longitud de onda (en el rango de 0.9 a $1.1\mu\text{m}$) y los parámetros que definen al perfil del índice de refracción dado en la ecuación (5.3), es decir, λ_0 , ϕ y σ . La Figura 5.1 muestra la transmitancia en función de la longitud de onda, λ , variando el parámetro λ_0 , es decir, variando la longitud del período de la

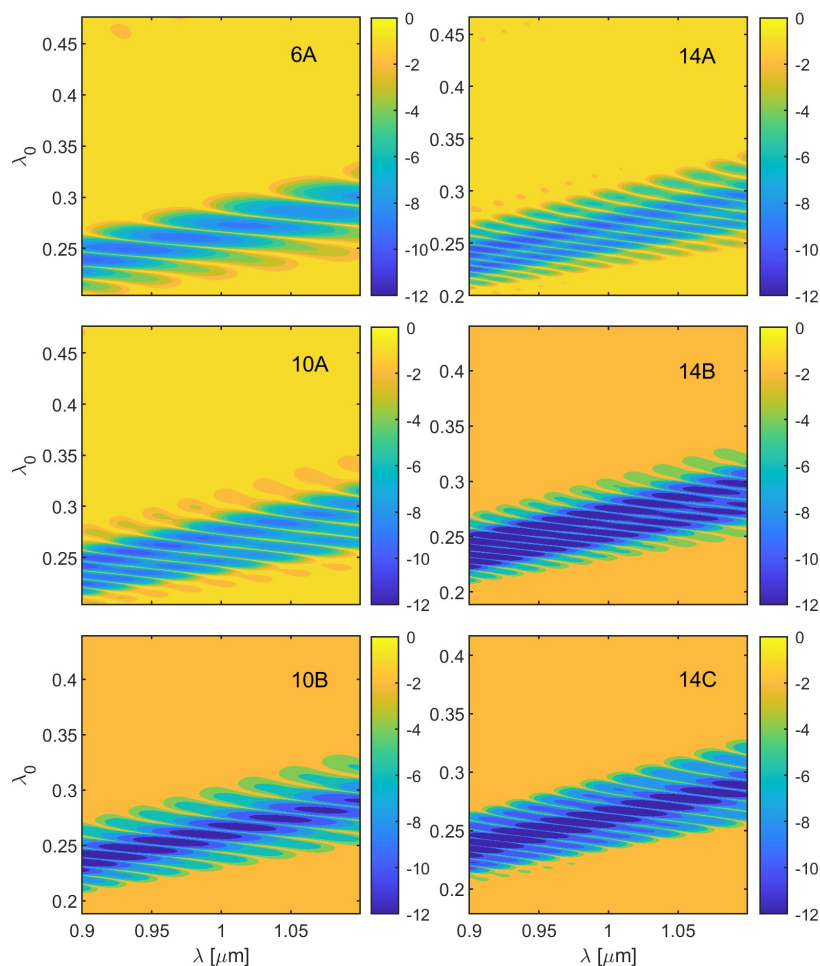


Figura 5.1: Transmitancia en función de la longitud de onda, λ , y la longitud de cada periodo, λ_0 , para las estructuras 6A, 10A, 10B, 14A, 14B y 14C. Se utiliza la escala logarítmica que se muestra a la derecha.

función sinusoidal. Las regiones claras (amarillas) corresponden a la transmitancia cercana a 1 y las regiones oscuras (azul) corresponden a transmitancia cercana a 0 (correspondiente a bandas prohibidas). A modo de comparación, el mismo rango de λ_0 y la misma escala en la transmitancia se utilizan para todas las estructuras. De la Figura 5.1, las líneas estrechas más claras dentro de la banda prohibida corresponden a modos localizados que resultan en una amplificación local de la intensidad del campo eléctrico. Se puede ver que la posición de la banda prohibida y los modos localizados cambian con λ_0 . La Figura 5.2 corresponde a la transmitancia en función del ángulo de fase, ϕ , se muestra un período completo de 2π , sin

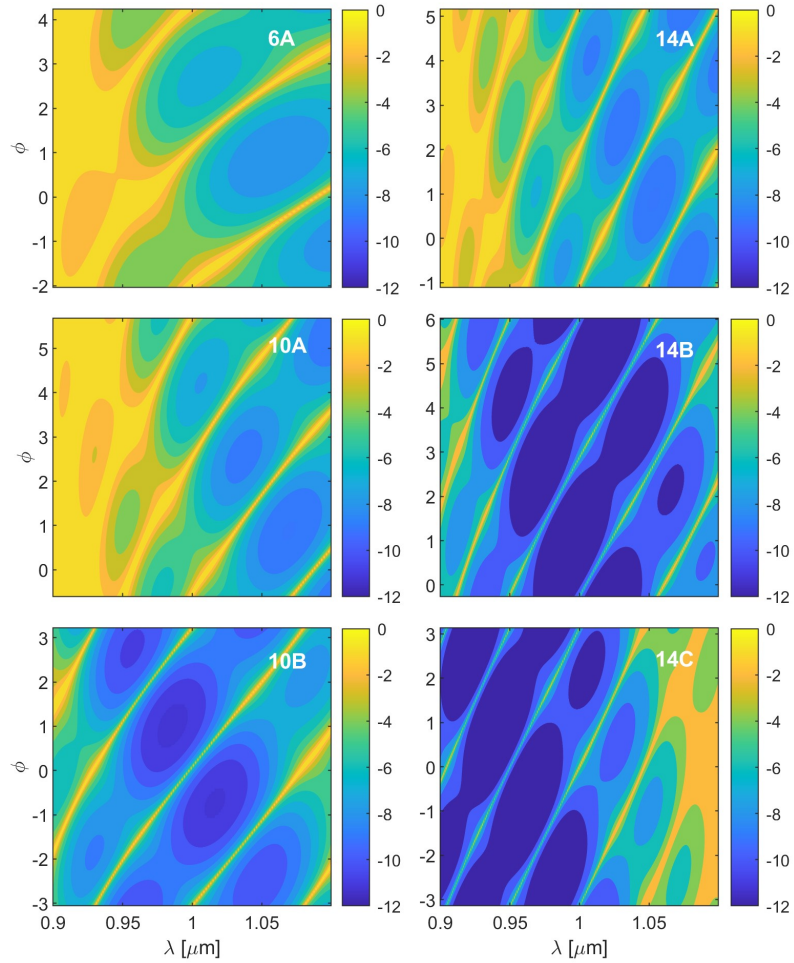


Figura 5.2: Transmitancia en función de la longitud de onda, λ , y el ángulo de fase, ϕ , para las estructuras 6A, 10A, 10B, 14A, 14B y 14C. Se utiliza la escala logarítmica que se muestra a la derecha.

embargo, para la optimización a ϕ se le permite variar de -2π a 2π . El valor optimizado de ϕ se muestra en el centro de cada figura. Las regiones claras y estrechas correspondientes a los modos localizados se observan claramente. La Figura 5.3 muestra la transmitancia con la variación de σ , las regiones estrechas de alta transmitancia se observan, y algunas de estas regiones están en la longitud de onda de nuestro interés. Buscamos regiones claras y estrechas (alta transmitancia) para $\lambda = 1\mu\text{m}$. Para la longitud del período, λ_0 , obtenemos estas características en el rango de $0.23\text{-}0.3\mu\text{m}$ en todos los casos. Para el ancho de la función envolvente gaussiana, σ , los modos localizados se vuelven más estrechos al aumentar σ en

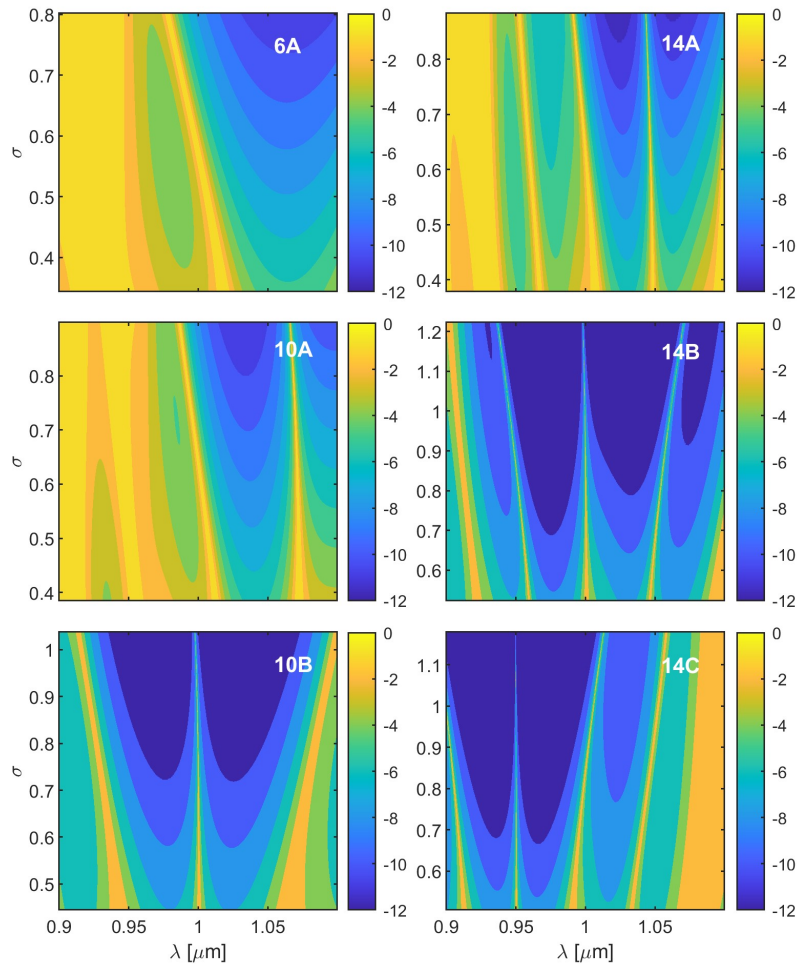


Figura 5.3: Transmitancia en función de la longitud de onda, λ , y del ancho de la función envolvente gaussiana, σ , para las estructuras 6A, 10A, 10B, 14A, 14B y 14C. Se utiliza la escala logarítmica que se muestra a la derecha.

todas las estructuras.

La Figura 5.4 muestra el perfil del índice de refracción de las estructuras tipo rugate, calculado a partir de la ecuación (5.3) para $0 < x \leq L/2$, y completado usando un espejo en $x = L/2$ (líneas punteadas en cada figura). El mínimo y el máximo del índice de refracción se fijan en $n_L = 1,4$ y $n_H = 2,4$, correspondientes a alta y baja porosidad, respectivamente. Los parámetros que maximizan la amplificación del campo eléctrico en $\lambda = 1\mu\text{m}$ en cada estructura se muestran en la Tabla 5.1. Se puede ver que el número de periodos p aumenta a medida que el tamaño de la estructura es mayor.

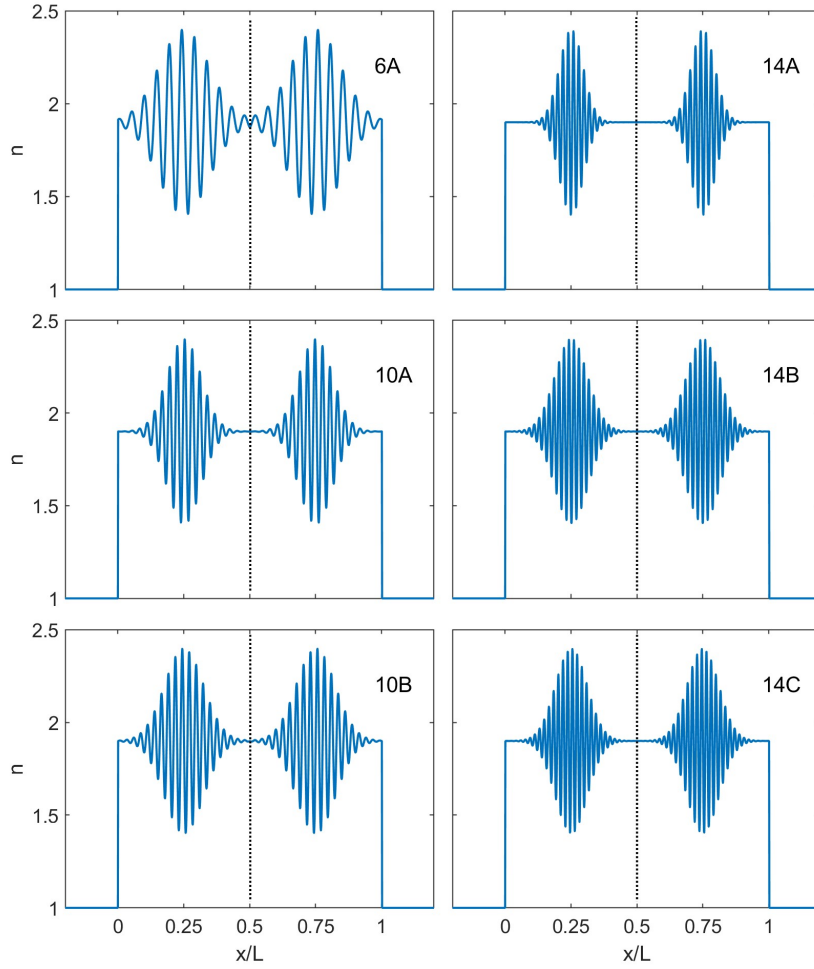


Figura 5.4: Perfiles de índice de refracción en función de la profundidad normalizados por la longitud de cada estructura.

Cuadro 5.1: Parámetros optimizados

Estructura	$L(\mu m)$	$\sigma(\mu m)$	p	$\lambda_0 = L/2p(\mu m)$	$\phi(rad)$
6A	6	0.5735	10.50	0.2857	1.1016
10A	10	0.6421	17.50	0.2857	2.5410
10B	10	0.7415	18.97	0.2636	0.0835
14A	14	0.6315	25.00	0.2800	2.0310
14B	14	0.8737	26.50	0.2642	2.8828
14C	14	0.8430	27.99	0.2501	0.0001

5.2.2 Distribución de intensidad de campo eléctrico y transmitancia

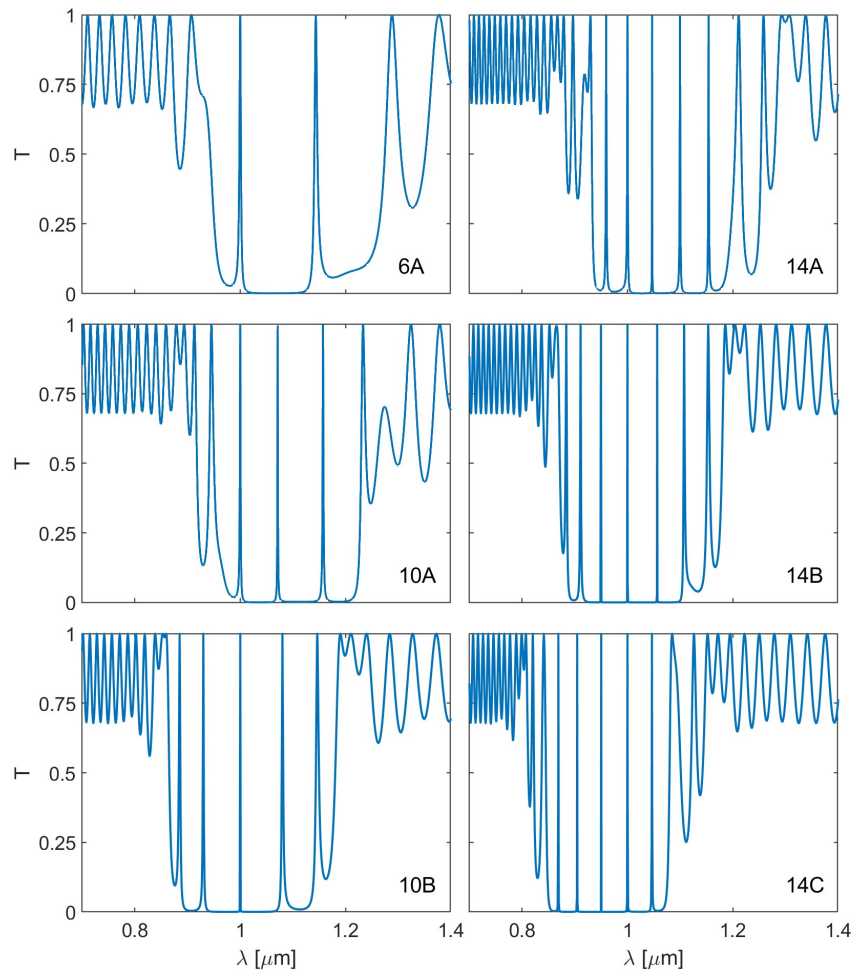


Figura 5.5: Espectros de transmitancia calculados para todas las estructuras de SP optimizadas.

Los espectros teóricos de transmitancia de las estructuras optimizadas se muestran en la Figura 5.5. Los múltiples picos estrechos observados en todos los espectros son modos localizados dentro de la banda prohibida. Estos picos de transmisión aparecen debido al acoplamiento interno entre los modos localizados y los modos de propagación. Además, la simetría especular de las estructuras favorece la interferencia de las ondas. Se puede observar que el número de picos aumenta a medida que aumenta el tamaño de la estructura. Esto se debe a que el número de períodos también aumenta (como se puede ver en la Tabla 5.1),

por lo que los efectos de la interferencia entre modos en la estructura también aumentan. Un comportamiento similar es observado en otros tipos de estructuras como multicapas dieléctricas aperiódicas [84] y superredes simétricas de Fibonacci [85]. Todas las estructuras muestran un pico a $1 \mu\text{m}$, este es el resultado esperado debido a la optimización previa. La

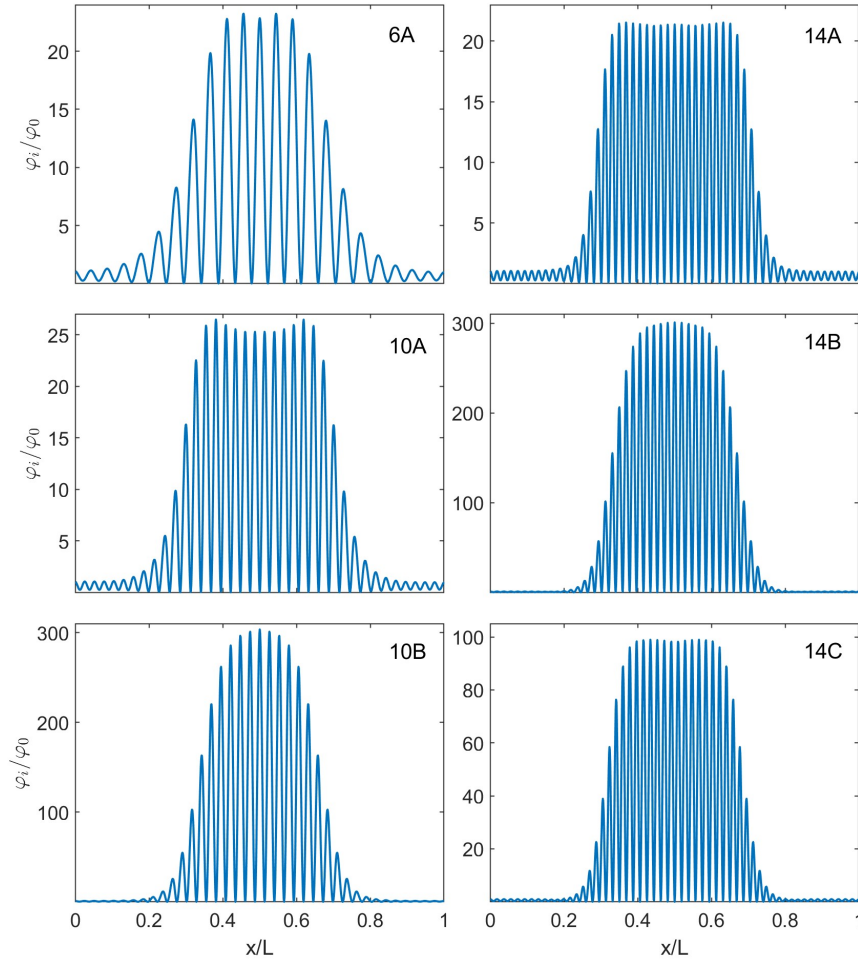


Figura 5.6: Distribución de la intensidad del campo eléctrico en estructuras de SP para un campo eléctrico incidente con una longitud de onda $\lambda = 1 \mu\text{m}$. La profundidad se normaliza por la longitud (L) de cada estructura.

Figura 5.6 presenta la distribución de la intensidad del campo eléctrico ($\phi_i(x)/\phi_0$) en cada estructura cuando la longitud de onda del campo eléctrico incidente (ϕ_0) es $1 \mu\text{m}$. Se puede ver que la intensidad del campo eléctrico es máxima en la parte central de las estructuras. Esta localización del campo eléctrico mejora la emisión de los iones, como se muestra a

continuación. Una mayor localización del campo eléctrico se observa en las estructuras 10B y 14B, que es 300 veces más intenso con respecto al campo eléctrico incidente.

5.2.3 Emisión de donantes y aceptores

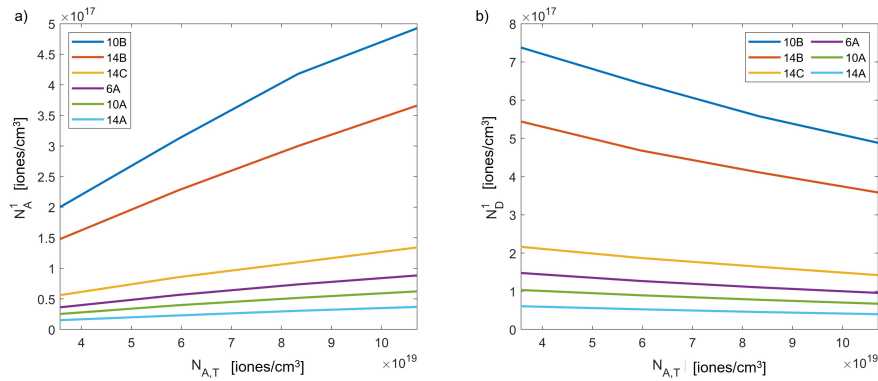


Figura 5.7: (a) N_A^1 y (b) N_D^1 calculados para cada estructura.

Con la finalidad de determinar el efecto de la intensidad del campo eléctrico en la emisión de iones activos, calculamos N_D^1 y N_A^1 , que son directamente proporcionales a la emisión de fotoluminiscencia. Primero, los donantes y aceptores se distribuyen aleatoriamente en un pequeño volumen $V = AL$, donde $A = 1nm^2$ y L es la longitud de cada estructura. Entonces, la distribución del campo eléctrico de intensidad ($\phi_i(x)$) en la estructura es introducido en la ecuación (2.5), y N_D^1 y N_A^1 se calculan utilizando las ecuaciones (5.1) y (5.2).

La Figura 5.7 muestra N_A^1 y N_D^1 como una función de la densidad de aceptores ($N_{A,T}$). Cada curva corresponde al promedio de mil distribuciones aleatorias de iones. Para cada repetición, la densidad de donantes ($N_{D,T}$) se establece en 1.53×10^{19} iones/cm³ y ($N_{A,T}$) varía de 3.57×10^{19} a 1.07×10^{20} iones/cm³. De la Figura 5.7(a) se observa que la emisión de los aceptores aumenta a medida que ($N_{A,T}$) aumenta. Este es el comportamiento esperado, ya que a más aceptores, aumenta la posibilidad de excitación y emisión. Por otra parte, se observa que la emisión de los donantes (Figura 5.7(b)) disminuye cuando la densidad de aceptores aumenta porque parte de la energía de los donantes es transferida por resonancia a los aceptores. Cabe mencionar que las estructuras 10B y 14B son las que mejor promueven ambos tipos de iones al estado excitado. Sin embargo, la estructura 10B es la

que genera mayor intensidad en la emisión de iones. Es decir, existe una relación entre la mejora de la emisión y el aumento de la intensidad del campo eléctrico en cada estructura.

5.2.4 Amplificación de la emisión y la eficiencia de transferencia de energía

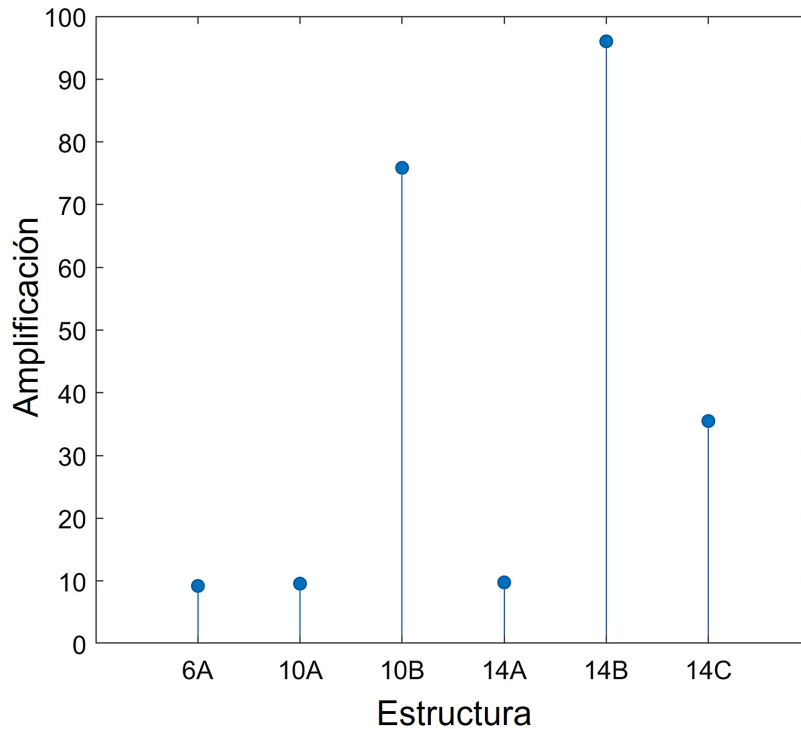


Figura 5.8: Amplificación media de emisión en cada estructura.

Para resaltar el efecto de localización de la intensidad del campo eléctrico en las estructuras, se calcula la amplificación en la emisión. Esta amplificación es la emisión de los iones en cada estructura dividida por la emisión de los iones en una monocapa con las mismas dimensiones, pero con índice de refracción medio constante de 1.9. La Figura 5.8 muestra los resultados para la amplificación en cada estructura. Se encuentra que la amplificación no depende de la concentración de iones, solo depende de la estructura y la intensidad del campo eléctrico. Cada punto en la Figura 5.8 corresponde al promedio de todas las concentraciones de iones en cada estructura. La estructura 14B presenta la mayor amplificación, seguida de la estructura 10B, ambas estructuras con la mayor localización de la intensidad del campo

eléctrico, ya que como se muestra en la Figura 5.6, una amplificación de casi 100 en la estructura 14B significa que la estructura de silicio poroso tipo rugate aumenta la emisión de fotoluminiscencia en un factor de 100, en comparación con una monocapa de SP.

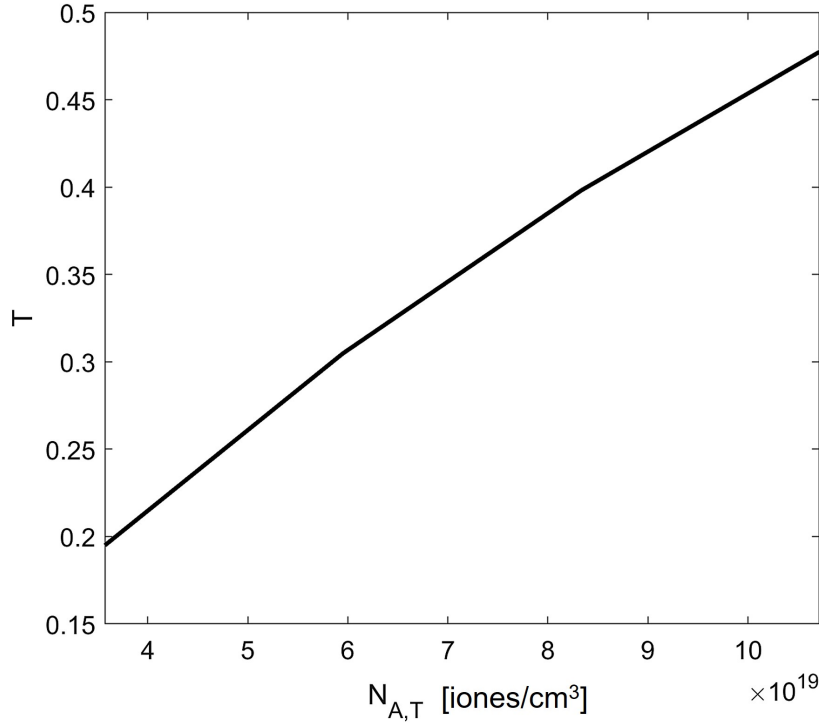


Figura 5.9: Eficiencia de la transferencia de energía (T) en función de la densidad del aceptor en estructura 10B.

Consideramos dos formas de desexcitación de los donantes: emisión y transferencia de energía, entonces podemos definir la eficiencia de la transferencia de energía (T) como,

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{N_D} \sum_{j=1}^{N_A} W_{ij} P_i(D^1) P_j(A^0)}{A_D \sum_{i=1}^{N_D} P_i(D^1) + \sum_{i=1}^{N_D} \sum_{j=1}^{N_A} W_{ij} P_i(D^1) P_j(A^0)} \quad (5.4)$$

$A_D \sum_{i=1}^{N_D} P_i(D^1)$ es la tasa de emisión y $\sum_{i=1}^{N_D} \sum_{j=1}^{N_A} W_{ij} P_i(D^1) P_j(A^0)$ es la tasa de transferencia de energía. La Figura 5.9 muestra la eficiencia de transferencia de energía (T) en función de la densidad de aceptores para la estructura 10B. Se puede ver que T aumenta a medida que aumenta la densidad de aceptores. El mismo resultado se encuentra para todas las estructuras. Esto significa que la eficiencia de la transferencia de energía no depende de la distribución del campo eléctrico debido a las diferentes estructuras tipo rugate, pero solo

depende de la densidad de aceptores. De acuerdo con la ecuación (5.4), el campo eléctrico modifica el numerador y el denominador de la misma manera, por lo que su efecto no modifica la eficiencia de la transferencia de energía.

5.2.5 Tiempo de vida de donantes y aceptores

La Figura 5.10(a) y (b) muestra las curvas de decaimiento de aceptores y donantes. Las líneas sólidas corresponden al caso de los iones en la estructura 10B, mientras que las líneas discontinuas corresponden a los iones en una monocapa con un índice de refracción de 1.9. Para la excitación se utiliza un pulso rectangular con un ancho de 10 veces el tiempo de vida de ion libre. La densidad de donantes se establece en 1.53×10^{19} iones/cm³ y se consideran diferentes valores de densidad de aceptores: $N_{A,T,1} = 3.57 \times 10^{19}$ iones/cm³, $N_{A,T,2} = 5.95 \times 10^{19}$ iones/cm³, $N_{A,T,3} = 8.33 \times 10^{19}$ iones/cm³ y $N_{A,T,4} = 1.07 \times 10^{20}$ iones/cm³. Se observa claramente que $N_A^1(t)$ y $N_D^1(t)$ son más altos para los iones donantes y aceptores incrustados en la estructura tipo rugate comparada con iones en la monocapa. De la Figura 5.10(a), la densidad de aceptores en el estado excitado, $N_A^1(t)$, aumenta a medida que la densidad total de aceptores en la estructura aumenta, como se muestra en la Figura 5.7(a). Por otro lado, para donantes (Figura 5.10(b)) $N_D^1(t)$ disminuye a medida que la densidad del aceptor aumenta, de la misma manera que en la Figura 5.7(b). Cabe mencionar que el comportamiento de las curvas de decaimiento es similar para las otras estructuras; aunque $N_A^1(t)$ y $N_D^1(t)$ sigue el comportamiento mostrado en la Figura 5.7(a y b).

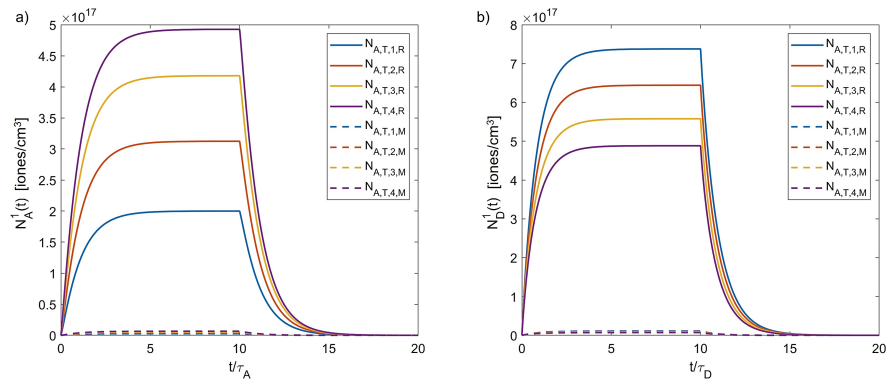


Figura 5.10: (a) Curvas de decaimiento del aceptor en la estructura 10B. (b) Curvas de decaimiento de donantes en la estructura 10B.

Para cuantificar el efecto de la concentración de iones en la dinámica luminiscente,

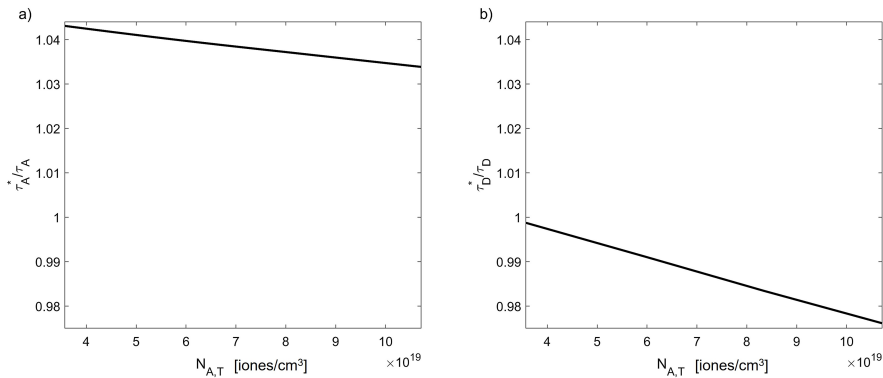


Figura 5.11: (a) Tiempo de vida efectivo del aceptor (τ_A^*/τ_A) y (b) Tiempo de vida efectivo del donante (τ_D^*/τ_D) en función de la densidad del aceptor para la estructura 10B.

estimamos los tiempos de vida efectivos (τ_A^* y τ_D^*) ajustando las curvas de decaimiento como funciones exponenciales simples de la forma $exp(-t/\tau_{A,D}^*)$, donde $t > 10\tau_{A,D}$. Las Figuras 5.11(a) y (b) muestran el tiempo de vida efectivo de los aceptadores y de los donantes divididos por el tiempo de vida de ion libre en función de la densidad de aceptores ($N_{A,T}$) en la estructura 10B. Se observa en ambos casos que el tiempo de vida de los donantes y aceptores disminuye a medida que aumenta la densidad de aceptores. Este comportamiento se debe a que a mayor número de aceptores aumenta la probabilidad de que los donantes y los aceptores interactúen, aumentando la tasa de transferencia, y la reducción de la población de donantes en el estado excitado, lo que reduce el tiempo de vida de los donantes. Adicionalmente, la fuente de excitación de los donantes está directamente relacionada con el bombeo externo, por otro lado, la fuente de excitación de los aceptores es sólo por la transferencia de energía de los donantes. De esta manera, las propiedades luminiscentes de los aceptores están vinculadas a su fuente de excitación (los donantes en su estado excitado). Los resultados teóricos muestran este hecho, ya que el tiempo de vida de los aceptores se ve afectado de la misma manera que los donantes. El mismo comportamiento es observado para todas las estructuras. Además, el tiempo de vida efectivo de los donantes es inferior al tiempo de vida de ion libre ($\tau_D^*/\tau_D < 1$), como se muestra en la Figura 5.11(b). Mientras que el tiempo de vida de los aceptores es mayor que el tiempo de vida de ion libre ($\tau_A^*/\tau_A > 1$), como se muestra en la Figura 5.11(a). Esto último significa que los aceptores emiten durante más tiempo debido a la energía que les transfieren los donantes.

5.3 Conclusiones

En este capítulo, estructuras de silicio poroso tipo rugate incorporadas con iones activos (donantes y aceptores) se investigan teóricamente. Los parámetros estructurales se optimizaron para obtener la mayor amplificación del campo eléctrico y se propone un modelo para estudiar la luminiscencia dinámica de estos sistemas. Las estructuras tipo rugate fueron diseñadas variando el índice de refracción de las capas sinusoidalmente, usando una función envolvente gaussiana y simetría especular respecto al centro de la estructura. Este diseño permite obtener modos localizados en los espectros de transmisión, y por lo tanto la amplificación del campo eléctrico, en una longitud de onda en específico. El modelo de la dinámica luminiscente propuesto aquí permite tomar en cuenta la intensidad de la distribución del campo eléctrico y los procesos de transferencia de energía para calcular la emisión y el tiempo de vida de los iones activos incorporados en las estructuras de silicio poroso. La amplificación del campo eléctrico y la mejora de la emisión de iones activos se observan en todas las estructuras propuestas. Sin embargo, la mayor intensidad se observa en la emisión de los iones incorporados en la estructura 10B. Esta estructura tiene una longitud de $10\ \mu\text{m}$, un ancho de envolvente gaussiana de 1.4 y alrededor de 19 períodos en las oscilaciones sinusoidales bajo cada envolvente gaussiana. Esta estructura corresponde al caso de mayor amplificación del campo eléctrico, 300 veces mayor que el campo incidente. Es decir, la ubicación del campo eléctrico en las estructuras multicapa tipo rugate aquí propuestas aumenta considerablemente la luminiscencia de los iones activos incorporados en las estructuras porosas. Es más, se observa que la emisión de iones activos depende no sólo de la estructura multicapa de silicio poroso sino también de la concentración de los iones. Se observa mayor luminiscencia a medida que aumenta la densidad de aceptores, del mismo modo, el tiempo de vida de los donantes y de los aceptores depende de la densidad de aceptores, aunque no depende de la estructura de silicio poroso. Cabe mencionar que las estructuras propuestas son perspectivas para aplicaciones optoelectrónicas basadas en Si para la región espectral del infrarrojo cercano. Esta es la primera investigación que propone un método para optimizar el perfil del índice de refracción de estructuras multicapa de silicio poroso y que considera la amplificación del campo eléctrico en un modelo de Förster para predecir las propiedades luminiscentes de iones activos incorporados en este tipo de estructuras. Esta investigación puede ser una inspiración para diseñar dispositivos ópticos más eficientes basados en luminiscencia y su interacción con el campo eléctrico.

Capítulo 6

Conclusiones

El modelo de ecuaciones de razón, basado en la teoría de Förster, propuesto en esta tesis describe la dinámica luminiscente entre iones donantes y aceptores considerando la tasa de bombeo de excitación, φ , la cual puede ser constante, para casos en los que los iones se excitan directamente con la intensidad del campo electromagnético externo, y puede ser variable, para casos en los que el campo electromagnético externo se amplifica en el material, como sucede con la incorporación de nanopartículas metálicas y con la variación del perfil del índice de refracción. Los aspectos más importantes de esta tesis fueron:

1. Se estableció un modelo de ecuaciones de razón desde un enfoque macroscópico y un enfoque microscópico que predice la dinámica luminiscente de iones donantes y aceptores, el modelo considera la excitación de los iones donantes a partir de la tasa de bombeo constante φ , la desexcitación de estos por medio de la relajación radiativa y no radiativa y por medio de la transferencia de energía de donantes a aceptores, los cuales se desexcitan solo por relajación radiativa y no radiativa.
2. Se encontró una relación entre el enfoque microscópico y el enfoque macroscópico, con la que se determinó la dependencia de la tasa de transferencia de energía macroscópica con la distancia de Förster. Además, con este modelo se demostró que la eficiencia de transferencia de energía y la eficiencia cuántica son iguales en ambos enfoques.
3. La dinámica luminiscente del sistema PMMA:Eu³⁺ se estudió con el modelo propuesto, acoplando este con los datos experimentales obtenidos de los espectros de emisión, se determinaron las constantes luminiscentes, distancia de Förster R_{06} , relación en-

tre la tasa de relajación radiativa y no radiativa A y la tasa de bombeo A/φ y la coordenada de color de dicho sistema.

4. El sistema teórico PMMA dopado con iones donantes y aceptores y con nanopartículas de Au y Ag incorporadas se analizó con el modelo propuesto, considerando la tasa de bombeo φ variable, donde φ se calculó y optimizó a partir de los efectos de la resonancia plasmónica superficial de las nanopartículas metálicas incorporando la herramienta de código libre MNPBEM.
5. Se encontraron los parámetros óptimos de estructuras multicapa tipo rugate, que a su vez optimizaron la amplificación del bombeo. Los modos localizados y la amplificación del bombeo permitió encontrar φ con el método de matriz de transferencia. La dinámica luminiscente de iones donantes y aceptores incorporados en estas estructuras se estudió con el modelo propuesto en esta tesis y φ variable.

Se espera que este modelo basado en la teoría de Förster pueda ser aplicado a múltiples sistemas dopados con iones donantes y aceptores para predecir y optimizar las propiedades luminiscentes de estos materiales en función de la tasa de bombeo de excitación y la concentración de los iones.

Bibliografía

- [1] García Solé, J., Bausaá, L. and Jaque, D. (2005). An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. Hoboken, NJ: J. Wiley.
- [2] R. Sosa F, M. Flores H, R. Rodríguez T, A. Muñoz F, Optical properties and Judd Ofelt intensity parameters of Eu^{3+} in PMMA:PAAc copolymer simples, *Rev. Mex. Fís.*, **49** (2003) 519–524.
- [3] Zang, X.M., Shen, L.F., Pun, E.Y.B., Guo, J. and Lin, H. (2017). Photon quantification of electrospun europium-complexes PMMA submicron fibers. *J. Alloys Compd.*, **709**, 620-626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.178>.
- [4] Q. Guanming, Y. Changhao, G. Chunfang, W. Wenwuan, Z. Ming (2007). Study on Properties and Synthesis of Fluorescence PMMA. *J. OF RARE EARTHS*, **25**, p.5, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60512-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60512-2).
- [5] S. Fujihara, S. Koji and T. Kimura (2004). Structure and optical properties of (Gd,Eu)F₃-nanocrystallized sol-gel silica films. *J. Mater. Chem.*, **14**, pp. 1331–1335, <https://doi.org/10.1039/b313784h>.
- [6] P. M. Trejo-García, R. Palomino-Merino, J. De la Cruz, J. E. Espinosa, R. Aceves, E. Moreno-Barbosa and O. Portillo Moreno (2018). Luminescent Properties of Eu^{3+} -Doped Hybrid SiO_2 -PMMA Material for Photonic Applications, *Micromachines*, **9**, 441, <https://doi.org/10.3390/mi9090441>.
- [7] Z. Zhang, Yu Chao, L. Lin, H. Li, Y. He, I. Xingqiang, W.-K. Wong, R.A. Jones, Efficient near-infrared (NIR) luminescent PMMA-supported hybrid materials doped with tris- β -diketonate Ln^{3+} complex (Ln = Nd or Yb), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **314** (2016) 104–113, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.08.022>.

- [8] P. R. Selvin, J. E. Hearst (1994). Luminescence energy transfer using a terbium chelate: Improvements on fluorescence energy transfer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **91**, pp. 10024-10028, <https://doi.org/10.1073/pnas.91.21.10024>.
- [9] K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, N. Kanehisa, Y. Kai, T. Nagamura, S. Yanagida, and Y. Wada (2007). Enhanced Lasing Properties of Dissymmetric Eu(III) Complex with Bidentate Phosphine Ligands. *J. Phys. Chem. A*, **111**, pp. 3029-3037, <https://doi.org/10.1021/jp067672h>.
- [10] M.S. Attia, A.M. Othman, A.O. Youssef, E. El-Raghi (2012). Excited state interaction between Hydrochlorothiazide and europium ion in PMMA polymer and its application as optical sensor for Hydrochlorothiazide in tablet and serum samples. *Journal of Luminescence*, **132**, pp. 20149-2053, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.012>.
- [11] Meza, O. (2011). Estudio de la dinámica luminiscente en nanocristales de ZrO_2 y Y_2O_3 dopados con $Yb^{3+} - Er^{3+}$ por medio de ecuaciones de razón con un enfoque macroscópico y microscópico (tesis de doctorado). Centro de Investigaciones en Óptica, A. C., León Guanajuato, México.
- [12] Medintz, I. and Hildebrandt, N. (2014). FRET-Förster resonance energy transfer. Wiley VCH. Pp 25-51.
- [13] Hou, Z., Lisena, B., Pireddu, M., Zanolin, F. (2013). Lotka-Volterra and Related Systems: Recent Developments in Population Dynamics. Alemania: De Gruyter.
- [14] Venkatramu, V., Falcomer, D., Speghini, A., Bettinelli, M. y Jayasankar C. K. (2008). Synthesis and luminescence properties of Er^{3+} -doped $Lu_3Ga_5O_{12}$ nanocrystals. *Journal of Luminescence*, **128**, 811-813.
- [15] Broadbent, A. D. (2004). A critical review of the development of the CIE 1931 RGB color- matching functions. *Color Research & Application*, **29**(4), 267-272.
- [16] Schanda, J. (2007). Colorimetry: Understanding the CIE System Wiley-Interscience.
- [17] Vargas Rodríguez, S., Villabona-Leal, E. G., Mixteco-Sánchez, J. C., Romero, V. H., Desirena, H., Perez, E., Salazar-Kuri, U. y Meza, O., (2018). Study of visible light emission under UV excitation in $Y_2O_3 : Er^{3+} - Gd^{3+}$ and $Y_2O_3 : Eu^{3+} - Gd^{3+}$ nanocrystals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **86**, 782-794.

- [18] Panda, S., Vinodkumar, P., Kumar, S., Madhusoodanan, U., Suriyamurthy, N. and Panigrahi, B. S. (2020). “Effect of gadolinium on europium luminescence and its in-situ valence conversion in $SrBPO_5$ host”. *J Lumin.*, 225,117349. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117349>.
- [19] V. Tucureanu, A. Matei, I. Mihalache, M. Danila, M. Popescu, B. Bitu, Synthesis and characterization of YAG:Ce,Gd and YAG:Ce,Gd/PMMA nanocomposites for optoelectronic applications, *J. Mater. Sci.*, **50** (2015) 1883–1890, <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8751-9>.
- [20] Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H. and Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments*. Springer, 2013.
- [21] Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*. Springer, USA, 2012.
- [22] Q. Wang, J. Zhang, X. Sang, D. Zhang, Q. Shi, S. Li, W. Wang, Enhanced luminescence and prolonged lifetime of Eu-PMMA films based on $Au@SiO_2$ plasmonic hetero-nanorods, *J. Lumin.*, **204** (2018) 284–288, <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2018.08.033>.
- [23] Chen, W., Fan, R., Zhang, H., Dong, Y., Wang, P., and Yang, Y. (2017). Tunable white-light emission PMMA-supported film materials containing lanthanide coordination polymers: preparation, characterization, and properties. *Dalton Trans.*, **46** (2017), 4265–4277. <https://doi.org/10.1039/C7DT00218A>.
- [24] Einkauf, J. D., Rue, K. L., Ten Hoeve, H. A. and de Lill, D. T. (2018). Enhancing luminescence in lanthanide coordination polymers through dilution of emissive centers. *J Lumin.* **197**, 412–417. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.045>.
- [25] Miluski, P., Kochanowicz, M., Zmojda, J. and Dorosz, D. (2017). Properties of Eu^{3+} doped poly(methyl methacrylate) optical fiber. *Opt Eng*, **56**(2), 027106. <https://doi.org/10.1117/1.OE.56.2.027106>.
- [26] Zhang, J., Song, F., Lin, S., Liu, S. and Liu, Y. (2016). Tunable fluorescence lifetime of Eu-PMMA films with plasmonic nanostructures for multiplexing. *Opt. Express*, **24**(8), 8229. <https://doi.org/10.1364/OE.24.008228>.

- [27] Zhang, J-L., Chen, B. W., Luo, X. and Du, K. (2012). Eu(III) complex-doped PMMA having fast radiation rate and high emission quantum efficiency. *Chin. Chem. Lett.*, **23**, 945–948. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2012.06.012>.
- [28] van der Ende, B.M., Aarts, L. and Meijerink, A. (2009). Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 11081–11095. <https://doi.org/10.1039/B913877C>.
- [29] Meza, O., Villabona-Leal, E. G., Diaz-Torres, L. A., Desirena, H., Rodríguez-Lopez, J. L., and Perez, E. (2014). Luminescence Concentration Quenching Mechanism in $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$. *J. Phys. Chem. A*, **118**(8), 1390-1396. <https://doi.org/10.1021/jp4119502>.
- [30] Villabona, E. (2017). Estudio de los factores que afectan la luminiscencia del Eu^{3+} en las matrices de Y_2O_3 y Gd_2O_3 (Doctoral thesis). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.
- [31] Dey, S. and Kar, A. K. (2019). Enhanced photoluminescence through Förster resonance energy transfer in Polypyrrole-PMMA blends for application in optoelectronic devices. *Mater. Sci. Semicond Process*, **103**, 104644. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104644>.
- [32] Hammami, S., Chniba Boudjada, N. and Megriche, A. (2018). “Structural Study of Europium Doped Gadolinium Polyphosphates $LiGd(PO_3)_4$ and Its Effect on Their Spectroscopic, Thermal, Magnetic, and Optical Properties”. *Int J Anal Chem*, 4371064. <https://doi.org/10.1155/2018/4371064>.
- [33] Meza, O., Diaz-Torres L.A., Salas, P., De la Rosa, E. and Solis, D., (2010). “Color tunability of the upconversion emission in Er–Yb doped the wide band gap nanophosphors ZrO_2 and Y_2O_3 ”. *Mater. Sci. Eng. B*, 174, 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.015>.
- [34] Z. Lazcano, R. Silva, U. Salazar-Kuri, J. Arriaga, O. Meza, Down-shifting emission by charge transfer band in porous silicon infiltrated with Eu^{3+} and Gd^{3+} ions, *Superlatt. Microstruct*, **120** (2018) 588–597, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.06.027>.

- [35] Dexter, D. L. (1953). "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids". *J. Chem. Phys.* **21** (5), 836–850. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>.
- [36] S.S. Nafee, T.A. Hamdalla, A.A.A. Darwish, Studies of the morphology and optical properties of nano erbium oxide embedded in PMMA matrix, *Opt. Laser Technol.*, **129** (2020), 106282, <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASTEC.2020.106282>.
- [37] X. Zhang, L. Liu, C. Yu, H. Li, G. Fu, X. Lü, W.K. Wong, R.A. Jones, Highly efficient near-infrared (NIR) luminescent tris- β -diketonate Yb^{3+} complex in solution and in PMMA, *Inorg. Chem. Commun.*, **70** (2016) 153–156, <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2016.06.006>.
- [38] H. Liang, Z. Zheng, B. Chen, Q. Zhang, H. Ming, Optical studies of $\text{Er}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ containing methyl methacrylate solution and poly(methyl methacrylate) matrix, *Mater. Chem. Phys.*, **86** (2004) 430–434, <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2004.04.014>.
- [39] G. An, C. Yang, Y. Zhou, X. Zhao, Plasmon-enhanced photoluminescence from $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+} : \text{Au}$ nanostructure, *Phys. Status Solidi A*, **209** (12) (2012) 2583–2588, <https://doi.org/10.1002/pssa.201228290>.
- [40] C. Lin, M.T. Berry, P.S. May, Influence of colloidal-gold films on the luminescence of $\text{Eu}(\text{TTF})_3$ in PMMA, *J. Lumin.*, **130** (2010) 1907–1915, <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2010.05.005>.
- [41] Y. Zhu, Y. Wang, J. Zhu, D. Zhou, D. Qiu, W. Xu, X. Xu, Z. Lu, Plasmon multiwavelength-sensitized luminescence enhancement of highly transparent $\text{Ag}/\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}/\text{PMMA}$ film, *J. Lumin.*, **200** (2018) 158–163, <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2018.03.081>.
- [42] J. Dong, W. Gao, Q. Han, Y. Wang, J. Qi, X. Yan, M. Sun, Plasmon-enhanced upconversion photoluminescence: mechanism and application, *Rev. Phys.*, **4** (2019), 100026, <https://doi.org/10.1016/j.revip.2018.100026>.
- [43] G. Kaur, R.K. Verma, D.K. Rai, S.B. Rai, Plasmon-enhanced luminescence of Sm complex using silver nanoparticles in polyvinyl alcohol, *J. Lumin.*, **132** (2012) 1683–1687, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.02.014>.

- [44] S. Fischer, F. Hallermann, T. Eichelkraut, Gero von Plessen, K.W. Kramer, D. Biner, H. Steinkemper, M. Hermle, J.C. Goldschmidt, Plasmon enhanced upconversion luminescence near gold nanoparticles—simulation and analysis of the interactions, *Opt. Express*, **20** (2011) 271–282, <https://doi.org/10.1364/OE.20.000271>.
- [45] Z.A. Said Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Enhanced luminescence from silver nanoparticles integrated Er^{3+} -doped boro-tellurite glasses: impact of annealing temperature, *J. Alloy. Compd.*, **649** (2015) 1102–1109, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.232>.
- [46] F.J. Garcia de Abajo, A. Howie, Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics, *Phys. Rev. B*, **65** (2002), 115418, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.115418>.
- [47] U. Hohenester, A. Trügler, MNPBEM – a matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles, *Comp. Phys. Commun.*, **183** (2012) 370–381, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.09.009>.
- [48] Szczurowski 2013: n 0.405–1.08 μm . [https://refractiveindex.info/?shelf=organic/book=poly\(methylmethacrylate\)/page=Szczurowski](https://refractiveindex.info/?shelf=organic/book=poly(methylmethacrylate)/page=Szczurowski).
- [49] M. Rashidian, D. Dorrnian, Low-intensity UV effects on optical constants of PMMA film, *J. Theor. Appl. Phys.* **8** (2014) 121, <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0121-0>.
- [50] P.B. Johnson, R.W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B*, **6** (1972) 4370, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.
- [51] A.L. González, Cecilia Noguez, G.P. Ortiz, G. Rodríguez-Gattorno, Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17512–17517, <https://doi.org/10.1021/jp0533832>.
- [52] C. Noguez, Optical Properties of Isolated and Supported Metal Nanoparticles, *Opt. Mater.* **27** (2005) 1204–1211, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.012>.
- [53] Z.A. Said Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Enhanced luminescence from silver nanoparticles integrated Er^{3+} -doped boro-tellurite glasses: impact of annealing temperature, *J. Alloy. Compd.* **649** (2015) 1102–1109, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.232>.

- [54] S. Kuzman, J. Perisa, V. Dordevic, I. Zekovic, I. Vukoje, Z. Antic, M.D. Dramicanin, Surface Plasmon Enhancement of Eu^{3+} Emission Intensity in $LaPO_4/Ag$ nanoparticles, *Materials* **13** (2020) 3071. <https://doi.org/10.3390/ma13143071>.
- [55] A. Uhlir, Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell System Tech. J.*, **35** (1956) 333–347, <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x>.
- [56] E. Lorenzo, C.J. Oton, N.E. Capuj, M. Ghulinyan, D. Navarro-Urrios, Z. Gaburro, L. Pavesi, Porous silicon-based rugate filters, *Appl. Opt.*, **44** (2005) 5415–5421, <https://doi.org/10.1364/AO.44.005415>.
- [57] N. Ishikura, M. Fujii, K. Nishida, S. Hayashi, J. Diener, M. Mizuhata and S. Deki, *Opt. Mat.*, **31** (2008) 102–105. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.01.016>.
- [58] T. Jalkanen, A. Maattanen, E. Makila, J. Tuura, M. Kaasalainen, V.-P. Lehto, P. Ihalainen, J. Peltonen and J. Salonen, Fabrication of Porous Silicon Based Humidity Sensing Elements on Paper, *J. of Sensors*, (2015), Article ID 927396. [10.1155/2015/927396](https://doi.org/10.1155/2015/927396).
- [59] D. Sun, Z. Jia, J. Zhou, Enhanced photoluminescence from porous silicon microcavities by rare earth doping, *Optoelectron. Lett.*, **12** (2016) 5–7, <https://doi.org/10.1007/s11801-016-5210-7>.
- [60] P. Xu, Q. Huang, Y. Shi, Silicon hybrid plasmonic Bragg grating reflectors and high Q-factor micro-cavities, *Opt. Commun.*, **289** (2013) 81–84, <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.10.002>.
- [61] L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 1046–1048, <https://doi.org/10.1063/1.103561>.
- [62] D. Mangaiyarkarasi, M.B.H. Breese, O.Y. Sheng, K.A.C. Vijila, D. Blackwood, Porous silicon based Bragg reflectors and Fabry-Perot interference filters for photonic applications, *Silicon Photon.*, **6125** (2006) 61250X, <https://doi.org/10.1117/12.647316>.
- [63] L. Pavesi, Porous silicon dielectric multilayers and microcavities, *Riv. Nuovo Cim.* **20** (1997) 1–76, <https://doi.org/10.1007/BF02877374>.

- [64] C. Prakash Verma, K. Asokan, P.K. Kanaujia, M. Adnan, D. Kanjilal, G. Vijaya Prakash, Cavity resonance tunability of porous silicon microcavities by Ar^+ ion irradiation, *Appl. Sur. Sci.*, **535** (2021), 147696, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147696>.
- [65] M. Peters, J.C. Goldschmidt, P. Loper, B. Groß, J. Upping, F. Dimroth, R. B. Wehrspohn, B. Blasi, Spectrally-selective photonic structures for PV applications, *Energies*, **3** (2010) 171–193, <https://doi.org/10.3390/en3020171>.
- [66] P. Pirasteh, J. Charrier, Y. Dumeige, S. Haesaert, P. Joubert, Optical loss study of porous silicon and oxidized porous silicon planar waveguides, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007), 083110, <https://doi.org/10.1063/1.2718886>.
- [67] M. Kruger, M.G. Berger, M. Marso, W. Reetz, T. Eickhoff, R. Loo, L. Vescan, M. Thonissen, H. Luth, R. Arens–Fischer, S. Hilbrich, W. Theiss, Color sensitive Si photodiode using porous silicon interference filters, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) L24–L26, <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.L24>.
- [68] L. Pavesi, R. Guardini, C. Mazzoleni, Porous silicon resonant cavity light emitting diodes, *Solid State Commun.*, **97** (1996) 1051–1053, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00798-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00798-9).
- [69] S. Ilyas, T. Bocking, K. Kilian, P.J. Reece, J. Gooding, K. Gaus, M. Gal, Porous silicon based narrow line-width rugate filters, *Opt. Mater.*, **29** (2007) 619–622, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.10.012>.
- [70] B.G. Bovard, Rugate filter theory: An overview, *Appl. Opt.*, **32** (1993) 5427–5442, <https://doi.org/10.1364/AO.32.005427>.
- [71] K.A. Kilian, T. Bocking, S. Ilyas, K. Gaus, W. Jessup, M. Gal, J.J. Gooding, Forming antifouling organic multilayers on porous silicon rugate filters towards In Vivo/Ex vivo biophotonic devices, *Adv. Funct. Mater.*, **17** (2007) 2884–2890, <https://doi.org/10.1002/adfm.200600790>.
- [72] Z. Zhou, H. Sohn, A novel chemical gas vapor sensor based on photoluminescence enhancement of rugate porous silicon filters, *Sensors*, **20** (2020) 2722, <https://doi.org/10.3390/s20092722>.

- [73] Li Luo, Xiao Xia Zhang, King Fai Li, Kok Wai Cheah, Jian Xin Shi, Wai Kwok Wong, and Meng Lian Gong, Er/Yb doped porous silicon – A novel White Light Source *Adv. Mater.*, **16** (2004) 1664-1667. <https://doi.org/10.1002/adma.200306609>.
- [74] S.A. Sokolov, R. Rosslhuber, D.M. Zhigunov, N.V. Latukhina, V.Y. Timoshenko, Photoluminescence of rare earth ions (Er^{3+} , Yb^{3+}) in a porous silicon matrix, *Thin Solid Films*, **562** (2014) 462–466, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.084>.
- [75] N.Y. Kirsanov, N.V. Latukhina, D.A. Lizunkova, G.A. Rogozhina, M.V. Stepikhova, Multilayer photosensitive structures based on porous silicon and rare earth element compounds: study of spectral characteristics, *Semiconductors*, **51** (2017) 353–356, <https://doi.org/10.1134/S1063782617030101>.
- [76] C.W. Thiel, T. Bottger, R.L. Cone, Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing, *J. Luminescence*, **131** (2011) 353–361, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.12.015>.
- [77] Y. Luo, L. Zhang, Y. Liu, E. Heydari, L. Chen, G. Bai, Designing dual-mode luminescence in Er^{3+} doped Y_2WO_6 microparticles for anticounterfeiting and temperature measurement, *J. Am. Ceram. Soc.*, **105** (2021) 1375–1385, <https://doi.org/10.1111/jace.18153>.
- [78] Y. Luo, Y. Liu, C. Wang, G. Bai, Y. Shen, Z. Jiang, S. Xu, L. Chen, Near infrared anti Stokes luminescence from neodymium doped perovskite calcium titanate particles for optical temperature sensors, *Sensor Actuat. A Phys.*, **326** (2021), 112741, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112741>.
- [79] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media*, Wiley, New York, 1998.
- [80] J.R. Lacowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Singapore, 2006.
- [81] G. F. Burkhard, E. T. Hoke, M. D. McGehee, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 3293. <https://doi.org/10.1002/adma.201000883>.
- [82] L. Ding, T.P. Chen, Y. Liu, C.Y. Ng, S. Fung, Optical properties of silicon nanocrystals embedded in a SiO_2 matrix, *Phys. Rev. B*, **72** (2005), 125419, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.125419>.

-
- [83] S. Li, D. Hu, J. Huang, L. Cai, Optical sensing nanostructures for porous silicon rugate filters, *Nanoscale Res. Lett.*, **7** (2012), <https://doi.org/10.1186/1556-276X7-79>.
- [84] R.W. Peng, Y.M. Liu, X.Q. Huang, F. Qiu, M. Wang, A. Hu, S.S. Jiang, D. Feng, L. Z. Ouyang, J. Zou, Dimerlike positional correlation and resonant transmission of electromagnetic waves in aperiodic dielectric multilayers, *Phys. Rev. B*, **69** (2004), 165109, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.165109>.
- [85] H. He, W. Zhang, Transmission spectra in symmetrical Fibonacci superlattices composed of positive and negative refractive index materials, *Phys. Lett. A*, **351** (2006) 198–204, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.10.071>.