

CALCULO DEL RENDIMIENTO CUANTICO DE LA TRANSICIÓN $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ DEL ION Pr^{3+} EN VIDRIOS FLUORBORATOS CON NANOPARTICULAS DE PLATA

L. P. Naranjo ⁽¹⁾, H. J. Herrera-Suarez ⁽¹⁾

(1) Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad de Ibagué, COLOMBIA

E-mail (autor de contacto): patricia.naranjo@unibague.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se presenta el cálculo del rendimiento cuántico de la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ del ión Pr^{3+} en vidrios fluorboratos con nanopartículas (NPs) de plata. Estos cálculos involucran tanto los niveles de absorción del ión, como el cálculo del aumento de campo local alrededor del ión (mecanismo que contribuye al aumento de la emisión) y la transferencia de energía de los iones a las partículas metálicas (mecanismo que disminuye la luminiscencia). El rendimiento cuántico es la relación entre las intensidades de emisión del nivel 1D_2 al nivel 3H_5 con partículas (I_{21}^) y sin partículas (I_{21}) de plata.*

Los vidrios con NPs e iones Pr^{3+} fueron producidos por el método de fusión y caracterizados ópticamente mediante espectros de absorción y emisión del ión Pr^{3+} . Para determinar el tamaño de las partículas se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Las técnicas utilizadas mostraron partículas entre 2-20 nm y aumento de la emisión de la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ en la presencia de las NPs.

Los cálculos obtenidos muestran un rendimiento cuántico (C_R) del orden de 2.40, y el medido, de las intensidades de los espectros de emisión con y sin partículas, del orden de 1.75.

Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras clave: vidrios fluorboratos, nanopartículas de plata, Pr^{3+} , rendimiento cuántico.

1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios con tierras raras son importantes por sus aplicaciones tecnológicas en dispositivos ópticos y optoelectrónicos, entre otros. Estos materiales adicionados con nanopartículas metálicas, tienen actualmente un gran interés en la comunidad científica ya que, las nanopartículas modifican sus propiedades ópticas lineales y no lineales, debido a la excitación de los plasmones superficiales (PS) en las partículas, los cuales absorben resonantemente con algún nivel de absorción del ión tierra rara.

Aumento de la luminiscencia de las tierras raras triplemente ionizadas (TRIII) en presencia de partículas metálicas en vidrios, ya ha sido evidenciado y la influencia de las partículas es y sigue siendo motivo de estudio [1-9]. El tamaño de la partícula, por ejemplo, es fundamental para entender los mecanismos que intervienen en la emisión de los iones lantánidos, ya que, dependiendo del tamaño, puede disminuir o aumentar su luminiscencia [3]. Estudios hechos sobre tiempos de relajación radiativa en iones como Er^{3+} , Eu^{3+} y $Er^{3+}-Yb^{3+}$ en vidrios con partículas de plata evidencian modificaciones debido a la partículas de tamaño nanométrico, donde consecuentemente, por ejemplo, provocan aumento de *up conversión* de energía en estos iones [4-6]. Otros trabajos

realizados en matrices vítreas dopados con otros iones ópticamente activos como los iones Pb^{2+} y Bi^{3+} , y con partículas de plata, mostraron también aumento de sus emisiones características [1,7]. Para entender los mecanismos que están alterando la luminiscencia de las TRIII en presencia de partículas metálicas fue desarrollado un modelo teórico basado en la teoría electromagnética, donde considera modificaciones en la radiación incidente debido a la presencia del vidrio y al conjunto de partículas [8]. Considera además, las alteraciones en las tasas de transición de los sitios emisores, estos distribuidos uniformemente en la muestra, debido a las oscilaciones electrónicas en las partículas metálicas.

Estructuralmente el modelo considera partículas esféricas de radio a y radio de la celda unitaria R_0 (ver Figura 1), dispuestas en una red cubica simple de constante de red $2R_0$. Además, la teoría tiene en cuenta un sistema de 4 niveles de energía del ión TRIII (Eu^{3+} , Dy^{3+} y Pr^{3+}), como se presenta la Figura 2.

Considerando el modelo descrito anteriormente, en este trabajo se calcula el rendimiento cuántico de la emisión de la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ del ión Pr^{3+} . El sistema de niveles para este ión, se presenta en la Figura 2, involucra los niveles $^3P_{2,1,0}$, 1I_6 , 1D_2 , 3H_5 y 3H_4 . El nivel 3 representa la banda de absorción (ión-partícula) del sistema, en este caso los niveles $^3P_{2,1,0}$, 1I_6 (~440~490 nm) y la absorción de los PS de las partículas de plata, los niveles 0,1 y 2 corresponden a los estados 1D_2 , 3H_5 y 3H_4 respectivamente.

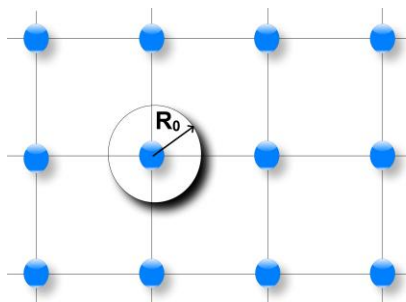


Figura 1. Distribución uniforme de partículas con diámetro medio $2a$ en una red cúbica simple. R_0 es el radio de la celda unitaria.

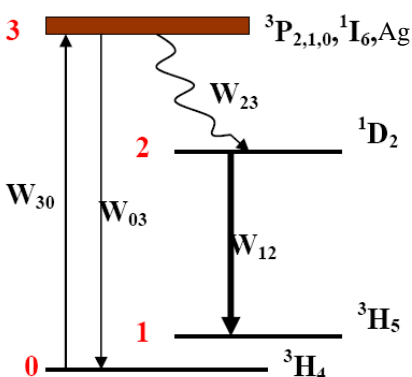


Figura 2 Sistema de 4 niveles para el ión Pr^{3+} .

La transición $0 \rightarrow 3$ corresponde a la absorción del sistema y W_{30} a su tasa de transición, $2 \rightarrow 1$ ($^1D_2 \rightarrow ^3H_5$) es la transición radiactiva con una tasa W_{12} , y las no radiactivas corresponde a las transiciones $3 \rightarrow 0$ y $3 \rightarrow 2$ (W_{03} y W_{23} son sus respectivas tasas). El rendimiento cuántico, C_R , de la transición radiactiva es la relación entre las intensidades de emisión del nivel 1D_2 al nivel 3H_5 con partículas (I_{21}^*) y sin partículas (I_{21}) de plata,

$$C_R = \frac{I_{21}^*}{I_{21}}, \quad (1)$$

El cálculo de estas intensidades incluye modificaciones al campo local, la polarizabilidad del medio y la transferencia de energía entre los iones emisores y las partículas metálicas, presentes en la ecuación (2).

$$C_R = \frac{W_{30}^*}{W_{30}} \left[1 + \frac{2\alpha^2 - \frac{k}{W_{23}}}{R_0^3 a^3} \right], \quad (2)$$

donde

$$\frac{W_{30}^*}{W_{30}} = \left| 1 + \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_v}{3\varepsilon_v} \right|^2 \left(\frac{n^*}{n} \right)^3, \quad (3)$$

$$\alpha(\omega, a) = \frac{1}{3} \frac{\omega_p^2}{\omega_R^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} a^3 \quad (4)$$

y

$$\omega_R^2 = \left[\frac{1-q}{3\varepsilon_0} \right] \omega_p^2, \quad (5)$$

W_{30}^* representa la absorción en presencia de las partículas metálicas modificada por la corrección de campo local, que depende de la frecuencia ω y también de $\varepsilon(\omega)$, ε_v que son las constantes dieléctricas del vidrio con y sin partículas metálicas respectivamente, y de la relación de los índices de refracción (n^*/n) con y sin partículas. La polarizabilidad del medio, α , ocasionada por la radiación incidente y por la oscilación de los PS, modifica también el campo local y es un mecanismo que contribuye al aumento de la emisión. El parámetro k , involucra cálculos de transferencia de energía ión-partícula, mecanismo que provoca disminución de la luminiscencia.

La matriz vítrea hospedera de los iones Pr^{3+} utilizada en este trabajo es la fluorborata, de la familia de los oxifluoruros, con partículas de plata. Esta matriz es bastante estable, con respecto a la desvitrificación, y tiene una ventana de transmisión desde el ultravioleta (~ 300 nm) hasta el infrarrojo cercano (~ 2000 nm) propicia para monitorear la formación de la banda de absorción de los plasmones ($\sim 300-420$ nm) y de los niveles de interés del ión emisor.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras fueron preparadas de acuerdo con la siguiente composición (mol por ciento): $70B_2O_3-30CaF_2$. Las especies dopantes son Ag (3% en peso) y Pr^{3+} (1%) obtenidas a partir de $AgNO_3$ y Pr_6O_{11} respectivamente. Los reactivos se fundieron en un crisol de platino a una temperatura de $1100^\circ C$ durante una hora. El material fundido se vierte en un molde de latón pre-calentado a $400^\circ C$. Los vidrios se sometieron a diferentes tratamientos térmicos, $400^\circ C$ para nuclear las partículas de

plata. Un criterio importante para la nucleación de las partículas es la temperatura con la cual se necesita tratar la muestra para formar partículas. Esta temperatura es escogida cercana a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la matriz y menor que la temperatura de cristalización (T_c), ya que en estas temperatura las partículas difunden con mayor facilidad. La Figura 3 muestra el diagrama del análisis térmico diferencial (ATD) hecho sobre la matriz fluorborata, donde podemos determinar las temperaturas características del material antes mencionadas. Finalmente, las muestras con buena calidad óptica fueron cortadas y pulidas para los respectivos experimentos ópticos.

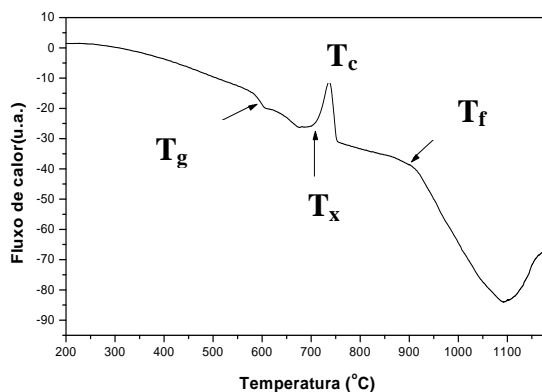


Figura 3. ATD para la matriz vítrea. $T_g = 495^{\circ}\text{C}$, $T_x = 700^{\circ}\text{C}$, $T_c = 735^{\circ}\text{C}$ y $T_f = 910^{\circ}\text{C}$.

Los espectros de absorción en la región del ultravioleta-visible (UV-VI) fueron obtenidos en un espectrómetro Beckman Du7500 en la región 200-800 nm. Estos espectros permiten la identificación de la posición de la absorción de los PS de las partículas metálicas. Las medidas fueron tomadas en muestras con forma masiva (espesor 2 mm y 1 cm² de área), utilizando como referencia el aire.

Los espectros de luminiscencia fueron obtenidos utilizando como fuente de excitación una lámpara de Xenon (300W 45mW/nm) y un espectrómetro ISS K2 Multifrequency phase Fluorometer con doble monocromador (Oriol; modelo 77200) y una resolución de 0.5 nm para coleccionar la emisión. Estos espectros permiten analizar la influencia que tienen las partículas de plata en la emisión de los iones.

Para determinar el tamaño y la forma de las partículas metálicas y de los conglomerados, se usa Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). Las medidas de MET fueron tomadas en un microscopio electrónico de transmisión modelo 100 CX II JEOL con voltaje de aceleración de 20 a 100 kV y amplificación entre 40000-200000.

3. RESULTADOS

La banda de absorción de los PS y de los niveles del ión Pr^{3+} se puede apreciar en los espectros de la Figura 4, sustrayendo la absorción de los niveles del ión, del espectro que corresponde a la muestra con contenido de plata, tenemos la banda de los plasmones (figura adjunta). Esta banda se presenta ancha y casi simétrica centrada en 421 nm. Las partículas pequeñas absorben hacia el ultravioleta, las mayores entre 400 y 500 nm y los conglomerados hacia el infrarrojo[ref]. En las micrografías (Figura 5) se muestra efectivamente una distribución de tamaño de partículas bastante in homogénea, esféricas con diámetros entre 2-30 nm, y conglomerados.

La Figura 6 muestra los espectros de emisión de muestras que contienen la misma cantidad iones Pr (1%) pero, el espectro que presenta mayor emisión contiene partículas de plata cuyas micrografías (MET) son las que se muestran en la Figura 5. La relación de las intensidades (áreas bajo las curvas) de los espectros de emisión nos da el C_R experimental (ver Tabla 1).

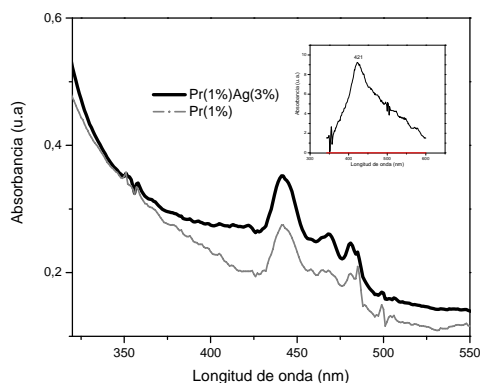


Figura 4. Espectros de absorción muestras con Pr^{3+} (3 %) con y sin plata.

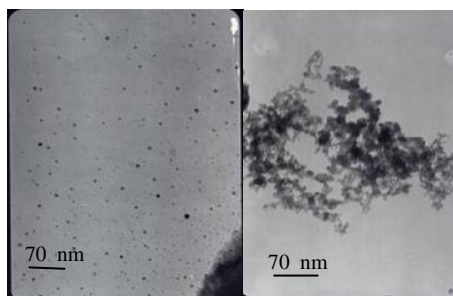


Figura 5. MET para una muestra tratada térmicamente durante ochenta horas a una temperatura de 400°C .

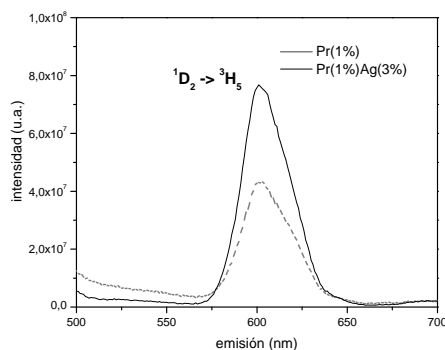


Figura 6. Espectros de emisión, para muestras excitadas con 440 nm, con Pr^{3+} (3 %) con y sin partículas de plata.

Para el cálculo del C_R , se utilizan las ecuaciones (2)-(5). W_{23} , el canal no radiactivo, para el ión Pr^{3+} es del orden de 10^{10} s^{-1} . Los otros parámetros considerados son: (1) el volumen específico $q = 0.0094$ obtenido a partir de las micrografías, se define como la relación entre el volumen ocupado por las partículas y el volumen de la muestra, pero como tenemos son áreas, entonces, aquí la tomamos como una relación entre áreas, ocupada por las partículas y el área de la muestra; (2) el ancho de banda de absorción de los plasmones, γ , obtenidos en espectros de absorción; (3) la frecuencia resonante (excitación) ω_R . Los valores

calculados o medidos para cada parámetro de las ecuaciones utilizadas están en la tabla a continuación:

Tabla 1 Valores de los parámetros calculados (de las Ecuaciones 2-5) o medidos (a partir de los espectros de absorción y emisión).

q 0.0094	ω_R 3.98 $\times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	γ 0.77 $\times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	a 3 nm	$q = a^3/R_0^3$
n 1.50	n* 1.52	ϵ_v 2.25	$\epsilon(\omega_R)$ 0.446	W_{30}^*/W_{30} 0.89
K $0.986 a^3$ $\times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$	W_{23} 3.7 $\times 10^{10} \text{ s}^{-1}$	α 138.9 $\times a^6$	C_R 2.40	C_R medido 1.75

El valor calculado de C_R (2.40) está en buena concordancia con el obtenido de los espectros de emisión de la Figura 6 (1.75), si tenemos en cuenta que la teoría utiliza un sistema uniforme, y vimos en las micrografías que es bastante in homogénea, y no considera transferencia de energía de las partículas a los iones, mecanismo que contribuye a la luminiscencia. Además, el factor q se obtiene a penas de las regiones donde hay concentración de partículas. Por lo tanto, estos resultados dan sólo un indicativo de los mecanismos que están influenciando la luminiscencia del ión.

4. CONCLUSIONES.

El crecimiento en volumen de partículas de plata en matrices vítreas, es muy in homogénea y dependiendo del tamaño de las mismas, así mismo es su absorción y su influencia sobre la emisión del ión tierra rara.

De acuerdo a la teoría empleada en el cálculo del rendimiento cuántico de la transición $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ del ión Pr^{3+} en la matriz fluorborata, los mecanismos que influyen en la emisión de la transición son: aumento de campo local, alrededor del ión, y transferencia de energía de los iones a las partículas. Estos mecanismos aumentan o disminuyen la emisión. El aumento del campo local favorece la emisión, mientras que la transferencia de energía, ión-partícula, la disminuye.

Si bien, los valores, calculado y medido de C_R están en buena concordancia, la distribución del tamaño y la concentración de las partículas no es homogénea. Además, faltaría considerar en la teoría otro posible mecanismo que influye en la luminiscencia de los iones TRIII, y es la transferencia de energía de las partículas a los iones, ya que la transferencia puede ocurrir en los dos sentidos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este trabajo a las agencias brasileras: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Apoio à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) y a la Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI).

REFERENCIAS

1. L.P. Naranjo. "Aumento de la Luminiscencia del Bi^{3+} y Pb^{2+} en vidrios de Metales Pesados con nanopartículas de Plata". *Suplemento de la revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales S1* (1); (2009). pp. 395-399.
2. L.P. Naranjo, C. De Araujo, O. Malta, L. Kassab. "Enhancement of Pr^{3+} luminescence in PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles". *Applied Physics Letters*. Vol. 87. (2005). pp. 2419141-2419144.
3. L. P. N. Riaño, C. B. de Araujo, O. L. Malta, P. Santa Cruz and M. A. Couto dos Santos. "Growth of metallic Ag nanoparticles in fluoroborate glasses doped with rare earth ions and their optical characterization". 5th Iberoamerican Meeting on Optics and 8th Latin American Meeting on Optics, Lasers, and Their Applications. Vol 5622. (2004) pp. 551-555.
4. D. da Silva, L. Kassab, S. Lüthi, C. de Araújo, A. Gomes, M. Valenzuela. "Frequency upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing metallic nanoparticles". *App. Phys. Lett.* **90**, (2007) pp. 081913(1-4).
5. L.R.P. Kassab · F.A. Bomfim · J.R. Martinelli · N.U. Wetter · J.J. Neto · Cid B. de Araújo. "Energy transfer and frequency upconversion in Yb^{3+} - Er^{3+} -doped PbO-GeO_2 glass containing silver nanoparticles". *Appl Phys B*. 94 (2009) pp. 239-242.
6. O.L. Malta, P.A. Santa Cruz, G. F. de Sá and F. Auzel. "Time Evolution of the Decay $^5\text{D}_0$ Level of Eu^{3+} in Glass Materials doped with Small Particles. *Chem. Phys. Lett.* Vol 116(5). (1985), pp. 396-399.
7. C. Araujo, L. Kassab, L.P. Naranjo, P. Santa Cruz. "Luminescence enhancement of Pb^{2+} ions in TeO_2 - PbO-GeO_2 glasses containing silver nanostructures". *Journal of Applied Physics*. Vol. 99. (2006). pp.1235221-1235224.
8. U. Kreibig, C.V. Fragstein. "The Limitation of Electron Mean Free Path in Small Silver Particles". *Zeitschrift für Physik*. Vol. 224. (1969). pp. 307-323.
9. O. Malta. "Emission yield enhancement for non-linear processes in the presence of small metallic particles". *Physics Letters*. Vol. 114A. (1986). pp. 198-200.