

## LUMINISCENCIA DE VIDRIOS FLUORBORATOS CON NANOPARTICULAS DE PLATA E IONES $\text{Pr}^{3+}$

Patricia Naranjo <sup>1\*</sup>, Alexander Cortés <sup>2</sup>

1: Docente, Universidad de Ibagué. Ibagué, Colombia

2: Docente, Universidad de Ibagué. Ibagué, Colombia

\*Contacto: patricia.naranjo@unibague.edu.co

### RESUMEN

Con el objetivo de encontrar una técnica óptica que identifique la materia orgánica presente en el agua, este trabajo hace un análisis de la luminiscencia de vidrios fluorboratos dopados con nanopartículas de plata e iones  $\text{Pr}^{3+}$ . Las muestras vítreas se produjeron mediante el método convencional, a partir de una masa fundida, y a través de tratamientos térmicos se indujo el crecimiento de las nanopartículas. La caracterización óptica se realizó a través de espectros de absorción y emisión respectivamente. La forma, tamaño y distribución de las partículas se obtuvieron a partir de microscopía electrónica de transmisión. Las técnicas utilizadas mostraron crecimiento de partículas de plata con diámetros entre 2-30 nm, aumento en la emisión del vidrio cuando se adicionan nanopartículas de plata y disminución con la presencia de los iones  $\text{Pr}^{3+}$ . La emisión del vidrio se debe probablemente a la luminiscencia proveniente de los cristales de  $\text{CaF}_2$  creados en el proceso de formación y estabilización del vidrio. Los dopantes alteran la emisión del vidrio, ya sea aumentándola o disminuyéndola, debido posiblemente al aumento de campo local y a la transferencia de energía entre los centros emisores y los dopantes. Los iones  $\text{Pr}^{3+}$  se podrían utilizar para analizar la influencia que tendría la materia orgánica sobre las emisiones de estos, ya que presenta absorciones resonantes con los mismos. Análogamente, la materia orgánica podría también alterar la absorción de los plasmones de las nanopartículas de plata ya que estos absorben en el ultravioleta (al igual que la materia orgánica) dependiendo de su tamaño.

**Palabras Clave:** *Luminiscencia vidrio fluorborato, Nanopartículas de plata, Iones  $\text{Pr}^{3+}$ , Materia orgánica*

### ABSTRACT

The aim of this work is finding an optical technique to identify the organic matter present in the water; this work makes an analysis of the fluoroborates glass luminescence doped with silver nanoparticles and  $\text{Pr}^{3+}$  ions. Vitreous samples produced by the conventional method and the nanoparticles were grown by thermal treatments. The optical characterization was performed by absorption and emission spectra, respectively. Shape, size and distribution of the particles were obtained from transmission electron microscopy. The techniques used showed growth of silver particles with diameters between 2-30 nm, increase in the emission of the glass when silver nanoparticles were added and the presence of  $\text{Pr}^{3+}$  ions decreased. The glass emission is likely due to the luminescence from  $\text{CaF}_2$  crystals created in the formation and stabilization of the glass. The dopants alter the glass emission, either increasing or decreasing and possibly it is due to increased local field and energy transfer between the emitting centers and their dopants. The ions  $\text{Pr}^{3+}$  could be used to analyze the influence that the organic matter would have on the emissions

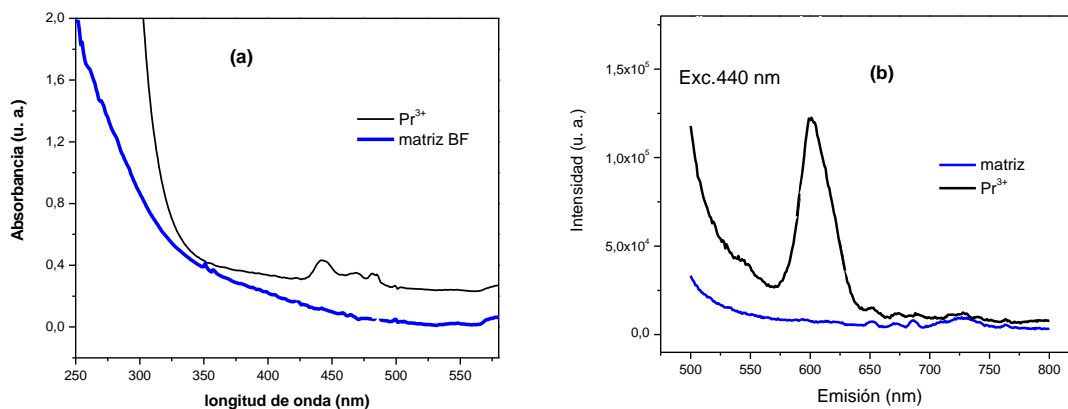
of these, as it presents resonant absorptions with the ions. Similarly, organic material can also alter the plasmon absorption of silver nanoparticles as they absorb on the ultraviolet (like the organic matter) depending on their size.

**Keywords:** *Luminescence flour borate glass, Silver nanoparticles,  $\text{Pr}^{3+}$  ions, Organic matter*

## 1 INTRODUCCIÓN

Este trabajo se hizo con la intención de encontrar materiales ópticos con los que se pueda construir un dispositivo opto electrónico para identificar el nivel de materia orgánica (la cual absorbe radiación electromagnética en el rango del ultravioleta [1] y posiblemente en el visible dependiendo de su composición) en aguas residuales.

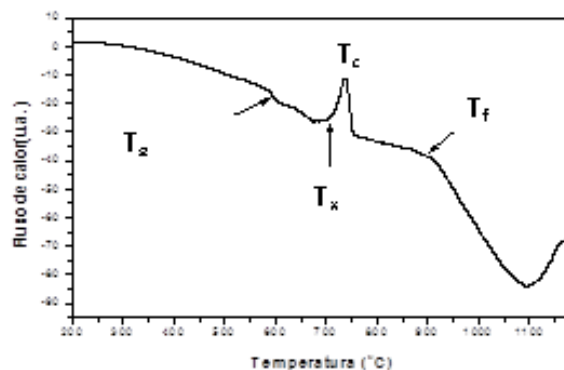
La matriz vítrea fluorborata (BF) presenta una ventana de transmisión desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, una gran estabilidad con respecto a la desvitrificación y además, como la mayoría de las matrices vítreas, es excelente hospedera de los iones de tierras raras triplemente ionizadas, importantes en la fabricación de dispositivos opto electrónicos, láseres y fibras ópticas, entre otros. La emisión de los centros emisores presente en el vidrio, como la de los iones de tierras raras e iones de metales pesados, puede ser alterada con la presencia de las nanopartículas de plata (NPs) [2, 3, 5-7], sea aumentándola o disminuyéndola. El ión  $\text{Pr}^{3+}$  presenta absorciones en el ultravioleta y visible (resonantes con las esperadas para la materia orgánica) y emisión en la región del rojo (600 nm), como se puede apreciar en las Figura 1(a) (absorción en el visible de los niveles  $^3\text{P}_{2,1,0} + ^1\text{I}_6$ ) y Figura 1(b) (emisión de la transición  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) respectivamente, además la matriz vítrea BF es transparente en la región donde el ión absorbe (ver Figura 1(a)); estas características son importantes para una posible creación, primero de una técnica óptica y segundo, de un dispositivo que detecte la demanda bioquímica de oxígeno, con la cual se determina la cantidad de materia orgánica presente en el agua. Además de las características mencionadas anteriormente, la matriz vítrea BF presenta una singular emisión en la región del azul, la cual es el objeto de estudio en este trabajo.



**Figura 1.** (a). Espectros de Absorción de muestras vítreas BF: Matriz dopada con  $\text{Pr}^{3+}$  (---) y matriz sin dopantes (---). (b). Espectros de emisión de muestras vítreas BF: Matriz sin dopantes (---) y dopada con  $\text{Pr}^{3+}$  (---)

## 2 METODOLOGIA

Las muestras vítreas se produjeron mediante el método convencional (a partir de una masa fundida) de acuerdo con la siguiente composición (mol por ciento):  $70\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{CaF}_2$ . Las especies dopantes fueron Ag (3% en peso) y  $\text{Pr}^{3+}$  (1% en peso) obtenidas a partir de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  respectivamente. Los reactivos se fundieron en un crisol de platino a una temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  durante una hora. El material fundido se vierte en un molde de latón pre-calentado a  $400^\circ\text{C}$ . Los vidrios se sometieron a diferentes tratamientos térmicos,  $400^\circ\text{C}$ , 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 temperaturas las partículas se difunden con mayor facilidad. La Figura 2 muestra el diagrama del análisis térmico diferencial (ATD) hecho sobre la matriz BF, donde se pueden determinar las temperaturas características del material antes mencionadas. Finalmente, las muestras con buena calidad óptica fueron cortadas y pulidas para los respectivos experimentos ópticos.

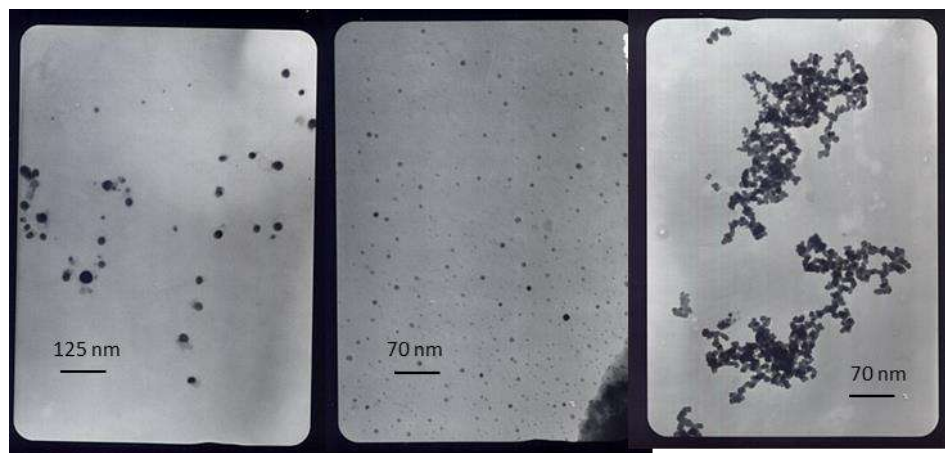


**FIGURA 2.** ADT para la matriz vítrea BF.  $T_g = 495^\circ\text{C}$ ,  $T_x = 700^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 735^\circ\text{C}$  y  $T_f = 910^\circ\text{C}$ .

Los espectros de absorción en la región del ultravioleta-visible (UV-VI) de las muestras vítreas fueron obtenidos en un espectrómetro Beckman Du7500 en la región 200-800 nm y los del agua en un espectrómetro Unico en el rango de 200-600 nm. Estos espectros permiten la identificación de la posición de la absorción de los plasmones de las partículas metálicas, la de los iones  $\text{Pr}^{3+}$  e identifica la absorción de la materia orgánica presente en el agua respectivamente. Las medidas fueron tomadas en muestras con forma masiva (espesor 2 mm y  $1\text{ cm}^2$  de área), utilizando como referencia el aire (en las muestras vítreas) y para las del agua se utilizó como referencia agua destilada. 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 (Oriel; 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 y los iones en la emisión de la matriz vítrea. Para determinar el tamaño y la forma de las partículas metálicas y de los conglomerados, se usó 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

Las micrografías de la Figura 3, evidencian la nucleación de partículas metálicas esféricas en muestras vítreas, con una distribución de tamaño inhomogéneo (2-30 nm de diámetro) y formación de conglomerados, lo que justifica que en los espectros de absorción (ver figura insertada en la Figura 4 (a)) se perciba una banda ancha simétrica con un pico alrededor de 420 nm, correspondiente a la absorción de los plasmones de las partículas, que dependiendo del tamaño absorben en diferentes longitudes de onda. En el ultravioleta absorben las NPs del orden de 10 nm de diámetro, ya que experimentan confinamiento cuántico y la absorción se realiza a través de transiciones electrónicas interbandas, las mayores (del orden de 30 nm de diámetro) absorben en el visible y hacia el infrarrojo los conglomerados de partículas.

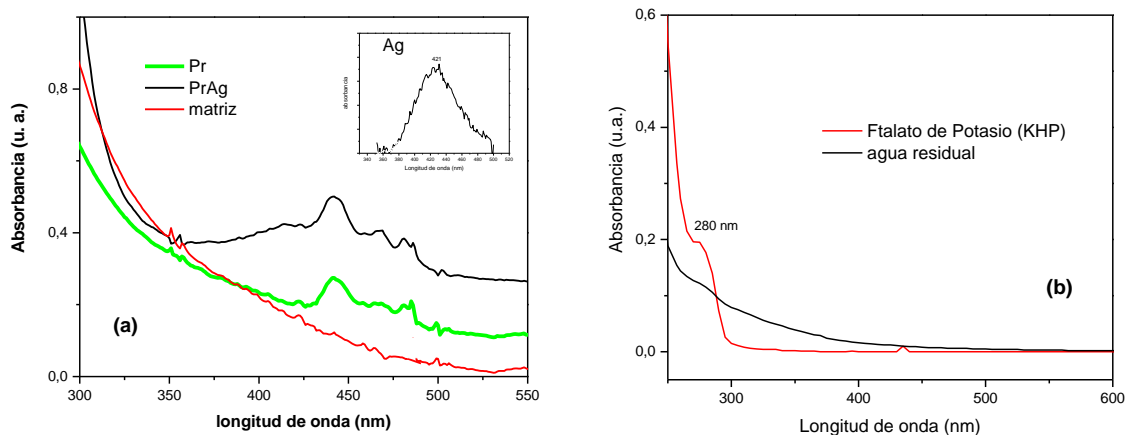


**Figura 3.** Micrografías (MET) de la matriz vítrea BF dopada con Ag

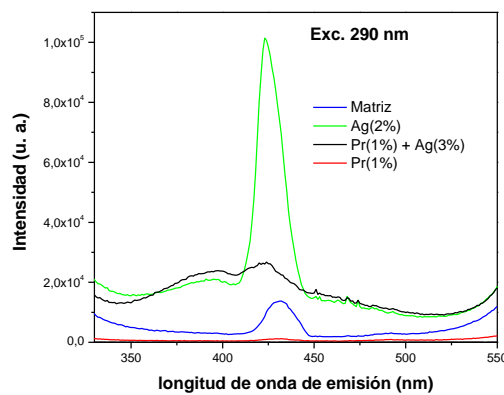
En la Figura 4 (a) además de la absorción ya descrita por las partículas metálicas, se observa la absorción proveniente de los niveles  $^3\text{P}_{2,1,0} + ^1\text{I}_6$  del ión  $\text{Pr}^{3+}$  y ninguna absorción de la matriz BF, esta última debe hacerlo en el ultravioleta ( $\sim 290$  nm) ya que emite cuando es excitada con 290 nm como muestra la Figura 5. En cuanto a la absorción que presenta una muestra de agua de la planta de la universidad de Ibagué, se puede apreciar en la Figura 4 (b) una banda de absorción continua en el ultravioleta donde se insinúa un pico alrededor de 260 nm, pico que es resonante con la absorción de la sustancia patrón de Ftalato de potasio (KHP) (utilizada como referente para cuantificar el consumo de oxígeno de la materia orgánica en el agua) y a su vez es resonante con el nivel  $^1\text{S}_0$  del ión  $\text{Pr}^{3+}$  (no presente en la Figura 4 (a) ya que corresponde a 220 nm aproximadamente). La absorción de la matriz BF en el ultravioleta no se percibe en los espectros de la Figura 4 (a), ya que dicha absorción proviene posiblemente, de pequeñas concentraciones de nanocristales de  $\text{CaF}_2$  generados en el proceso de formación del vidrio (el  $\text{CaF}_2$  es un formador de la matriz BF) pero, la concentración de nanocristales no debe ser lo suficientemente grande como para que su absorción se ponga de manifiesto en los espectros.

Los nanocristales de  $\text{CaF}_2$  presentan una banda de absorción alrededor de 244 nm, según lo reportado por Pandurangappa en su trabajo publicado en 2010 [4] y en el mismo muestra una banda ancha de emisión de los nanocristales con varios picos ubicados en 328, 407, 470, 513 y

605 nm respectivamente, prácticamente en toda la región del visible y parte del ultravioleta, la cual coincide con la emisión que presenta la matriz BF (ver Figura 5). En esta figura se puede observar que la emisión proveniente de la matriz vítrea se aumenta considerable cuando se adicionan NPs de plata y disminuye con la presencia de los iones  $\text{Pr}^{3+}$ . Los mecanismos que intervienen en el aumento y/o disminución de la emisión vítrea se deben posiblemente a la transferencia de energía entre los centros emisores del vidrio (probablemente cristales de  $\text{CaF}_2$ ) y sus dopantes [2,3] como sucede, con todos los centros emisores (estudiados hasta el momento) cuando están presentes las NPs metálicas. Las partículas absorben en el ultravioleta y entran en resonancia con la absorción de los centros emisores, dando lugar a transferencia de energía desde las partículas hacia los centros. Los iones  $\text{Pr}^{3+}$  por su parte, también tienen una absorción resonante con los centros emisores del vidrio, pero actúan de forma contraria a como lo hacen las NPs, debe tratarse de una transferencia de energía inversa es decir, desde los centros emisores hacia los iones.



**Figura 4.** (a) Espectros de Absorción de muestras vítreas: Matriz dopada con  $\text{Pr}^{3+}$  y partículas de Ag (---), matriz dopada con  $\text{Pr}^{3+}$  (- - -) y matriz sin dopantes (- - -). (b) Espectros de absorción de una muestra de agua residual de la planta de la Universidad de Ibagué (---) y KHP con 50 mg de  $\text{O}_2$ / litro de sustancia (- - -).



**Figura 5.** Espectros de emisión de muestras vítreas: Matriz sin dopantes (- - -), matriz con partículas de Ag (- - -), matriz con  $\text{Pr}^{3+}$  y partículas de Ag (---), matriz dopada con  $\text{Pr}^{3+}$  (- - -)

#### 4 CONCLUSIONES

La luminiscencia de la matriz vítrea BF proviene posiblemente de los nanocristales de  $\text{CaF}_2$  generados en su proceso de formación, ya que el  $\text{CaF}_2$  es un formador de la matriz y de acuerdo a lo reportado por otros autores, la luminiscencia de dichos cristales coincide con la del vidrio. La emisión de la matriz es aumentada con la presencia de las NPs de plata y disminuida con los iones  $\text{Pr}^{3+}$  debido probablemente a mecanismos de transferencia de energía entre los centros emisores provenientes del vidrio y sus dopantes.

Tanto las absorciones y emisiones de los iones  $\text{Pr}^{3+}$  como la absorción de las partículas de plata hacen de estos materiales candidatos a ser utilizados para medir los niveles de materia orgánica en el agua, mediante la influencia que esta pueda tener sobre las características espectroscópicas de los mismos. También sumado a los anteriores, se podría considerar la utilización de nanocristales de  $\text{CaF}_2$  en la determinación de la materia orgánica, ya que presenta características espectroscópicas (niveles de absorción en el ultravioleta y emisión en el visible) apropiadas para tal fin, adicionalmente la matriz BF se puede utilizar como substrato en el diseño del dispositivo propiamente dicho, debido a su ventana de transmisión y a los posibles nanocristales de  $\text{CaF}_2$  que se pueden crecer en esta.

#### 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Porras, A. A, Jairo, J. G. Y Romero, J. A., “Prefactibilidad de uso de la AUV<sub>254</sub> como sustituto de la DBO para evaluar lagunas de estabilización”, Rev. Colombiana de Ingeniería, Vol 56., pags. 11-19, 2004.
2. Naranjo, L.P., De Araujo, Cid, Malta, O.L., And Kassab, L., “Enhancement of  $\text{Pr}^{3+}$  luminescence in  $\text{PbO-GeO}_2$  glasses containing silver nanoparticles”. Applied Physics Letters, Vol. 87., pp. 2419141- 2419144, 2005.
3. Naranjo, L.P., De Araujo, C., Malta, O.L., Santa Cruz, P., And Couto, M., “Growth of metallic Ag nanoparticles in fluoroborate glasses doped with rare earth ions and their optical characterization”. 5<sup>th</sup> Iberoamerican Meeting on Optics and 8th Latin American Meeting on Optics, Lasers, and Their Applications, Vol 5622., pp. 551-555, 2004.
4. Pandurangappa, C., Lakshminarasappa, B.N. And Nagabhushana, B.M., “Synthesis and characterization of  $\text{CaF}_2$  nanocrystals”, Journal of Alloys and Compounds, Vol.489., pp. 592-5995, 2010.
5. De Araújo, Cid, Kassab, L., Kobayashi, R. A., Naranjo, L.P. And Santa Cruz, P., “Luminescence enhancement of  $\text{Pb}^{2+}$  ions in  $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$  glasses containing silver nanostructures”, Journal of Applied Physics, Vol.99., pp. 123522 (1-4), 2006.
6. Naranjo L.P., "Aumento de la luminiscencia del  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en vidrios de metales pesados que contienen nanopartículas de plata", Rev. Latinoamericana de metalurgia y materiales, vol. 25, pp. 395-399, 2009.
7. Da Silva, D. S. Naranjo, L. P., Kassab, L. And De Araújo, C. B., “Photoluminescence from germanate glasses containing silicon nanocrystals and erbium ions”, Appl Phys B, Vol. 106., Pp. 1015-1018, 2012.