

# ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DE VIDROS DE GERMANATO DOPADOS COM EURÓPIO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Diego Silvério da Silva<sup>1</sup>, Ricardo de Almeida Pinto<sup>1</sup>, Luciana Reyes Pires Kassab<sup>2</sup>, Cid Bartolomeu de Araújo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Aluno de Mestrado do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da USP

<sup>2</sup>Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> do Departamento de Ensino Geral da FATEC-SP

<sup>3</sup>Prof. Dr. do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco

e-mail: di.silverio@yahoo.com, rfatec@gmail.com, kassablm@osite.com.br, cid@df.ufpe.br

## Resumo

Neste trabalho é apresentado o estudo da luminescência de vidros de germanato com composição  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  contendo nanopartículas de prata. Um aumento de  $\approx 1000\%$  na amplitude da emissão em 614 nm referente à transição eletrônica  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  característica dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , foi observado. A eficiência da nucleação de prata neste sistema vítreo foi considerável para a região do espectro situada entre os comprimentos de onda do amarelo – vermelho.

## 1. Introdução

Para obter aumento das propriedades fotoluminescentes de vidros dopados com íons de terra-rara, utilizando amostras com nanopartículas metálicas (NP's) têm sido realizadas pesquisas por vários autores [1-5]. O efeito conhecido como aumento do campo local das NP's (campo elétrico associado ao dipolo elétrico formado nas estruturas metálicas em escala nanométrica na presença de radiação externa), ocorre quando a incidência da luz causa a excitação das densidades de carga situadas na superfície das NP's metálicas denominadas plasmons superficiais. Este efeito tem sido apontado como uma das possíveis causas para o aumento luminescente (AL) [6]. Por causa da combinação entre a função dielétrica das NP's metálicas e a função dielétrica do vidro hospedeiro, há um confinamento do campo eletromagnético próximo à superfície das NP's, originando aumento da intensidade do campo nesta região; sendo assim, os íons de terra-rara localizados próximos às NP's podem ser excitados de modo mais intenso, contribuindo para o AL. Este efeito é significativo para partículas com tamanho médio inferior a 20 nm e para distâncias entre os íons de terra-rara e NP's compreendidas entre 5 e 20 nm; para distâncias inferiores a 5 nm a emissão luminescente deve diminuir [6]. Outro possível meio de obter AL envolve absorção da luz pelas NP's, seguido por transferência de energia para os íons de terra-rara. O fenômeno de absorção da luz pelas NP's ocorre quando a luz incidente possui frequência próxima a das densidades de cargas que situam-se na superfície das NP's, isto é os plasmons superficiais (PS). Como a secção de choque de absorção da luz pelas NP's é maior do que a secção de choque de absorção da luz pelos íons

de terra-rara, a excitação fotoluminescente dos íons de terra-rara é mais eficiente [6].

O fator de aumento fotoluminescente ( $\eta$ ) depende da fração de volume da amostra ocupada pelas NP's e do comprimento de onda da luz de excitação. Quando a luz incidente tem comprimento de onda próximo ao da ressonância dos plasmons superficiais ( $\lambda_{\text{RPS}}$ ), o fator  $\eta$  pode ser considerado relativamente alto. O valor do  $\lambda_{\text{RPS}}$  depende das funções dielétricas do hospedeiro e do metal, assim como o tamanho e forma das NP's [1,2].

Como os vidros de óxido de metal pesado são considerados materiais promissores para uso em dispositivos fotônicos, muitos estudos têm sido feitos pelo Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP a respeito de suas propriedades fotoluminescentes utilizando amostras dopadas com íons de terra-rara contendo nanopartículas de prata e ouro [7-11]. Vidros de óxido de metal pesado possuem propriedades como alto índice de refração, larga janela de transmissão compreendida entre o visível e o infravermelho médio [12]. Quando dopados com íons de terra-rara, tornam-se altamente luminescentes, devido à baixa energia de fônon que a matriz possui, que diminui a taxa de transição não-radiativa entre os níveis eletrônicos dos íons de terra-rara.

A nucleação de NP's de prata foi observada em vidros da matriz  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  dopados com Praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ) e o AL foi observado em amostras com diferentes concentrações de  $\text{Pr}^{3+}$  e prata [7, 8]. Conversão ascendente com frequência entre o visível e o infravermelho em vidros da matriz  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  dopados com Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) contendo NP's de prata foi observada, com um fator  $\eta \approx 100\%$  para fotoluminescência na região do verde [8]. A influência das NP's de prata foi explorada para se obter aumento da conversão ascendente na região compreendida entre 500 nm e 700 nm em vidros da matriz  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  codopados com Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) [10]. O aumento da luminescência de íons de Európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) devido à presença de NP's de ouro em vidros de telureto também foi observado [11]. A transição eletrônica hipersensitiva  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  que se situa próxima a 614 nm do espectro de emissão foi aumentada em torno de 100 % neste caso.

Devido ao aumento do uso de  $\text{Eu}^{3+}$  em aplicações na área da fotônica, como em displays policromáticos, muitas matrizes vítreas têm sido pesquisadas na tentativa de identificar as mais apropriadas para este

fim; este fato foi um incentivo para a realização deste trabalho.

## 2. Materiais e Métodos

As amostras foram produzidas no laboratório de vidros e datação da FATEC-SP, usando o método de fusão e tratamento térmico. A composição das amostras, assim como a porcentagem em peso dos reagentes se encontra na tabela I, lembrando que a amostra de referência não possui nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ).

Tabela I – Composição da amostra.

Reagente	% em peso
$\text{GeO}_2$	40,28
$\text{PbO}$	59,72
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,5
$\text{AgNO}_3$	3,0

Os reagentes foram misturados e homogeneizados em estado sólido e introduzidos em cadinho de alumina pura para serem levados ao forno onde ocorre a fusão, durante intervalos de tempo e temperaturas que se comportam de acordo com o esquema da figura 1.

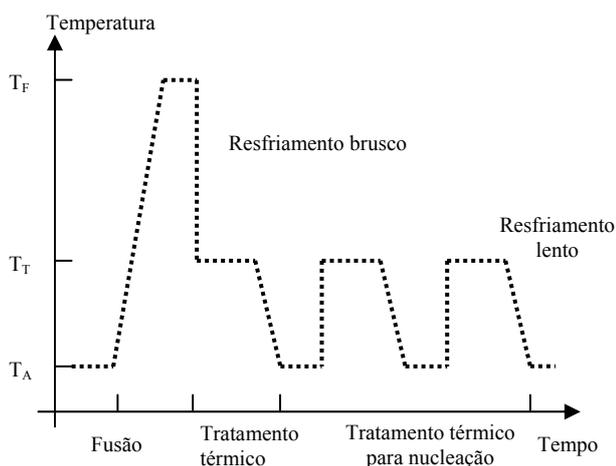


Figura 1 – Representação esquemática dos processos de tratamento térmico utilizados para nucleação das NP's metálicas

Na figura 1,  $T_A$  é a temperatura ambiente,  $T_T$  é a temperatura de tratamento térmico e  $T_F$  é a temperatura de fusão. Na etapa da fusão, houve agitação com o auxílio de um agitador mecânico e uma vareta de quartzo. O tratamento térmico teve como objetivo reduzir as tensões internas do vidro e realizar o controle da dimensão e nucleação das NP's, que se formam quando  $\text{Ag}^+$  se reduz a  $\text{Ag}^0$ .

As temperaturas de fusão e tratamento foram  $1200^\circ\text{C}$  e  $420^\circ\text{C}$ , e os intervalos de tratamento foram de 3, 24, 48 e 72 horas respectivamente.

A luminescência das amostras foi obtida com fluorímetro com lâmpada de xenônio de potência de 15W em conjunto com um monocromador de 0,25m equipada com uma grade holográfica.

As medidas de absorção óptica foram obtidas através de um espectrômetro (Cary 500), que opera à temperatura ambiente, na região do ultravioleta até o infravermelho do Laboratório de Cristais Iônicos do Instituto de Física da USP (IFUSP).

Para as análises das nanoestruturas metálicas, fez-se uso de um Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, modelo Philips CM 200 operado a 200kV.

## 3. Resultados

A figura 2 mostra o espectro de absorção óptica das amostras. A banda de absorção centrada em torno de 450 nm é atribuída à ressonância dos plasmons superficiais (RPS) [13]. A amplitude desta banda cresce com o aumento do tratamento indicando que a concentração de NP's aumenta.

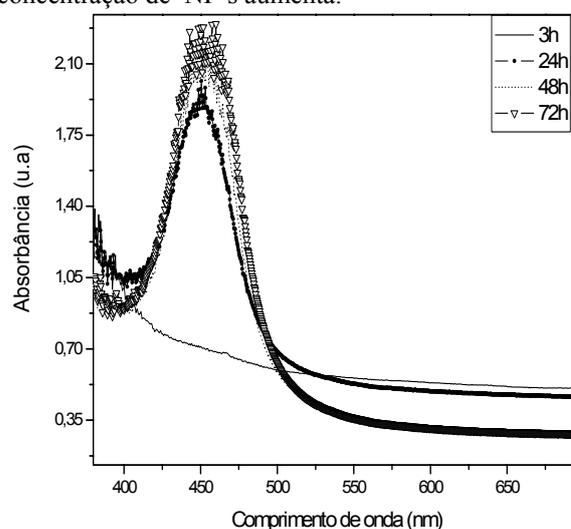


Figura 2 – Espectro de absorção óptica das amostras.

O espectro obtido para excitação em 405 nm, que encontra-se em ressonância com a transição eletrônica  $^7F_0 - ^5D_3$ , é apresentado na figura 3. A maior emissão se dá para tratamento térmico de 3 h. Para os demais tratamentos observa-se diminuição da luminescência.

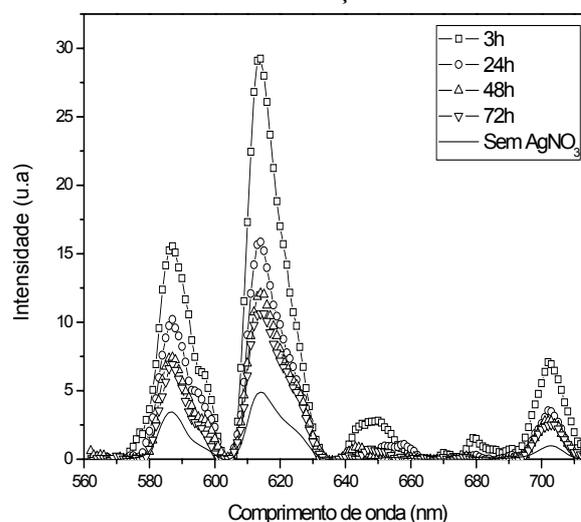


Figura 3 – Espectro de emissão luminescente para excitação em 405 nm das amostras produzidas.

Na tabela II observa-se onde se situam os picos de emissão característicos do  $\text{Eu}^{3+}$  assim como suas respectivas transições eletrônicas, com base em dados da literatura [14].

Tabela II - Tabela com as transições eletrônicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e seus respectivos comprimentos de onda:

Transição eletrônica	$\lambda$ (nm)
$^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$	580
$^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$	590
$^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$	614
$^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$	650
$^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$	710

Um diagrama simplificado de níveis de energia do íon de  $\text{Eu}^{3+}$  com suas características transições eletrônicas pode ser visto na figura 4.

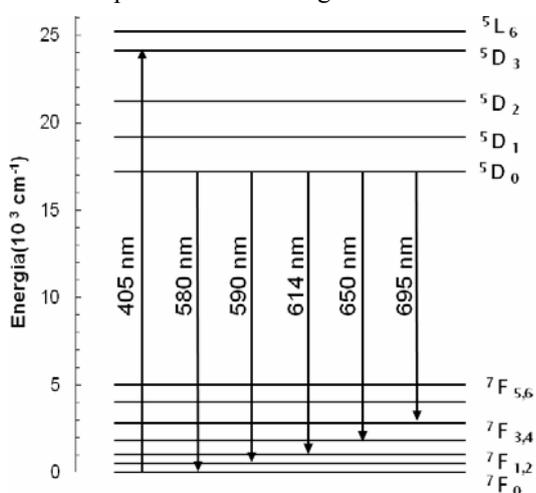


Figura 4– Diagrama de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  apresentando suas possíveis transições.

Uma análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada para investigar a nucleação das NP's. A imagem de TEM pode ser observada na figura 4 e 5, onde são mostradas as NP's de prata e algumas partículas maiores para as amostras tratadas durante 3 e 72 horas.

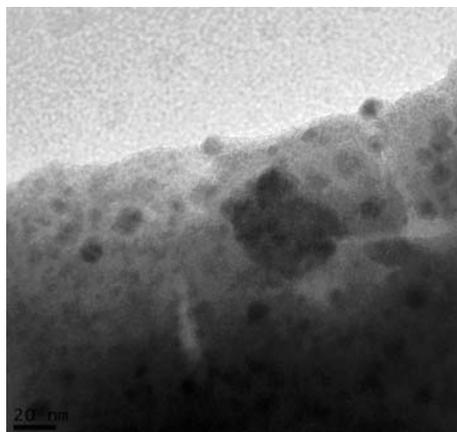


Figura 5– Micrografia de campo claro da amostra com 3 horas de tratamento.

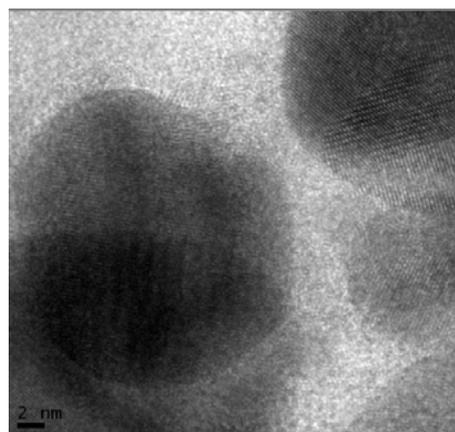


Figura 6– Micrografia de campo claro da amostra com 72 horas de tratamento.

A partir da análise por TEM foi feita uma contagem das partículas para a avaliação da distribuição granulométrica, obtendo-se o histograma apresentados na figura 7 e 8, que são referentes as imagens de TEM das amostras tratadas durante 3 e 72 horas.

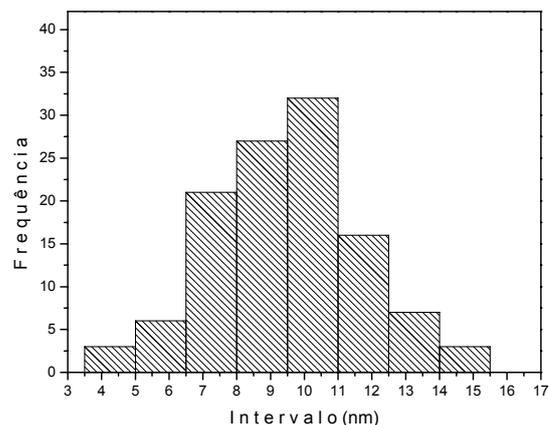


Figura 7– Histograma da distribuição de tamanho das NP's para a amostra tratada por 3 horas.

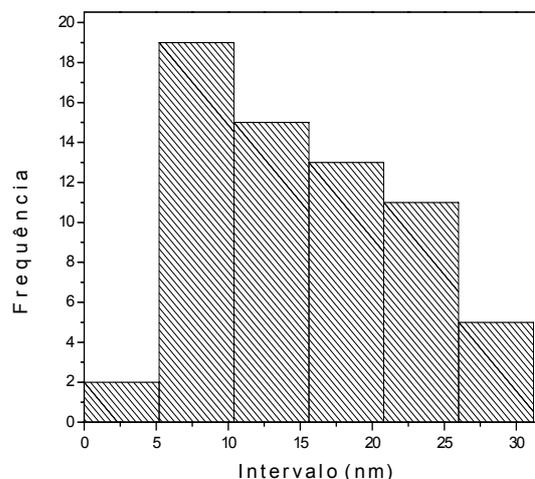


Figura 8– Histograma da distribuição do tamanho das NP's para a amostra tratada por 72 horas.

A seguir é discutida a importância das nanopartículas metálicas nas propriedades luminescentes. Conforme explicado anteriormente devido à diferença entre a função dielétrica das NP's metálicas e a função dielétrica do vidro hospedeiro, há um confinamento do campo eletromagnético próximo à superfície das NP's, originando aumento da intensidade do campo nesta região; sendo assim, os íons de terras-raras localizados próximos às NP's podem ser excitados de modo mais intenso, e ocorre assim o aumento da luminescência. Este efeito é significativo para partículas com tamanho médio inferior a 20 nm e para distâncias entre os íons de terra-rara e NP's compreendidas entre 5 e 20 nm; para distâncias inferiores a 5 nm a emissão luminescente deve diminuir pois ocorre a transferência de energia dos íons de terras-raras para as NP's [1]. A absorção da luz pelas NP's, seguido por transferência de energia para os íons de terra-rara também pode ocasionar o aumento da luminescência. Isto ocorre quando a luz de excitação incidente possui frequência próxima dos plasmons superficiais (PS). Desta forma os dados obtidos a partir da análise de microscopia eletrônica são importantes para saber se houve nucleação e podem determinar a distribuição de tamanho e a forma das nanopartículas e assim correlacionar estes dados com as alterações causadas nas propriedades luminescentes. Cabe acrescentar ainda que em nanopartículas de tamanhos inferiores a 20 nm o aumento do campo local é sempre mais intenso [1]. No presente trabalho como a excitação se deu em comprimento de onda próximo à absorção do plasmon e as nanopartículas têm tamanho médio inferior a 20 nm, conclui-se que o grande aumento havido na luminescência para tratamento de 3 horas é decorrente dos dois efeitos: aumento do local, anteriormente explicado, e da transferência de energia entre os íons de terras-raras e as NP's de ouro.

#### 4. Conclusão

Pelos resultados obtidos nota-se que as amostras com tratamento térmico superior a 3 horas tem banda de plasmon em torno de 450 nm; essa região do espectro é característica de NP's de prata, e este fato é também um dos indícios da nucleação das NP's.

A maior emissão luminescente ocorre para a região do espectro referente à transição de dipolo elétrico, em torno de 614 nm; para tratamentos térmicos superiores a 3 horas ocorre decaimento da emissão luminescente. Muito provavelmente após o tratamento de 3 horas houve uma nucleação de NP's de tal modo que a densidade e distribuição das NP's induziram distâncias entre as NP's e os íons de terra-rara inferiores a 5 nm causando transferência de energia dos íons de terra-rara para as NP's, e resultando no decaimento da emissão luminescente.

Os resultados obtidos sugerem que o material estudado tem características promissoras para aplicações fotônicas, com displays policromáticos.

#### Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pelas medidas de TEM, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido assim como à Rede Nanofoton do CNPq.

#### Referências Bibliográficas

- [1] P. N. Prasad, **Nanophotonics**, Wiley, New York, 2004.
- [2] M. Yamane and Y. Asahara, **Glasses for Photonics**, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000.
- [3] O. L. Malta, P. A. S. Cruz, et al, **Geração e controle das cores luz primárias em vidros para dispositivos 'full color'**, J. Lumin. 33, 261, 1985.
- [4] C. Strohhofer and A. Polman, **Silver as a sintetizer for erbium**, Appl. Phys. Lett. 81, 14514, 2002.
- [5] G. Fu, W. Cai, et al, **Controllable optical properties of Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposite induced by ultrasonic irradiation and thermal annealing**, Appl. Phys. Lett. 83, 36, 2003.
- [6] Prasad, P.N, **Nanophotonics**, Wiley, New Jersey, 2004.
- [7] L. P. Naranjo, C. B. de Araújo, et al, **Frequency upconversion in Er<sup>3+</sup> doped PbO–GeO<sub>2</sub> glasses containing metallic nanoparticles**, Appl.Phys.Lett. 87, 241914, 2005.
- [8] L. R. P. Kassab, C. B. de Araújo, et al, **Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr<sup>3+</sup> doped tellurite glasses**, J. Appl. Phys. 102, 103515, 2007.
- [9] D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, et al, **Electron beam induced second-harmonic generation in Er<sup>3+</sup> doped PbO–GeO<sub>2</sub> glasses containing silver nanoparticles**, Appl. Phys. Lett. 90, 081913, 2007.
- [10] L. R. P. Kassab, F. A. Bonfim, et al, **Energy transfer and frequency upconversion in Yb<sup>3+</sup>–Er<sup>3+</sup>-doped PbO-GeO<sub>2</sub> glass containing silver nanoparticles**, Appl. Phys. B, 2008.
- [11] R. de Almeida, D. M. da Silva, et al, **Eu<sup>3+</sup> luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures**, Opt.Comm. 281, 108, 2008.
- [12] Margaryan, A., Piliavin, M.A, **Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties**, Artech House, Boston, 1993.
- [13] Mock. J.J. et al, **Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles**, J. Chem. Phys. 116, n. 15, 6755, 2002.
- [14] Rakov, N, Maciel, G. S, Lozano, W. B, Araújo, C. B, **Photoluminescence analysis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders doped with Eu<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> ions**, Appl. Phys. Lett. 88, 081908, 2006.