



**HAL**  
open science

# Amplificación de la luminiscencia de $\text{Eu}^{3+}$ presente en materiales tipo phosphors utilizando nanopartículas de $\text{Ag@SiO}_2$

Rodrigo A. Valenzuela-Fernández, Julien Cardin, Xavier Portier, Christophe Labbe, Victor Vargas, Camilo Segura, Antonio Galdamez, Igor Osorio-Román

## ► To cite this version:

Rodrigo A. Valenzuela-Fernández, Julien Cardin, Xavier Portier, Christophe Labbe, Victor Vargas, et al.. Amplificación de la luminiscencia de  $\text{Eu}^{3+}$  presente en materiales tipo phosphors utilizando nanopartículas de  $\text{Ag@SiO}_2$ . XVIII Encuentro de Química Inorgánica, Oct 2022, Olmué, Chile. , 2022. hal-03828042

**HAL Id: hal-03828042**

**<https://hal.science/hal-03828042>**

Submitted on 25 Oct 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# Amplificación de la luminiscencia de $\text{Eu}^{3+}$ presente en materiales tipo *phosphors* utilizando nanopartículas de $\text{Ag@SiO}_2$

Rodrigo A. Valenzuela-Fernández<sup>1</sup>, Julien Cardin<sup>2</sup>, Xavier Portier<sup>2</sup>, Christophe Labbé<sup>2</sup>,

Víctor Vargas<sup>1</sup>, Camilo Segura<sup>3</sup>, Antonio Galdámez<sup>2</sup> e Igor O. Osorio-Román<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Química, F. de Ciencias, U. de Chile, P.O. Box 653, Santiago, Chile.

<sup>2</sup>CIMAP, Normandie Université, CNRS UMR6252 ENSICAEN UNICAEN CEA, 14050, Caen Cedex 4, Francia.

<sup>3</sup>Instituto de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, Isla Teja, P.O. Box 567, Valdivia, Chile.  
e-mail: rodrigo.valenzuela.f@gmail.com

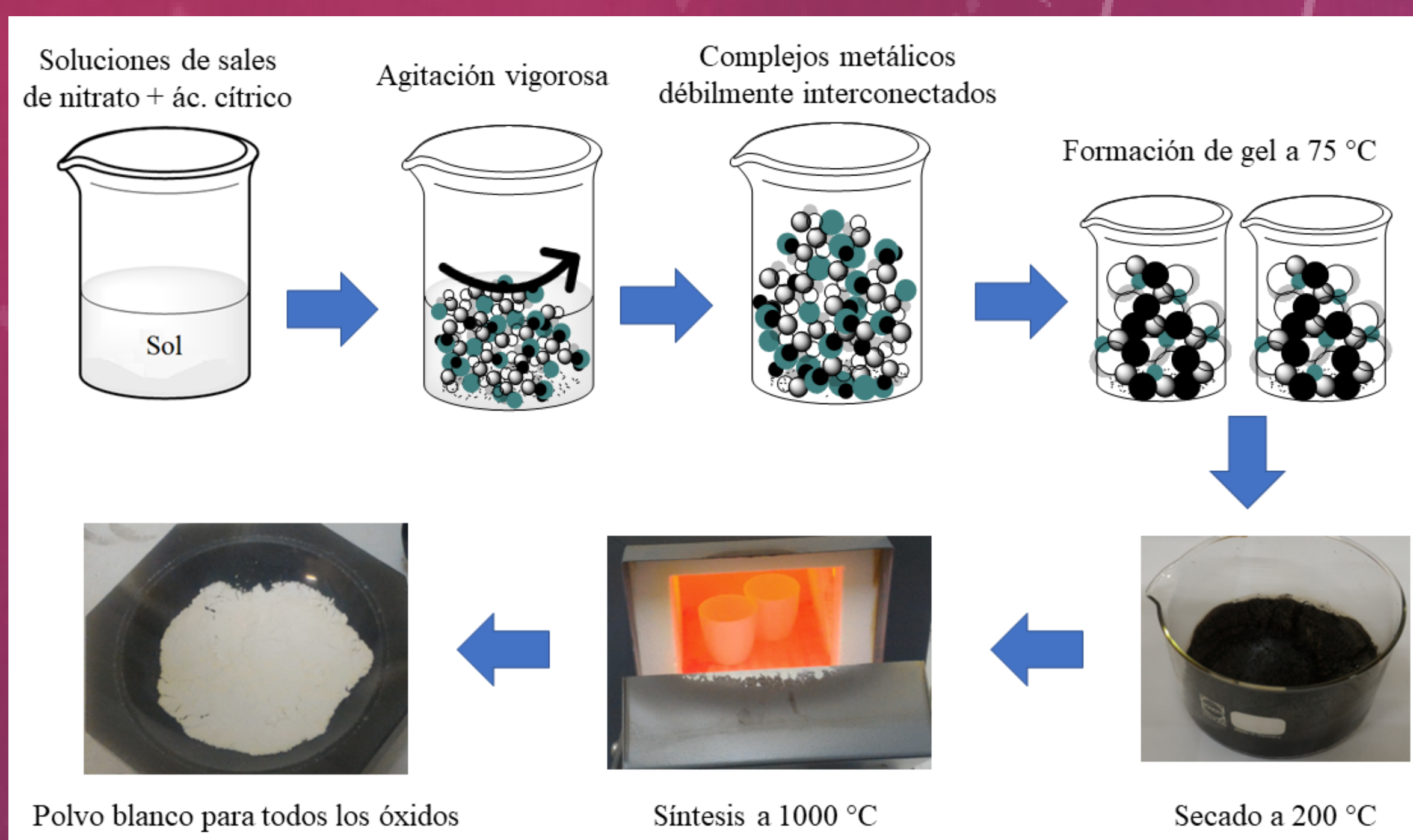


## INTRODUCCIÓN

La Resonancia Plasmónica Localizada de Superficies metálicas es una propiedad característica de los materiales nanoestructurados[1]. Una aplicación importante de esta propiedad es modificar la luminiscencia de materiales. Se ha reportado una amplificación de señales fluorescentes de compuestos orgánicos e inorgánicos (puntos cuánticos)[2,3] mientras que la amplificación de señales fosforescentes ha sido estudiada solo en compuestos orgánicos a 77 K[4]. Por otro lado, los phosphors consisten en una red cristalina hospedera, como las espinelas y wolframitas, dopadas con una pequeña cantidad de un ion ópticamente activo, ya sea de la serie de transición[5], o de la serie lantánida, como el  $\text{Eu}^{3+}$ [6]. En este trabajo se reporta la amplificación de señales luminiscentes del  $\text{Eu}^{3+}$ , a temperatura ambiente, con nanopartículas (NPs) de Ag recubiertas con  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Ag@SiO}_2$ ). La red cristalina hospedera de los phosphors utilizados son óxidos tipo espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , y tipo wolframita  $\text{ZnWO}_4$  y  $\text{MgWO}_4$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

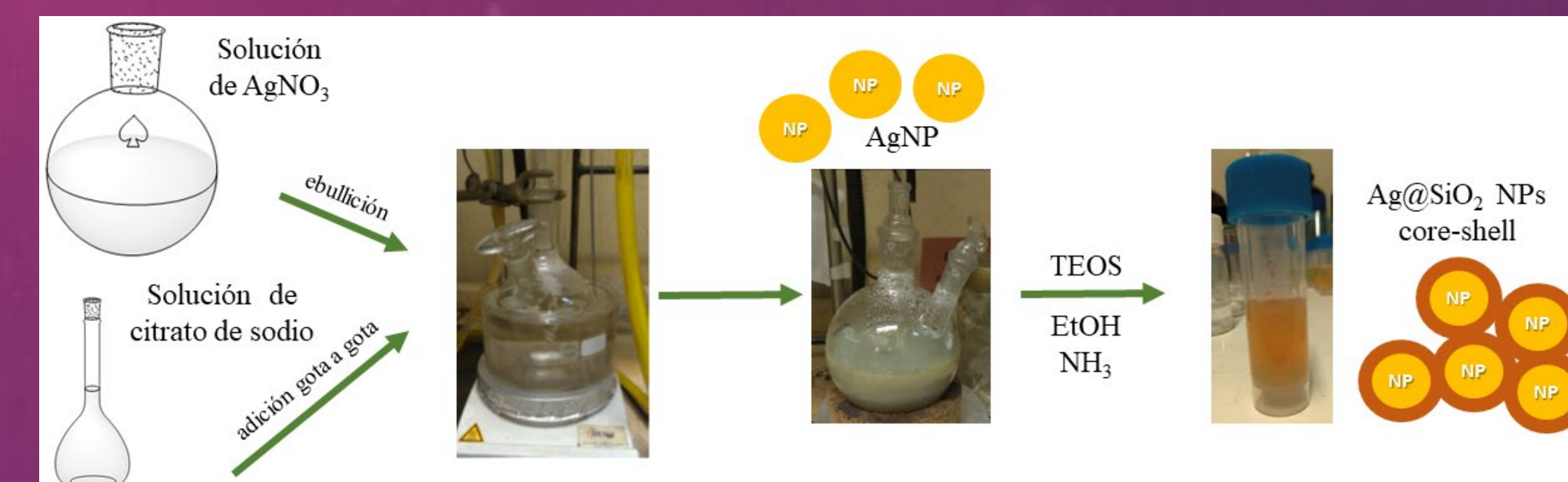
### 1) Síntesis de óxidos por sol-gel



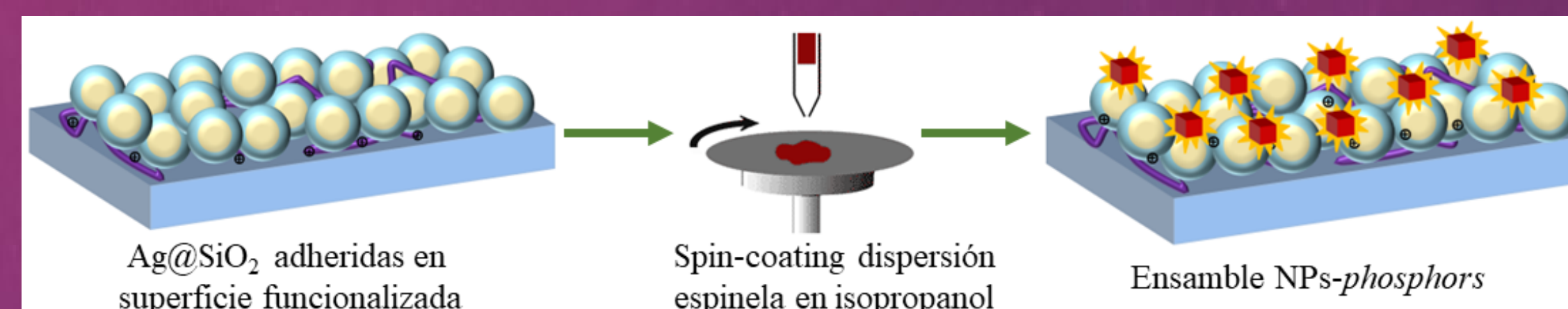
### 2) Síntesis de óxidos por estado sólido



### 3) Síntesis y recubrimiento de NPs

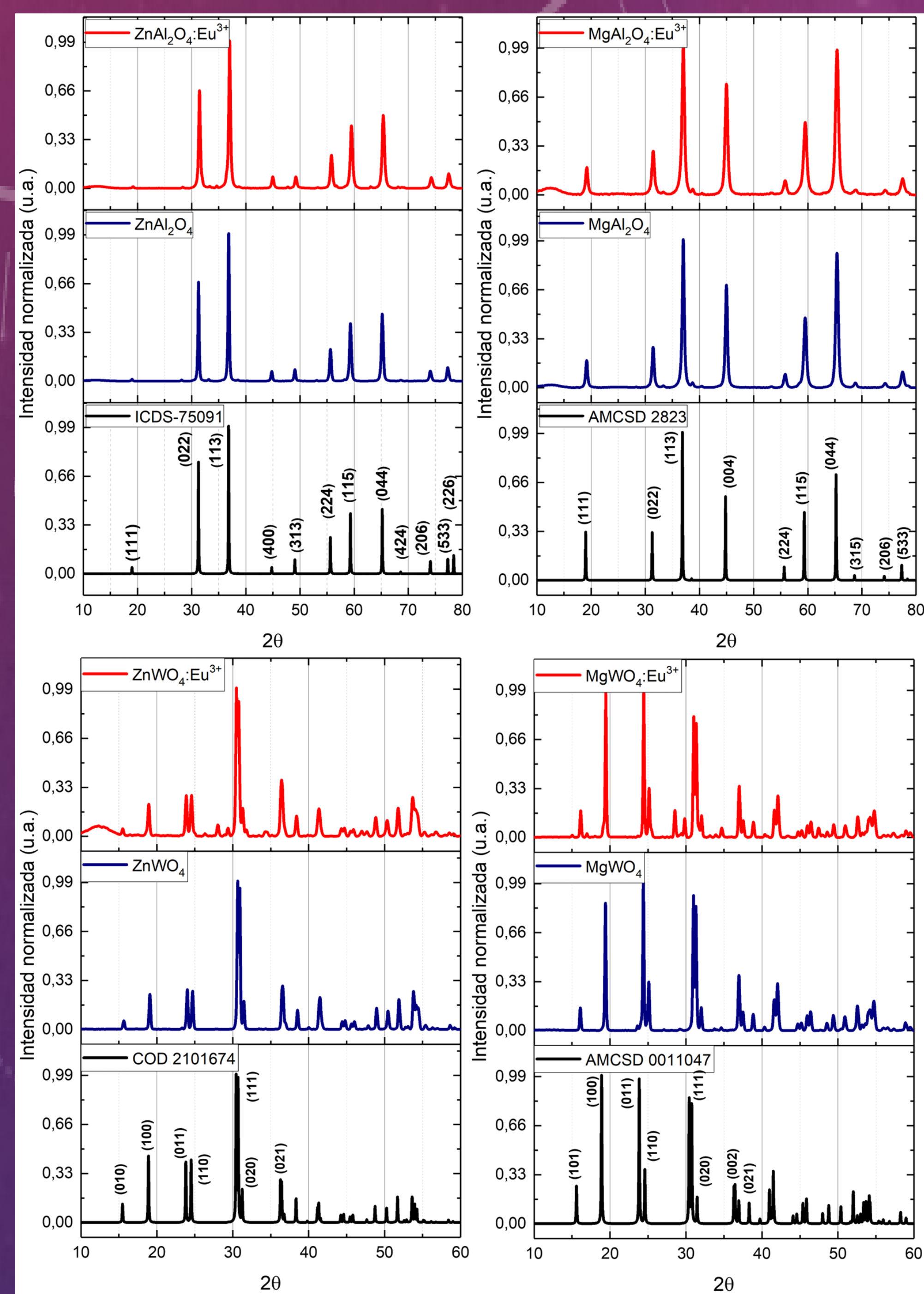


### 4) Formación ensamble NP-phosphors

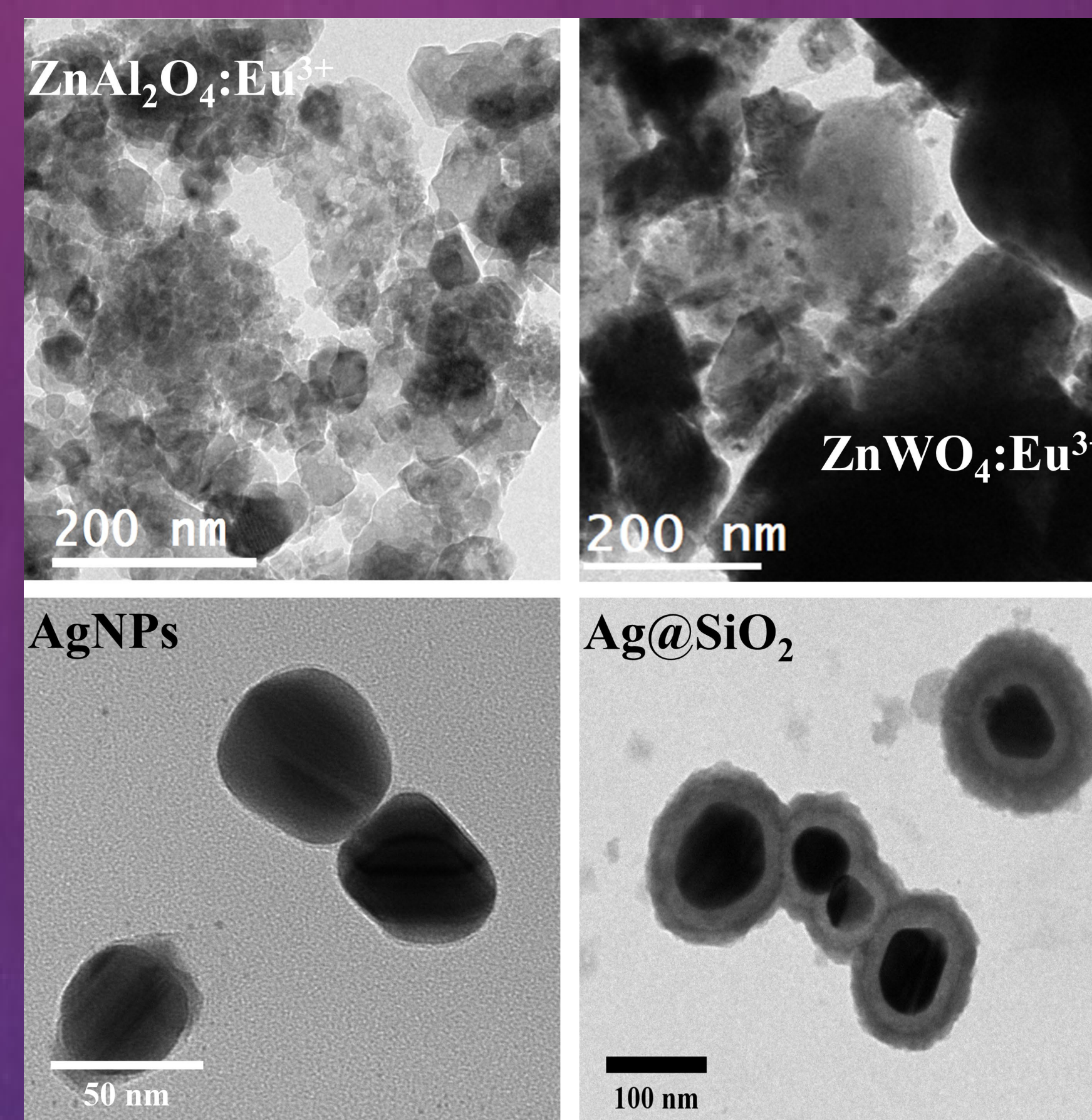


## R E S U L T A D O S

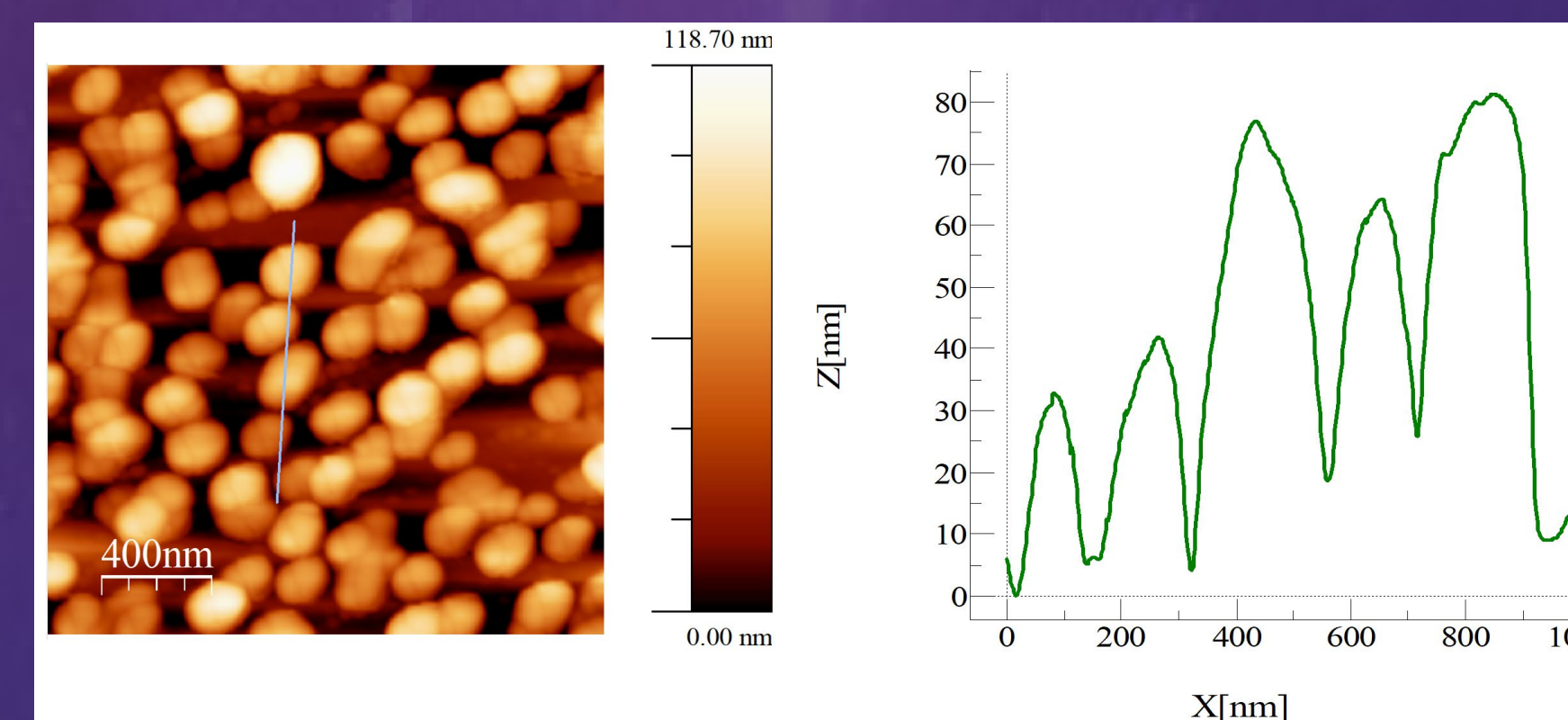
### 1) Difracción de Rayos X



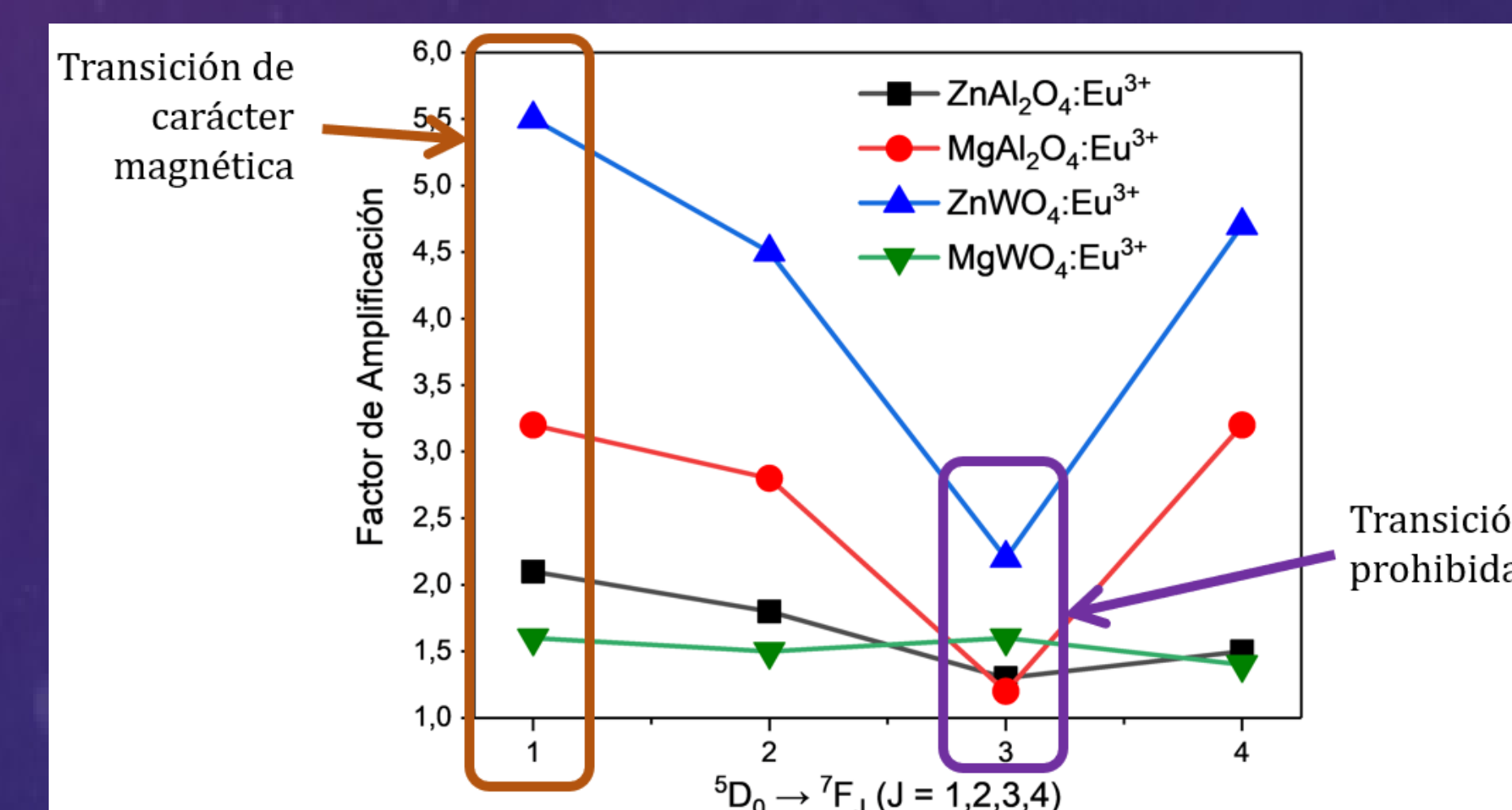
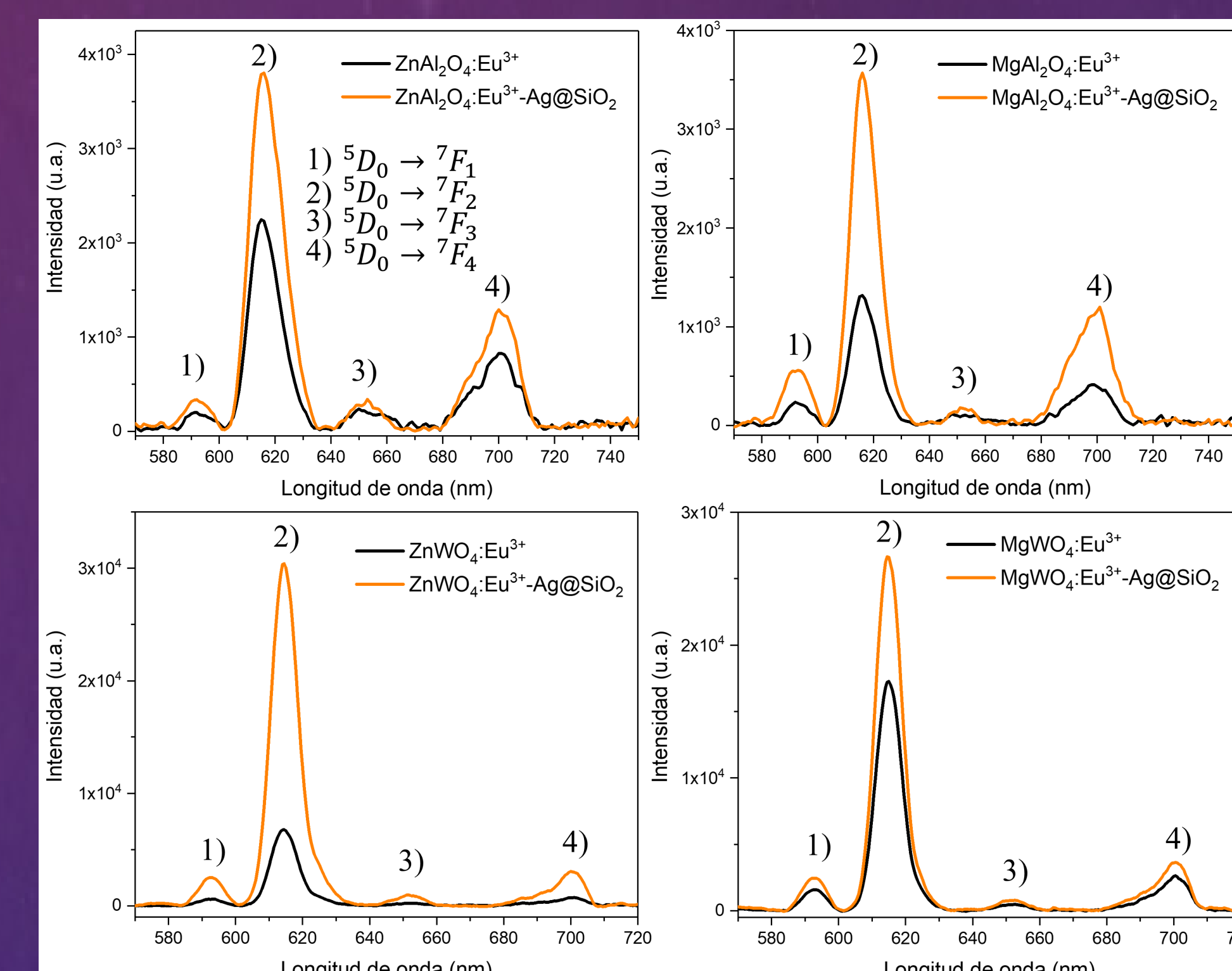
### 2) TEM



### 3) AFM



### 4) Amplificación plasmónica ( $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$ )



## CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar exitosamente todos los óxidos tipo espinela y wolframita
- La adición del dopante  $\text{Eu}^{3+}$  no realiza un cambio en la estructura cristalina porque sus DRX presentan las mismas señales que los patrones. Los materiales tipo espinela cristalizan en el grupo especial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (cúbico) mientras que los tipo wolframita cristalizan en el grupo especial  $\text{P2}/\text{c}$ .
- Las imágenes TEM muestra que los cristales de espinelas presentan un tamaño promedio menor que las muestras de los materiales tipo wolframitas. Por otro lado, las imágenes TEM de las NPs muestran que ambas se recubren aumentando el tamaño de la NP.
- Se observa amplificación en todos los materiales dopados, siendo la transición de carácter magnética  $5D_0 \rightarrow 7F_1$  la que presenta mayor amplificación, mientras que la transición prohibida  $5D_0 \rightarrow 7F_3$  es la que presenta menor amplificación. Los tiempos de vida son del orden de los  $\mu\text{s}$ , e indican que habrían tres sitios que serían responsables de la emisión y que probablemente se relaciona con las transiciones observadas en la PL de emisión.
- Cuando el material inorgánico luminiscente interactúa con las  $\text{Ag@SiO}_2$  se observa una amplificación de la señal del material dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  entre 1,5 y 5,0 veces la intensidad, dependiendo de la transición observada.

Tabla I: Componentes exponenciales de los tiempos de vida

Material dopado	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_3$ ( $\mu\text{s}$ )	$\chi^2$	Material dopado	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_3$ ( $\mu\text{s}$ )	$\chi^2$
<b>ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup></b>					<b>ZnWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup></b>				
Sin NP	0,13(1)	1,99(5)	16,2(5)	1,6	Sin NP	0,097(6)	1,77(5)	20,2(7)	1,4
Ag@SiO <sub>2</sub>	0,084(20)	0,74(20)	2,43(7)	1,2	Ag@SiO <sub>2</sub>	0,112(6)	1,82(5)	15,1(9)	1,9
Au@SiO <sub>2</sub>	0,012(4)	0,83(5)	4,18(10)	0,9	Au@SiO <sub>2</sub>	0,156(4)	2,42(4)	29,2(9)	2,6
<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup></b>					<b>MgWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup></b>				
Sin NP	0,097(6)	1,77(5)	20,2(7)	1,4	Sin NP	0,148(80)	1,22(10)	118(10)	1,0
Ag@SiO <sub>2</sub>	0,112(6)	1,82(5)	15,1(9)	1,9	Ag@SiO <sub>2</sub>	0,0364(30)	1,17(9)	331(30)	2,0
Au@SiO <sub>2</sub>	0,156(4)	2,42(4)	29,2(9)	2,6	Au@SiO <sub>2</sub>	0,346(20)	2,15(20)	367(30)	1,6

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Beca Doctorado Nacional CONICYT N° 21150816 y al proyecto FONDECYT N° 1160685 por el financiamiento otorgado. Además al *Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique* (CIMAP), en especial a Dr. Julien Cardin y Dr. Xavier Portier por la pasantía de investigación y colaboración en este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, NY, USA, 2006. Pág. 861.
- [2] Aroca, R.; Kovacs, G. J.; et al. *Langmuir* 1988, 4 (3), 518.
- [3] Osorio-Román, I. O., et al. *F. Appl. Spectrosc.* 2011, 65 (8), 838.
- [4] Zhang, Y. et al., *Chem. Phys. Lett.* 2006, 427 (4-6), 432.
- [5] Valenzuela-Fernández, R. A., et al. *Mat. Adv.* 2022, (3), 5096.
- [6] Y.-C. Lin, M. Karlsson, M. Bettinelli, *Top. Curr. Chem.* 2016, (374) 21.