



Efecto de la concentración de europio en las propiedades luminiscentes de las nanofibras de TiO₂

N. Cruz-González¹, M. García-Hipólito² y M. Zapata-Torres¹

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

²Instituto de Investigación en Materiales – UNAM; A.P. 70-360, Del. Coyoacán C.P. 04510, México, D.F., México.

Resumen

En este trabajo se depositaron nanofibras de TiO₂:Eu³⁺ impurificadas con diferentes concentraciones de europio por la técnica de electrospinning. Las muestras se calcinaron a 500 °C. Se caracterizaron por SEM, EDS, DRX, PA y PL. Se observó que la variación de la concentración de europio en las nanofibras no modifica su estructura cristalina ni el valor del gap pero si influye en la intensidad luminiscente de las nanofibras.

Introducción

El TiO₂ es un material semiconductor con propiedades eléctricas especiales, dichas propiedades depende de su estequiometría, estructura y cantidad de dopantes. Su valor de E_g es de 3.0 a 3.2 eV por lo cual se utiliza en sistemas de fotocatalisis, en celdas solares para la producción de H₂ y energía eléctrica, sensores de gases, recubrimientos anticorrosivos, recubrimientos ópticos. En base a sus propiedades físicas, el TiO₂ es un material huésped muy promisorio por su sensibilidad luminiscente con los iones de tierras raras ya que es un material de muy bajo costo y transparente en el rango de la luz visible, se han realizado diversos trabajos para la obtención de este material en forma de nanofibras [1-3]. Para la fabricación de diversos nanodispositivos se requiere tener una gran área superficial, para ello es necesario fabricar materiales que cumplan con esta característica como las nanofibras. Por medio de la técnica de electrospinning es posible obtener nanofibras continuas, con diámetros uniformes; además de ser una técnica muy sencilla de implementar.

Procedimiento Experimental

La solución precursora de TiO₂ se preparo disolviendo PVP (M_w = 1'300,000) al 13 % en peso en 5 ml de etanol anhidro, esta solución se dejo en agitación por 3 h a temperatura ambiente y con agitación magnética hasta la completa disolución del polímero, posteriormente se adiciono gota a gota 3.4 gr de una solución de titanio previamente preparada con 1546 µl de (Ti (OiPr)₄) disuelto en 1270 µl de etanol anhidro y 1905 µl de ácido acético glacial; la incorporación del europio se hizo mediante una solución de Eu(acac) en 950 µl de ácido glacial; la solución finalmente se dejo agitando por 6 h. El porcentaje atómico del europio se vario en un 1.5%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10% y 12.5%. Las condiciones de depósito para obtener las nanofibras fueron las mismas para todos los casos, se inyectaron 0.4 ml con una aguja de

25 G y un flujo de 7 ml/h, se aplico una diferencia de voltaje de 29 KV, se mantuvo una distancia de 12 cm entre el colector y la aguja, se utilizaron sustratos de aluminio, el tiempo de depósito fue de 7 minutos. Las muestras obtenidas se colocaron en una estufa de convección a 110 °C por 24 h para favorecer la descomposición de los compuestos volátiles y orgánicos, posteriormente se calcinaron a 500 °C por 5 h en un horno con atmosfera de nitrógeno. Para conocer la morfología, estructura cristalina y composición química de las nanofibras se realizaron caracterización por SEM, DRX, EDS, las propiedades luminiscentes se evaluaron mediante la técnica de fotoluminiscencia, se utilizo la espectroscopía fotoacústica para calcular el gap del material.

Resultados y Análisis

En la figura 1, se presentan las imágenes de SEM de las nanofibras obtenidas, en ellas se observa que las fibras fueron largas, continuas con superficie lisa y una distribución de diámetros entre los 30 nm y 700 nm y se depositaron en forma de redes porosas, además se observa que las fibras no son cilíndricas si no que presentaron la formación de perfiles con vértices bien definidos.

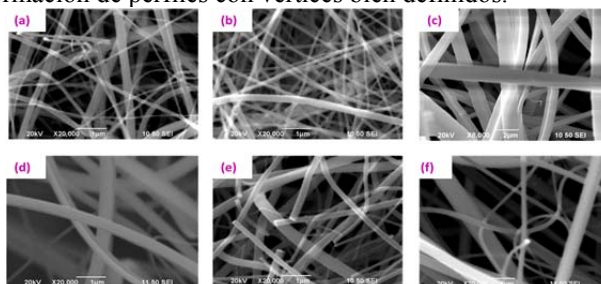
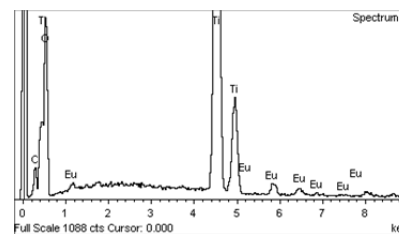


Figura 1. Imagen SEM de las nanofibras de TiO₂:Eu³⁺ (a) 1.5% at, (b) 2.5% at, (c) 5% at, (d) 7.5% at, (e) 10% at y (f) 12.5% at. Calcinadas a 500°C.

En la figura 2, se muestra el espectro de EDS, se observa de manera cualitativa los componentes químicos de las nanofibras, Ti, O y Eu, así como pequeñas cantidades de C debido a los residuos orgánicos del polímero utilizado en la síntesis.





Memorias en extenso

Figura 2. Espectros EDS tomados a las nanofibras $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, calcinadas a 500°C

En la figura 3 se muestran los difractogramas de las muestras calcinadas a 500°C con 1.5% at, 2.5 % at y 10 % at de europio, se observa las nanofibras presentaron mezcla de fases cristalinas como lo muestran los picos presentes a los 25.3° y a 27.3° característicos de las fases cristalinas anatasa y rutilo respectivamente del dióxido de titanio, así mismo se observa que la variación en el porcentaje atómico del dopante no modifica la estructura cristalina del material, esto nos indica que el TiO_2 funciona como red huésped alojando a los iones de Eu.

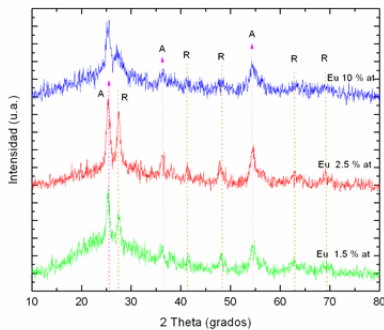


Figura 3. Difractogramas de las nanofibras de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1.5% at, 2.5% at y 10% at de europio.

Mediante espectroscopia fotoacústica, en configuración de transmisión, se determinó el gap de las nanofibras de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, encontrándose que no existe dependencia de este valor con la concentración del dopante en la solución inicial. En la figura 4 se muestra las curvas obtenidas de α^2 vs. $h\nu$, de donde se obtiene que el valor del gap se encuentra centrado en 3 eV.

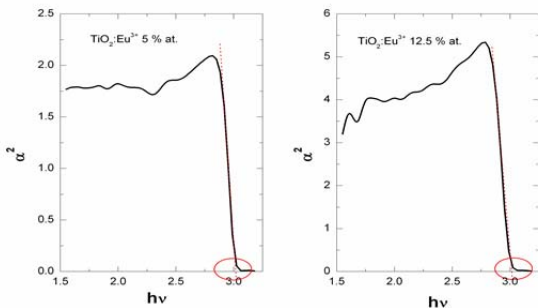


Figura 4. Determinación del gap para las nanofibras de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, 5 % at y 12.5 % at.

Para evaluar las propiedades fotoluminiscentes del material, se obtuvo un espectro de excitación tomado a la muestra $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ al 12.5% at, mostrado en la figura 5. Se utilizó una emisión fija en 615 nm correspondiente a la máxima intensidad de emisión y un barrido de 200 a 500 nm. El espectro muestra seis picos en 385 nm, 397 nm, 416 nm, 467 nm, 483 nm y 494 nm correspondientes a las transiciones electrónicas de absorción ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_3$ y

${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_2$ del ion Eu^{3+} , de lo anterior se utilizó el pico más intenso ubicado en 467 nm para la obtención de los espectros de emisión

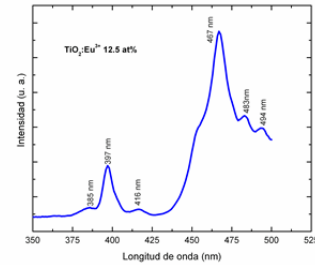


Figura 5. Espectro de excitación de las nanofibras de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ al 12.5% at.

La figura 6 muestra el espectro de emisión de las nanofibras el cual presenta cinco picos característicos ubicados en los 580 nm, 592 nm, 614 nm, 653 nm y 701 nm asignados a las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ respectivamente del europio, el pico de emisión presente en los 614 nm es característico del color rojo del ion Eu^{3+} los espectros se observa una disminución en la intensidad luminiscente cuando la concentración de europio rebasa el 7.5% at.

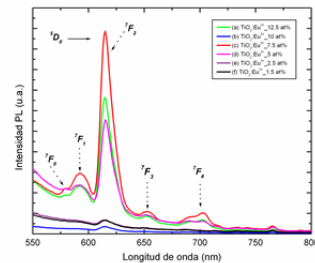


Figura 6. Espectro de emisión de las nanofibras de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$.

Conclusiones

De los resultados obtenidos se concluye que el porcentaje de europio en la solución inicial, no modifica la estructura cristalina, diámetro de las fibras ni el valor del gap de las nanofibras. La máxima intensidad fotoluminiscente se obtuvo con un 7.5 % de europio, decayendo para concentraciones mayores a esta.

Agradecimientos

Agradecemos al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y a la Secretaria de Investigación y Posgrado (SIP), ambos del IPN por su apoyo a este trabajo.

Referencias

[1] R Teye-Mensah, V Tomer, W Kataphinan, J C Tokash, N Stojilovic, G. G. Chase, E. A. Evans, R. D. Ramsier, D. J. Smith and D. H. Reneker J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 7557–7564.
[2] Yang Yang, Chengcheng Zhang, Yue Xu, Haiying Wang, Xiang Li, Ce Wang, Materials Letters 64 (2010) 147–150.
[3] Jianguo Zhao, Changwen Jia, Huigao Duan, Zhiwen Sun, Xiaoming Wang, Erqing Xie. Journal of Alloys and Compounds 455 (2008) 497–500.