



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

POSGRADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HAFNIO
IMPURIFICADO CON EUROPIO
ESTABILIZADAS CON L-HISTIDINA”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA
P R E S E N T A**

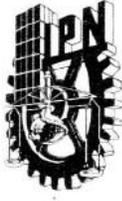
EDUARDO MONTES RAMÍREZ

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA



MÉXICO D.F. Diciembre de 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 15:00 horas del día 9 del mes de diciembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-LEG para examinar la tesis titulada:

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de HfO₂ Impurificado con Eu⁺ Estabilizadas con L-Histidina

Presentada por el alumno:

Montes
Apellido paterno

Ramírez
Apellido materno

Eduardo
Nombre(s)

Con registro:

A	1	0	0	1	0	3
---	---	---	---	---	---	---

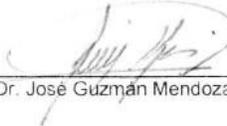
aspirante de:

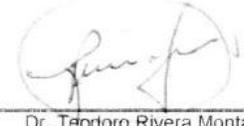
Maestría en Tecnología Avanzada

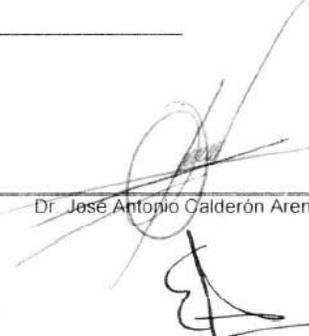
Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

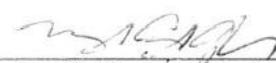
LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis


Dr. José Guzmán Mendoza


Dr. Teodoro Rivera Montalvo


Dr. José Antonio Calderón Arenas


Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis


Dr. Ernesto Marín Moares

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. José Antonio Díaz Góngora
Presidente del Jurado

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 12 del mes diciembre del año 2011, el (la) que suscribe Ing. Eduardo Montes Ramírez alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A100103, adscrito a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Guzmán Mendoza y cede los derechos del trabajo intitulado Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de HfO_2 Impurificado con Eu^+ Estabilizadas con L-Histidina, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección emontesr@live.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Eduardo Montes Ramírez
Nombre y firma

ÍNDICE

Índice	I
Índice de Figuras.....	III
Índice de Tablas.....	V
Resumen.....	VI
Abstract	VIII
Introducción	IX
Antecedentes	XII
Objetivos	XIII
Capítulo I. Fundamentos Teóricos.....	14
1.1 Introducción	14
1.2 Luminiscencia	15
1.2.1 Absorción y Emisión de Radiación Electromagnética.	17
1.2.2 Transiciones Electrónicas Permitidas y Reglas de Selección.	20
1.3 Diagrama de Coordenada Configuracional.	23
1.4 Sistemas Luminiscentes.....	27
1.4.1 Centros Luminiscentes.	28
1.4.2 Centros de Color.....	29
1.4.3 Iones de Tierras Raras (serie de Lantánidos).....	30
1.4.4 Iones de Metales de Transición.....	32
1.7 Propiedades del Oxido de Hafnio.....	33
Capítulo II. Técnicas de Síntesis y Caracterización.	35
2.1 Síntesis Hidrotermal	35
2.2 Técnicas de Caracterización	38
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	38
2.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	41
2.2.3 Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS).....	45
2.2.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	46
2.2.5 Espectroscopia Fotoluminiscente (PL)	47

Capítulo III. Desarrollo Experimental.	51
3.1 Reactivos	51
3.2 Parte Experimental.....	51
3.2.1 Equipo Empleado en el Proceso Experimental.....	54
3.3 Equipo de Caracterización.....	55
Capítulo IV. Análisis y Resultados.....	56
4.1 Síntesis de NPs de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^+$ recubiertas con L-Histidina.....	56
4.2 Caracterización.....	57
4.2.1 Análisis Estructural	57
4.2.2 Análisis del Tamaño y Forma de Partícula.....	61
4.2.3 Análisis Elemental.....	67
4.2.4 Análisis de Absorción Óptica.	70
4.2.5 Análisis Óptico.	71
CONCLUSIONES	78
ANEXOS	80
BIBLIOGRAFÍA	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representación esquemática de la escala dimensional.....	IX
Figura 2 Representación esquemática de materiales Fluorescentes y Fosforescentes.....	17
Figura 3 Centro Óptico.....	17
Figura 4 Clasificación de los materiales de acuerdo a la teoría de bandas.....	21
Figura 5 Distancia r entre dos iones.....	23
Figura 6 Sistema vibracional simétrico.....	24
Figura 7 Diagrama de Coordenada Configuracional.....	25
Figura 8 Proceso de luminiscencia analizado con el modelo de Coordenada Configuracional.....	26
Figura 9 La terpyridina absorbe la radiación y transfiere la energía al Eu(III), el cual esta quelado por el nitrógeno y los grupos carboxilo. [14].....	28
Figura 10 Proceso luminiscente en una matriz huésped.....	29
Figura 11 Estructuras en las cuales cristaliza el HfO ₂ . a) Cúbica, b) Tetragonal, c) Monoclínica.....	34
Figura 12 Variación de la Presión como función de la temperatura y llenado del recipiente.....	36
Figura 13 Autoclave de Acero Inoxidable [58].....	37
Figura 14 Componentes principales de un difractómetro de rayos X.....	38
Figura 15 Esquema de Difracción de Rayos X. Ley de Bragg.....	39
Figura 16 Efecto del tamaño de cristal en el Patrón de Difracción.....	41
Figura 17 Interacciones del haz de electrones con la muestra.....	41
Figura 18 Instrumentación del TEM [13].....	43
Figura 19 Patrón de difracción de TEM (A) Monocristal, (B) Policristal.....	44
Figura 20 A) Imagen obtenida por HRTEM de NPs de CdS, B) Patrón de difracción de la NP.....	45
Figura 21 Efecto del tamaño de partícula en el espectro de UV-Vis.....	47
Figura 22 Representación Esquemática de la fotoluminiscencia. A) Red Cristalina, B) Molecular.....	48
Figura 23 Componentes principales del espectrofluorímetro.....	49
Figura 24 Autoclave con recipiente de teflón, empleada en la síntesis de las NPs de HfO ₂	53
Figura 25 Mufla marca FELISA, empleada en la síntesis de NPs de HfO ₂	54
Figura 26 Diagramas de equilibrio químico (Hydra-Medusa).....	56
Figura 27 Difractogramas de las NPs de HfO ₂ a distintos tiempos de reacción.....	58
Figura 28 Difractogramas indexado de las NPs de HfO ₂ a 96 horas de reacción.....	59
Figura 29 Análisis de las intensidades en los difractogramas para las muestras de 72, 96 y 120 (de izquierda a derecha) horas de reacción.....	59
Figura 30 Máximo de difracción correspondiente a la dirección 111	60

Figura 31 Difractogramas de las NPs de HfO ₂ con y sin surfactante (L-Histidina).	61
Figura 32 Imágenes de TEM de las NPs de HfO ₂ , a diferentes tiempos de reacción.	62
Figura 33 Imagen de TEM de las NPs de HfO ₂ , 48 horas de tiempo de reacción.	63
Figura 34 Imagen de TEM de las NPs de HfO ₂ , 72 horas de tiempo de reacción.	64
Figura 35 Imagen de TEM de las NPs de HfO ₂ , 90 horas de tiempo de reacción.	65
Figura 36 Imagen de TEM de las NPs de HfO ₂ , 120 horas de tiempo de reacción.	66
Figura 37 Comportamiento del porcentaje atómico relativo para el Hafnio y el Oxígeno en función del tiempo de reacción.	68
Figura 38 Comportamiento del % Atómico relativo para el Cloro (Cl) y el Europio (Eu) en función del tiempo de reacción.	69
Figura 39 Espectros de UV-Vis de las NPs de HfO ₂ a diferentes tiempos de reacción.	70
Figura 40 Fotos de las NPs de HfO ₂ :Eu ³⁺ impurificadas de izq. a der. (0%, 1.3%, 2%, 3%, 5%, 7.5%), Temp. 120°C. λ _{EX} =254nm.	72
Figura 41 Espectros de excitación de las NPs de HfO ₂ :Eu ³⁺ 1.3%, 96 hrs de reacción.	73
Figura 42 Espectros de emisión de las NPs de HfO ₂ :Eu ³⁺ 1.3%, 96 hrs para los tres máximos de excitación.	74
Figura 43 Espectros de emisión de las NPs de HfO ₂ :Eu ³⁺ 1.3%, a diferentes tiempos de reacción.	75
Figura 44 Espectros de emisión de las NPs de HfO ₂ :Eu ³⁺ a diferentes concentraciones de Eu ³⁺ , 48 horas de tiempo de reacción.	76
Figura 45 Diagrama de Dieke. [19]	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Tipos de Luminiscencia según su Fuente de Excitación.....	16
Tabla 2 Clasificación de las transiciones intraconfiguracionales.....	22
Tabla 3 Clasificación de los centros de color. [18]	29
Tabla 4 Transiciones para Eu^{3+}	32
Tabla 5 Relación existente entre mililitros de Solución de EuCl_3 con el Porcentaje de impurificante y Agua Desionizada.	52
Tabla 6 Medición EDS % Atómico de NPs de HfO_2 impurificadas con Eu^{3+} (1%).....	67
Tabla 7 Medición EDS % Atómico de NPs de HfO_2 impurificadas con Eu^{3+} (3%) con y sin L-Histidina.....	69
Tabla 8 Configuraciones electrónicas de las tierras raras TR neutras y trivalentes, radios iónicos de las TR^{3+} octacoordinadas	80

RESUMEN

En este trabajo de tesis se reportan las características estructurales, de composición química, tamaño de partículas, ancho de banda prohibida y las propiedades fotoluminiscentes de las nanopartículas de óxido de hafnio (HfO_2), impurificadas con europio (Eu^{3+}), recubiertas con L-Histidina, sintetizadas por vía hidrotermal.

En la síntesis de estas nanopartículas se utilizaron como materiales precursores tetracloruro de hafnio (HfCl_4), cloruro de europio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), L-Histidina ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$) y para ajustar el pH hidróxido de sodio (NaOH). Se empleó como solvente agua desionizada. Se varió el tiempo de reacción entre 24 a 120 horas, a intervalos de 24 horas; además, manteniendo un mismo tiempo de reacción, se varió la concentración del impurificante de 0, 1.3, 2, 3, 5 y 7.5 % atómico de europio con respecto a la cantidad de hafnio en la solución precursora, manteniendo una temperatura de reacción de 120°C , esto con el fin de poder determinar las condiciones óptimas de reacción que permitieran la síntesis de las nanopartículas con las mejores propiedades luminiscentes.

Las nanopartículas fueron caracterizadas en su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX), en su composición química por medio de espectroscopia por dispersión de energía (EDS), el tamaño de partícula por microscopia electrónica de transmisión (TEM), el ancho de la banda prohibida mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS) y en sus propiedades luminiscentes mediante espectroscopia fotoluminiscente (PL).

Los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión, mostraron que existe un cambio en el tamaño y forma de partícula en función del tiempo de reacción. Los resultados estructurales, las nanopartículas presentaron una estructura amorfa o de bajo grado de cristalinidad a menores tiempos de reacción, se encontró, que al aumentar el tiempo de reacción, el material adquiere una estructura cristalina que corresponde a la fase monoclinica del óxido de hafnio, con un crecimiento preferencial de las nanopartículas en la dirección (-1,1,1).

El análisis elemental mostró la presencia de cloro en las nanopartículas; aunado a que estas presentan una estequiometría más cercana a la ideal para el HfO_2 a mayores tiempos de reacción. Los resultados de UV-VIS muestran que el borde de absorción se encuentra en una energía de 2.74eV.

En cuanto al análisis fotoluminiscente, las nanopartículas impurificadas con europio presentaron líneas centradas en 594nm, 615nm, 655nm y 700nm; asociadas a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ respectivamente.

ABSTRACT

In this thesis work are reported the structural, chemical composition, particle size, wide band gap properties and photoluminescent nanoparticles of hafnium oxide (HfO_2), doped with europium (Eu^{3+}), coated with L-histidine synthesized by hydrothermal route.

By the synthesis of these nanoparticles were used as precursor, hafnium tetrachloride (HfCl_4), europium chloride hexahydrate ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), L-histidine ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$) and to adjust the pH, sodium hydroxide (NaOH). Was employed as solvent, deionized water. Varying the reaction time from 24 to 120 hours, at intervals of 24 hours, in addition, maintaining the same reaction time, concentration is varied impurificante of 0, 1.3, 2, 3, 5 and 7.5 atomic% of europium with regarding the amount of hafnium in the precursor solution, maintaining a reaction temperature of 120°C , this in order to determine optimal reaction conditions that allow the synthesis of nanoparticles with improved luminescent properties.

The characterized of nanoparticles were did, the crystal structure by X-ray diffraction (XRD), in chemical composition by energy dispersive spectroscopy (EDS), the particle size by transmission electron microscopy (TEM), the width of the band gap by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS) and luminescent properties photoluminescence spectroscopy (PL).

The results obtained by transmission electron microscopy showed that there is a change in particle size and shape as a function of reaction time. The structural results, the nanoparticles showed an amorphous structure and low degree of crystallinity at lower reaction times, it was found that increasing the reaction time, the material acquires a crystalline structure corresponding to the monoclinic hafnium oxide, with a preferential growth of nanoparticles in the direction $(-1,1,1)$.

Elemental analysis showed the presence of chlorine in the nanoparticles and also provides a stoichiometry closer to the ideal for the HfO_2 at higher reaction times. The results show that UV-VIS absorption edge is at energy of 2.74eV.

For analysis photoluminescent europium doped, the nanoparticles had focused on lines 594nm, 615nm, 655nm y 700nm; associated with transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ respectively.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es una ciencia cuyo desarrollo tiene más de 50 años, y que ha estudiado el comportamiento de los materiales en la nanoescala, es decir con dimensiones de entre 1 a 100 nm, lo cual la sitúa entre la química, encargada del estudio de las propiedades de átomos y moléculas (menor a 1 nm), y la física del estado sólido, encargada de estudio de arreglos infinitos de átomos o moléculas enlazados (mayor a 100 nm).

Las propiedades de los materiales difieren a medida que se disminuye la dimensionalidad de estos. Para comprender las propiedades físicas y químicas en la nanoescala, resulta indispensable entenderlas en primera instancia a nivel macroscópico y mesoscópico (entre 10 nm a 1 mm). En la se muestra esquemáticamente la escala dimensional.

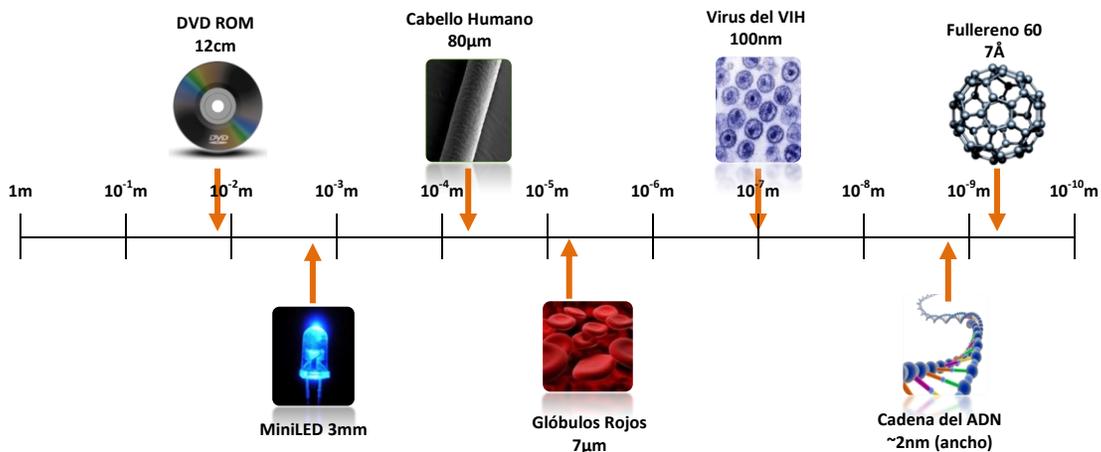


Figura 1 Representación esquemática de la escala dimensional.

Derivado del estudio y análisis de las propiedades de los materiales, se ha logrado desarrollar nuevos materiales. Dentro de estos, los materiales luminiscentes resultan de gran importancia, debido a la gran diversidad de aplicaciones que tienen, desde medicina, en equipos de rayos X, como marcadores moleculares (que atañe a este trabajo); en el entretenimiento, en pantallas de cristal líquido (LCD), hasta en la vida cotidiana en las lámparas fluorescentes.

El fenómeno de la luminiscencia, el cual intrigó y fascinó al hombre desde hace siglos, se da de forma natural en diversos Insectos, hongos, pescados, microorganismos, minerales, algas marinas, etc. En la actualidad, la luminiscencia se define como el proceso por el cual un material emite radiación electromagnética en el rango del visible (luz), como consecuencia de la liberación energía excedente.

George Gabriel Stokes en 1852 enunció la primera ley de la luminiscencia, en su famoso trabajo sobre el cambio en la longitud de onda de la luz; la ley establecía, que la longitud de onda de la radiación incidente, era mucho menor que la de la luz emitida.

Comercialmente, los materiales luminiscentes (también denominados fósforos o luminóforos) son en su mayoría compuestos inorgánicos y se encuentran en forma de polvos, películas delgadas o soluciones. Estos materiales pueden tratarse de semiconductores, en los cuales la longitud de onda de emisión quedara directamente relacionada con el tamaño de partícula [56], o están conformados por una matriz, la cual puede ser un óxido metálico, sulfuros, seleniuros, etc. (por ejemplo, ZrO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , SrY_2O_4) que por lo general presenta estabilidad química, un *GAP* amplio y pueden ser impurificados con metales de transición o iones de la serie de los lantánidos (también conocidos como tierras raras) trivalentes (TR^{3+} o RE^{3+}), también llamados activadores, ya que son precisamente estos iones los que generan la luminiscencia. [47]

En el caso de las tierras raras, la razón más importante por la cual son utilizadas como activadores, es debido a que poseen una estrecha banda de emisión y absorción, debidas a transiciones intra-configuracionales de tipo $4f \rightarrow 4f$; dando como resultado, emisiones en longitudes de onda perfectamente definidas. Los iones activadores para generar luminiscencia, deben ser previamente excitados. Entre las fuentes de excitación podemos encontrar fotones de alta energía como rayos X o radiación ultravioleta; bombardeo electrónico; campos eléctricos, radiación infrarroja e incluso perturbaciones mecánicas. [3]

El óxido de hafnio (HfO_2) es un material que resulta de interés para ser empleado como matriz huésped, debido a sus propiedades físico-químicas, tales como, su alta temperatura de fusión (2774 °C), su estabilidad química, la alta densidad cristalográfica que posee ($\approx 10 \text{ g/cm}^3$), además de presentar bajas pérdidas ópticas y de dispersión y tener un *band GAP* amplio (5.68 eV) [33]. Dando como resultado que sea transparente en un amplio rango espectral, que se extiende desde el ultravioleta cercano hasta infrarrojo medio [35], permitiendo así la aparición de estados localizados. [11]

El Europio es un ión trivalente que presenta bandas de emisión características de las intra-transiciones $4f \rightarrow 4f$ del ion Eu^{3+} centradas en 586, 600, 613, 648 y 695 nm, que corresponden a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. [41][46][17]

En este trabajo de tesis se reportan las propiedades foto-luminiscentes de nanopartículas de óxido de hafnio (HfO_2) impurificado con europio ($HfO_2:Eu^{3+}$), recubiertas con (L-Histidina), las cuales se obtuvieron mediante la síntesis hidrotermal. El empleo de la una fase orgánica, se realizo con el fin de que las nanopartículas presentaran características que fuesen interés en la bioquímica analítica, similar a al desarrollo que se lleva a cabo hoy día con materiales semiconductores.[38]

ANTECEDENTES

La evolución de las sociedades siempre ha ido de la mano con el desarrollo tecnológico, lo que lleva a la búsqueda de nuevos materiales, que cumplan con propiedades específicas para nuevas aplicaciones. Se ha puesto especial atención en el desarrollo e investigación de nuevos materiales luminiscentes debido a su amplia gama de aplicaciones, todo esto con la finalidad de tener productos con mejores características ópticas que los ya existentes.

Es posible encontrar a los materiales luminiscentes en una amplia gama de formas, entre las cuales, las más comunes para aplicaciones tecnológicas, se encuentran los polvos, las películas y las suspensiones. Estas últimas se han estudiado con el fin de emplearse como sensores ópticos o como marcadores fluorescentes en sistemas biológicos y bloques moleculares en superestructuras. En las últimas décadas actualidad, el análisis de las suspensiones como sistemas bioconjugados, se ha centrado principalmente en los semiconductores [56][46][38]. Ha sido en años recientes que han resultado de interés que diversos materiales diferentes a los semiconductores, dada la posibilidad de emplearles en la bioquímica. [9][6]

El estudio de materiales luminiscentes empleando como matriz el HfO_2 resulta de de gran interés a que aunado a sus características fisicoquímicas, estudios recientes muestran el óxido de hafnio presenta una baja citotoxicidad [26]. En las últimas décadas se han estudiado las propiedades ópticas del HfO_2 , reportándose en la literatura que los materiales a partir de esta matriz impurificada con iones de tierras raras trivalentes, son los luminóforos más promisorios [35][41][36][50][37]. La incorporación de impurezas obedece a que su emisión intrínseca es muy débil a temperatura ambiente además de ser notablemente sensible a la calidad del material. Entre las impurezas de emisión que se han empleado, podemos encontrar a las tierras raras, tales como Sm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+} . Resulta importante mencionar que el ancho del *band GAP* del HfO_2 (5.68 eV) [33], lo que permite que la emisión de la impureza sea dentro del espectro visible. [35][49][11][36][50][37]

La síntesis por vía hidrotérmica para la obtención de las nanopartículas, representa una técnica de bajo costo, que permite la obtención de cristales de óxido de hafnio a bajas temperaturas ($>180^\circ\text{C}$)[40]. Esto resulta de particular importancia, debido a que la gran mayoría de surfactantes (necesarios para posibilitar la bioconjugación) se descomponen a bajas temperaturas ($<200^\circ\text{C}$).

OBJETIVOS

Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis de nanopartículas de óxido de hafnio impurificadas con europio ($HfO_2:Eu^{3+}$), recubiertas con L-Histidina, con el propósito de obtener un material con buenas propiedades luminiscentes.

Objetivos Particulares

1. Desarrollar la metodología para la síntesis por vía hidrotérmica, de las nanopartículas luminiscentes, de óxido de hafnio impurificadas con europio, y recubiertas por una fase orgánica de L-Histidina, así como determinar la concentración del impurificante y el tiempo de reacción más adecuados.
2. Caracterizar las nanopartículas en estructura cristalina, tamaño de partícula, composición química, ancho de la banda prohibida, y propiedades luminiscentes, por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía por dispersión de energía (EDS), espectroscopía ultravioleta-visible (UV_Vis) y espectroscopía fotoluminiscente (PL).
3. Evaluar el comportamiento del material, como morfología, tamaño de partícula y respuesta óptica, en función del tiempo de reacción y la concentración del impurificante.
4. Evaluar el comportamiento de la fase orgánica que recubre a las nanopartículas.

Capítulo I. Fundamentos Teóricos.

1.1 Introducción

Toda la materia tiende a su estado de mínima energía, por lo que cualquier exceso de energía, debido a múltiples fenómenos, como reacciones nucleares o procesos de absorción que excitan un material, tiene que ser liberada mediante algún proceso, uno de estos procesos es la emisión de radiación electromagnética.

Un material puede emitir radiación electromagnética por dos procesos en el caso de absorber una cantidad determinada de energía. En el primero de estos procesos, la energía absorbida se convierte en vibraciones de la red cristalina (energía calorífica), que son dispersadas a través del material, para posteriormente ser emitida como radiación térmica, esta radiación es característica de cada material y es debido a que al alcanzar dicho material una temperatura dada, los átomos que lo componen, chocan entre sí lo que los lleva a un estado excitado, al retornar a su estado inicial la energía excedente es radiada en un espectro continuo [2]. En el segundo proceso, la energía absorbida excita los átomos del material (su núcleo en el caso de Rayos γ , y sus electrones en el caso de Rayos X, Ultravioleta y Visible), dando lugar a procesos tales como transiciones radiativas y colisiones inelásticas, las cuales compiten entre sí, para producir des-excitación del material, generando así la emisión de fotones, los cuales si tienen una energía en un rango aproximado de entre 1.7 eV a 3 eV, se considera como radiación luminiscente.

El fenómeno de la luminiscencia ocurre cuando un electrón es llevado de la banda de valencia a la banda de conducción, lo cual da lugar a la generación de un par hueco- electrón. En una red perfecta, el electrón regresaría a la banda de valencia, y del proceso de la recombinación hueco- electrón se emite un fotón, cuya energía correspondería a la energía de la banda prohibida (GAP por sus siglas en inglés).

En la naturaleza no existe ningún cristal perfecto, debido a defectos presentes en la red tales como vacancias o impurezas, estos generan niveles de energía en la región prohibida conocidos como trampas. En el caso de que la red tuviera alguna impureza, un electrón en un nivel energético bajo de la impureza, podría llenar el hueco de la banda de valencia generado por la absorción de energía, mientras que el electrón de la banda de conducción, podría caer en uno de los niveles de la impureza de energía alta, finalmente el electrón podría pasar de un nivel de alta energía de la impureza a uno vacío de baja

energía, emitiendo así un fotón con una longitud cuya energía será menor que el de la radiación incidente.

En algunos casos, el electrón de la banda de conducción, puede pasar a un nivel intermedio de energía o trampa, desde el cual, se producirá la recombinación del par hueco-electrón. En tal caso, el electrón se encontrará en un estado similar al de un átomo o molécula en un estado meta-estable; es decir, el electrón atrapado tendría que esperar hasta que por algún mecanismo, pudiera regresar a la banda de conducción. Este retardo genera un proceso denominado fosforescencia.

Algunos defectos en la red cristalina son denominados como centros ópticamente activos. Los iones de tierras raras, así como los metales de transición, que son ejemplos de impurezas, que pueden ser introducidos en la red cristalina al momento del crecimiento, también los defectos propios de red (conocidos como centros de color), proporcionan una gran cantidad de propiedades ópticas. Ambos tipos de centros, introducen una serie de niveles de energía dentro de la banda prohibida (GAP) del material, dando como resultado, la aparición de transiciones ópticas.

1.2 Luminiscencia

El fenómeno de la luminiscencia es el proceso en el cual los electrones de una sustancia son excitados por cierta energía externa, y estos al retornar a su estado fundamental emiten radiación en este proceso ocurren pérdidas de energía debido a múltiples fenómenos, lo cual provoca que la radiación emitida sea de menor energía a la incidente. Las emisiones en el fenómeno de luminiscencia no solo incluyen a ondas electromagnéticas en la región visible (de 400 a 700 nm), sino también a ambos extremos de esta región, es decir, el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano.

De acuerdo al fenómeno que origina de la excitación del material, es posible clasificar el proceso luminiscente en varios tipos. [59]

- La **Bioluminiscencia**, es la emisión de luz por ciertos organismos vivos, la cual, es producida por reacciones bioquímicas. La bioluminiscencia en los animales es un proceso químico complejo en el que la proteína luciferina acompañada de la enzima luciferasa, la molécula energética ATP y el oxígeno genera la luz bioluminiscente. [52][58]

- En la **Cátodoluminiscencia** la fuente de excitación son electrones acelerados, generalmente a altas energías, y son las colisiones de estos con los átomos del material, lo que da origen a las transiciones electrónicas.
- La **Electroluminiscencia** es un proceso en el cual la emisión se da como respuesta a un campo eléctrico o bien a una corriente eléctrica que fluye a través del material.
- La **Fotoluminiscencia** emplea como fuente de excitación fotones con un rango de energía generalmente ubicado en el UV. La interacción de los fotones con los electrones del material, generan transiciones electrónicas que al des-excitar el material, se emitirá radiación luminiscente.
- En la **Termoluminiscencia** se emplea radiación térmica para calentar el material y que este emita luz debido a la recombinación de pares electrón-hueco que se encontraban confinados en trampas, y que fueron generaron en primera instancia algún otro proceso.

Existen otros fenómenos luminiscentes con diferentes fuentes de excitación, como se muestra en la Tabla 1.

Tipo de Fenómeno Luminiscente	Fuente de Excitación
Quimioluminiscencia	Energía de Reacciones Químicas
Magnetoluminiscencia	Campo Magnético
Sonoluminiscencia	Ultrasonido
Triboluminiscencia	Fricción

Tabla 1 Tipos de Luminiscencia según su Fuente de Excitación.

La emisión de la radiación después del proceso de excitación, se da en tiempos característicos, lo cual permite subdividir a los procesos luminiscentes en 2 grupos.

- En la **Fluorescencia** el tiempo entre la excitación y la emisión es de $<10^{-8}$ segundos. En los materiales, fluorescentes la emisión cesa tan pronto como se retira la fuente de excitación.

- En la **Fosforescencia** la emisión continua con un tiempo de $>10^{-8}$ segundos después de la excitación. Los materiales fosforescentes continúan emitiendo radiación luminiscente por un tiempo considerable después de retirar la fuente de excitación.

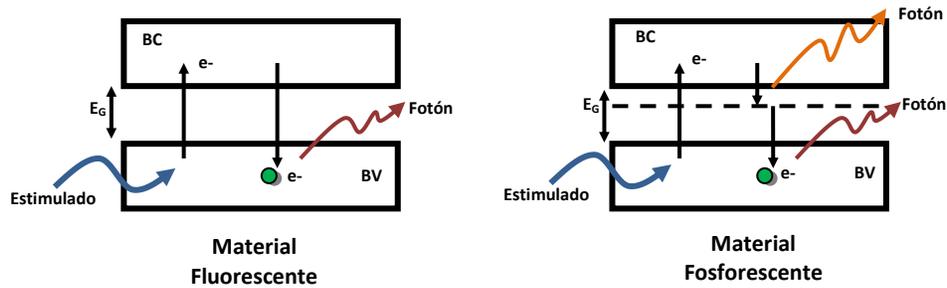


Figura 2 Representación esquemática de materiales Fluorescentes y Fosforescentes.

1.2.1 Absorción y Emisión de Radiación Electromagnética.

La emisión depende directamente de la estructura del material, en esencia, de la interacción atómica asociada con los centros luminiscentes y la red cristalina del material [45]. Dado que la energía de la emisión es menor que la energía de excitación, esto explica por qué el espectro de emisión es, aproximadamente, la imagen especular del espectro de absorción.

En el estudio de los procesos luminiscentes en el estado sólido un acercamiento es el análisis del comportamiento de un centro óptico dentro en un sistema iónico. El acercamiento se hace, considerando una estructura iónica con una coordinación octaédrica, en cuyo centro se encuentra un ión dopante **A**, rodeado por seis iones **B** ligados, los cuales se encuentran separados una distancia *r* del ión **A**, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.

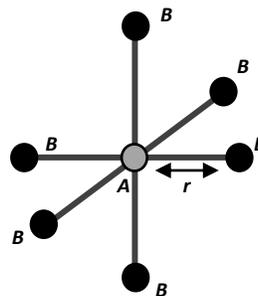


Figura 3 Centro Óptico.

Suponiendo que la estructura es una red cristalina rígida, y que la distancia entre los iones **A-B** se mantiene fija, de manera tal que esta corresponde al arreglo promedio de su posición en el tiempo; por tanto, los niveles energéticos del ion **A** se verán modificados por la influencia de los iones ligados **A**, a través del campo eléctrico producido en el sitio ocupado por **A**. En la red cristalina a este campo eléctrico estático se le denomina campo cristalino.

Bajo este planteamiento, se resuelve la ecuación de Schrödinger [Ec.(1)] para determinar los niveles energéticos E_i , y para así, poder conocer las bandas de absorción y emisión del centro óptico. La solución a la ecuación se obtiene empleando la teoría del campo cristalino, dado que este explica las transiciones de las tierras raras, y que son el objeto de estudio de este trabajo. Dejando de lado el método la teoría del orbital molecular.

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad \text{Ec.(1)}$$

Dado que en la teoría del campo cristalino los electrones de valencia pertenecen al ión dopante **A** y el efecto de la red se considera como un campo electrostático, producido por los iones que lo rodean. Por tanto se asume que los electrones de valencia están localizados en **A**, y que la carga generada por los iones **B** no penetra en la región ocupada por estos electrones de valencia. De forma tal que el Hamiltoniano **H** queda compuesto por el Hamiltoniano del campo cristalino (H_{CF}) y el Hamiltoniano del ion **A** (H_{FI}). Este último está determinado por las interacciones existentes entre el campo eléctrico que actúa en los electrones de valencia, debido al núcleo atómico y los electrones de capas más externas e internas H_O , las perturbaciones debido a las interacciones coulombianas entre los electrones más externos H_{ee} y las interacciones espín-órbita sobre estos electrones H_{SO} .

$$H = H_{CF} + H_{FI} = H_{CF} + [H_O + H_{ee} + H_{SO}] \quad \text{Ec.(2)}$$

La solución de la ecuación Schrödinger queda en función de la magnitud del término H_{CF} en relación a H_{FI} , lo que da origen a tres aproximaciones.

La primera es **Campo Cristalino Débil** [$H_{CF} < H_O, H_{ee}, H_{SO}$], donde, los niveles de energía del ión **A** se ven débilmente perturbados por el campo cristalino. Asiendo posible aplicar la teoría de

perturbaciones, mediante el empleo de las funciones de onda asociadas a \mathbf{A} , de esta forma H_{CF} resulta el Hamiltoniano de perturbación sobre los estados $^{2S+1}L_J$.

En la segunda denominada **Campo Cristalino Intermedio** [$H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$], este es más significativo que la interacción espín-orbita, pero, más débil que las interacciones de los electrones de valencia. Por lo cual el campo cristalino se considera como una perturbación de los estados $^{2S+1}L_J$.

La tercer aproximación es el **Campo Cristalino Fuerte** [$H_{CF} < H_{SO} < H_{ee}$], donde este corresponde a la interacción que predomina sobre el resto.

La aproximación del *campo cristalino débil* es la utilizada para describir los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras, debido a que sus electrones de valencia correspondientes a la capa 4f de estos iones, se encuentran protegidos por los electrones de los niveles $5s^2 5p^6$.

Otro aspecto importante a estudiar, es la densidad de probabilidad de absorción de radiación del material, para ello es necesario introducir la probabilidad de inducir una transición electrónica desde el estado inicial i (el cual no necesariamente será el basal) hasta un estado excitado f (P_{if}), con una relación entre las eigenfunciones ($\Psi_i \Psi_f$) de los estados y el Hamiltoniano de la radiación incidente y el sistema.

$$P_{if} \propto |\langle \Psi_i | H | \Psi_f \rangle|^2 \quad \text{Ec. (3)}$$

Analizando el sistema para una transición electrónica de naturaleza dipolo eléctrico, la probabilidad de absorción quedara directamente relacionada con el *momento dipolo eléctrico* \vec{p} y el *campo eléctrico* \vec{E} de la radiación incidente.

$$H = \vec{p} \cdot \vec{E} \quad \text{Ec. (4)}$$

$$|\vec{\mu}| = |\langle \Psi_i | \vec{p} \cdot \vec{E} | \Psi_f \rangle| \quad \text{Ec. (5)}$$

Posteriormente a que el sistema se encuentra excitado por la absorción de energía, este retornara a su estado base de forma espontanea, emitiendo radiación en el proceso, por lo cual la emisión queda

directamente relacionada con la probabilidad de absorción $|\vec{\mu}|^2$. Este proceso puede ser estudiado por teoría de perturbaciones, además, por un argumento termodinámico establecido por Einstein.

En los procesos de absorción-emisión tipo dipolar eléctrico, la densidad de probabilidad de emisión espontánea quedara dado por la Ec.(6).

$$A = \frac{n\omega_0^3}{3\pi\hbar^2 c_0 \epsilon_0} |\vec{\mu}|^2 \quad \text{Ec.(6)}$$

Donde ω_0 representa la frecuencia de transición.

1.2.2 Transiciones Electrónicas Permitidas y Reglas de Selección.

La complejidad que conlleva el estudio de las estructuras cristalinas debido a la que estas están conformadas por N átomos, y por lo tanto por un número superior de estados energéticos posibles. Para el caso cuyas estructuras cristalinas se asocia un átomo a cada punto de red tenemos que N es del orden de 10^{23} , y para aquellas estructuras cristalinas donde cada punto de red está conformado por varios átomos. Esto genera un solapamiento de las funciones de onda electrónicas, lo cual a su vez, produce que cada uno de los niveles energéticos se dividan en N niveles con energías ligeramente diferentes.

Un acercamiento para poder analizar a los sólidos es la teoría de bandas. En los materiales macroscópicos la gran cantidad de niveles energéticos crean una densidad de estados energéticos tal que se forman bandas continuas. Las bandas de energía, denominadas bandas permitidas, se encuentran separadas unas de otras por brechas, llamadas bandas prohibidas, que no albergan ningún estado energético posible. El ancho de estas bandas dependerá en primera instancia del material y en segunda instancia de la densidad de estados, que solo es significativo para los materiales de baja dimensionalidad y muy en particular con los semiconductores [4]. Las bandas se designan por las letras s , p , d , etcétera de acuerdo al valor del momento angular orbital del nivel energético al cual están asociadas.

En un cristal compuesto por N átomos, y de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, cada una de las bandas podrá tener un máximo de $2(2l+1)N$ electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $2l+1$ orientaciones del momento angular orbital.

La teoría de bandas energéticas clasifica los materiales en función del GAP, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4 en metales, semiconductores y aislantes.

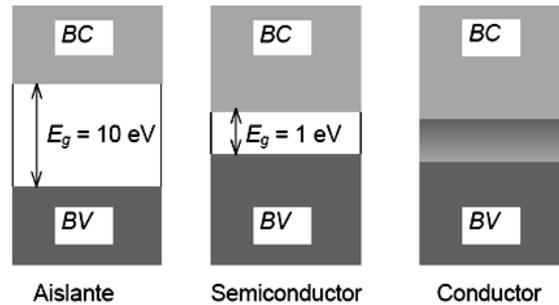


Figura 4 Clasificación de los materiales de acuerdo a la teoría de bandas.

Dado que en los metales existe un solapamiento de las bandas de valencia y conducción, en estos materiales no se existe el fenómeno de luminiscencia. Por otra parte en los semiconductores y aislantes la luminiscencia ocurre cuando radiación incidente excita electrones del nivel de Fermi para pasar a través del GAP y llegar finalmente a la banda de conducción. Al decaer los electrones excitados a la banda de valencia se emitirá un fotón. Si la longitud de onda de estos fotones está dentro del espectro visible, aparecerá la luminiscencia.

Estas transiciones, las cuales son inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando el estado inicial i y final f tienen paridad opuesta, pero son prohibidas cuando los estados tienen la misma paridad, la cual está dada por $(-1)^l$, donde l es el número cuántico orbital.

No obstante, en algunos cristales se pueden observarse bandas de emisión o absorción, aún cuando estas transiciones estén prohibidas por un proceso dipolar eléctrico. En este caso, se trata de transiciones dipolares magnéticas, las cuales ocurren por la interacción del centro óptico con el campo magnético de la radiación incidente.

Las transiciones dipolares magnéticas son considerablemente más débiles que las transiciones dipolares eléctricas. Sin embargo, estas permiten transiciones que quedan prohibidas por un proceso dipolar eléctrico. Dado que el momento dipolar magnético es una función con paridad par, lo que

permite las transiciones dipolares magnéticas entre dos estados con la misma paridad, y las prohíbe entre estados con paridad diferente.

Aunado a esto existen un conjunto de reglas de selección que deben cumplir las transiciones electrónicas para que estas se lleven a cabo.

La primera de ellas es la *regla de selección de espín* $\Delta S=0$. Bajo esta regla las transiciones pueden ocurrir desde un estado singlete a singlete, o triplete a triplete, pero un cambio en la multiplicidad de espín queda prohibido. En principio, una transición prohibida por esta regla, es posible, si existe un acoplamiento espín-órbita.

La segunda es la *regla de selección de Laporte*, que indica que debe existir un cambio de paridad $\Delta l=\pm 1$. Por tanto las transiciones permitidas son $s \rightarrow p, p \rightarrow d, d \rightarrow f$.

En el caso de las transiciones intraconfiguracionales $4f^n (f \rightarrow f)$ de presentes en las tierras raras, están prohibidas por las reglas de selección. Sin embargo, la mayoría de estas transiciones son parcialmente permitidas por la combinación de estos orbitales $4f$ con algunos orbitales de diferente paridad ($5d$), esto es posible debido a las componentes asimétricas del campo cristalino presentes cuando un ión de tierra rara ocupa un sitio cristalográfico sin simetría de inversión, distorsiona su nube electrónica, a tal grado que permite dicha combinación. [19]

Las transiciones interconfiguracional $4f \rightarrow 5d$ son permitidas, tal como se describen en la Tabla 2. Estas pueden ser transiciones de transferencia de carga $4f^n \rightarrow 4f^{n+1} L^{-1}$ (donde L en el ligando), o bien transiciones $4f n \rightarrow 4f n-15d$.

	Transiciones de transferencia de carga	Transiciones $4f \rightarrow 5d$
Proceso	Reducción	Oxidación
Iones de tierras raras	Ce ⁴⁺ , Pr ⁴⁺ , Tb ⁴⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Yb ³⁺ (en el ultravioleta), Nd ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺	Sm ²⁺ (en el visible), Eu ²⁺ , Yb ²⁺ (en el ultravioleta), Ce ³⁺ , Pr ³⁺ , Tb ³⁺ (en el ultravioleta)

Tabla 2 Clasificación de las transiciones intraconfiguracionales.

1.3 Diagrama de Coordenada Configuracional.

Los centros luminiscentes situados dentro de una red cristalina, no se encuentran estáticos, si no que son parte de un sistema que se encuentra en oscilado en torno a su posición de equilibrio, debido a múltiples factores.

Para el caso de los enlaces iónicos, la posición de equilibrio está dada por la interacción de las fuerzas atractivas (debido a la diferencia de cargas de los iones) y las fuerzas repulsivas (debido a la repulsión de las nubes electrónicas de cada ion). La sumatoria de estas fuerzas da como resultado una curva característica que relaciona la energía de interacción con la distancia entre las partículas, dado como resultado una distancia de máximo acercamiento r_v y una distancia de equilibrio r_0 , en torno a la cual se mantendrán vibrando los iones.

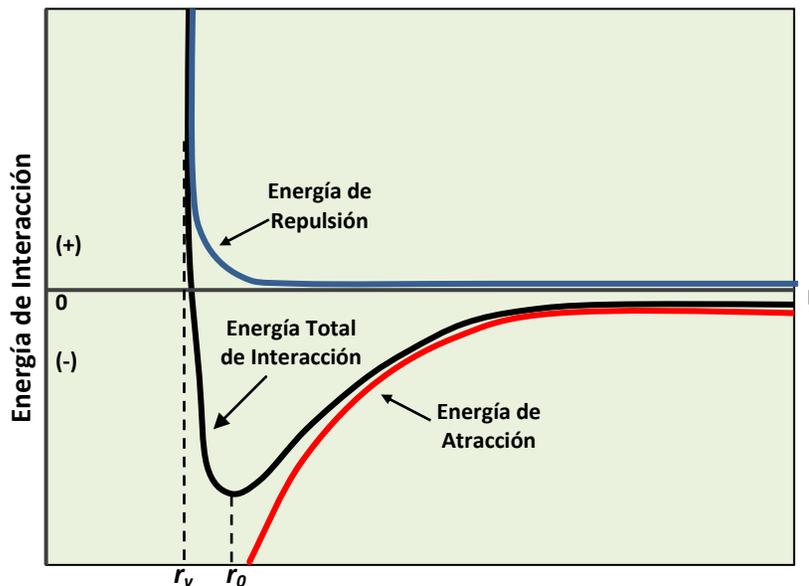


Figura 5 Distancia r entre dos iones.

Un acercamiento para el estudio de la oscilación de los iones en torno a su punto de equilibrio es considerar un sistema masa-resorte, con lo cual es posible emplear la ley de Hooke, de forma que la energía es una función cuadrática del desplazamiento, dando como resultado una forma parabólica al graficarla, tal como la parte cercana a la grafica de la interacción de las fuerzas involucradas en torno a la posición de equilibrio.

En 1936 Von Hippel propuso un modelo que permite describir cualitativamente los espectros de absorción y emisión del proceso luminiscente mediante un diagrama en el cual se representan las curvas de energía potencial para el estado base y excitado del centro luminiscente en función de la distancia entre los centros luminiscentes el cual se denomina modelo de Coordenada Configuracional (CC), el cual describe los modos de vibración del centro luminiscente involucrado.

Este modelo se basa en dos aproximaciones, la primera de ellas, llamada aproximación adiabática (o aproximación Born-Oppenheimer), considera que el ion se mueve muy lentamente en comparación con los electrones de valencia (10^3 veces más rápidos), con lo que las transiciones electrónicas tiene lugar cuando el núcleo tiene una posición prácticamente fija, de forma tal que el electrón se mueve sin percibir ningún cambio en la posición del núcleo. Esto se asume debido a que el núcleo atómico es mucho más pesado que los electrones, y por lo que este se moverá en una escala de tiempo mucho menor. [31]

La segunda aproximación toma en cuenta un solo modo vibracional, con lo cual se simplifica significativamente el problema.

El modelo de CC consiste en considerar que el ion **A** se encuentra acoplado a la red vibracional, con lo que los iones que lo rodean vibraran alrededor de este, distorsionando los estados electrónicos del ion **A**, ahora bien, si consideramos que este se encuentra en reposo, y que los iones circundantes se mueven en fase, es decir que se acercan y alejan al mismo tiempo, esto dará como resultado un sistema simétrico, como se muestra en la Figura 6.

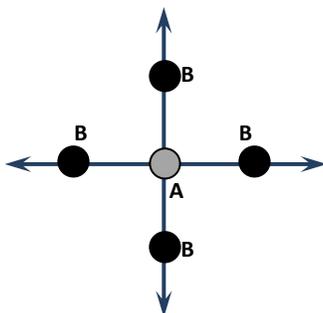


Figura 6 Sistema vibracional simétrico.

La representación grafica del diagrama de coordenada configuracional para este modo vibracional, se reduce a una gráfica de la energía E , contra la distancia de entre los iones r , debido a que este es el parámetro se modifica durante las vibraciones.

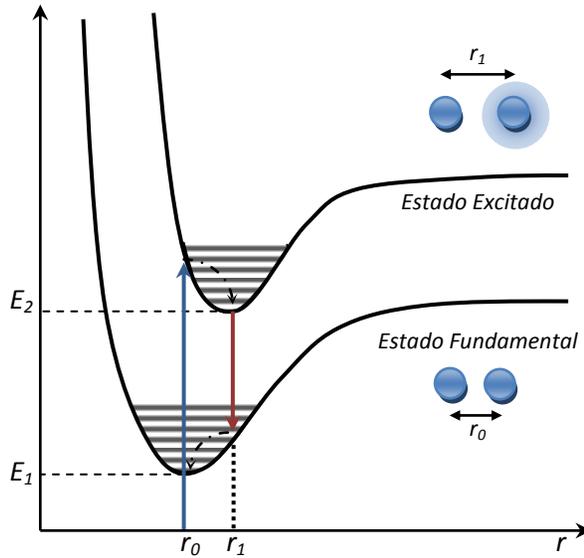


Figura 7 Diagrama de Coordenada Configuracional.

Dado que El diagrama se basa en las curvas de de las interacciones entre fuerzas atractivas y repulsivas, de igual manera la parte baja de estas, es decir, en torno a la posición de equilibrio, representa una parábola y el acercamiento se puede hacer mediante la ley de Hooke, con lo que la fuerza y la energía potencial quedaran dada por Ec.(7) Ec.(8).

$$F = -k(r_1 - r_0) \tag{ Ec.(7) }$$

$$E = -\frac{1}{2}k(r_1 - r_0)^2 \tag{ Ec.(8) }$$

Puesto que este sistema representa un problema en la microescala, no es posible resolverlo utilizando únicamente la mecánica clásica, si no que se requiere un enfoque desde la mecánica cuántica, por ello se resuelve la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico simple. La solución nos da los niveles de energía permitidos.

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \tag{ Ec.(9) }$$

Por tanto, la mecánica cuántica nos indica los niveles de energía permitidos dentro de la parábola, descrita por la mecánica clásica.

El proceso de luminiscencia interpretado por el modelo de la coordenada configuracional, es el siguiente. La transición $A \rightarrow B$ (absorción de energía) es vertical debido a que esta se lleva a cabo en un tiempo menor que el necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red (lo que es conocido como principio de Franck-Condon). Posteriormente el sistema presentara una relajación de B a C hacia la posición de equilibrio del estado excitado cediendo en el proceso el exceso de energía en forma vibracional a la red. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio en el estado excitado, este regresa a su estado fundamental por medio de una transición $C \rightarrow D$ vertical en la cual se emite un fotón. Finalmente el centro se relaja hacia la posición de equilibrio del estado fundamental cediendo nuevamente el exceso de energía en forma fonónicas.

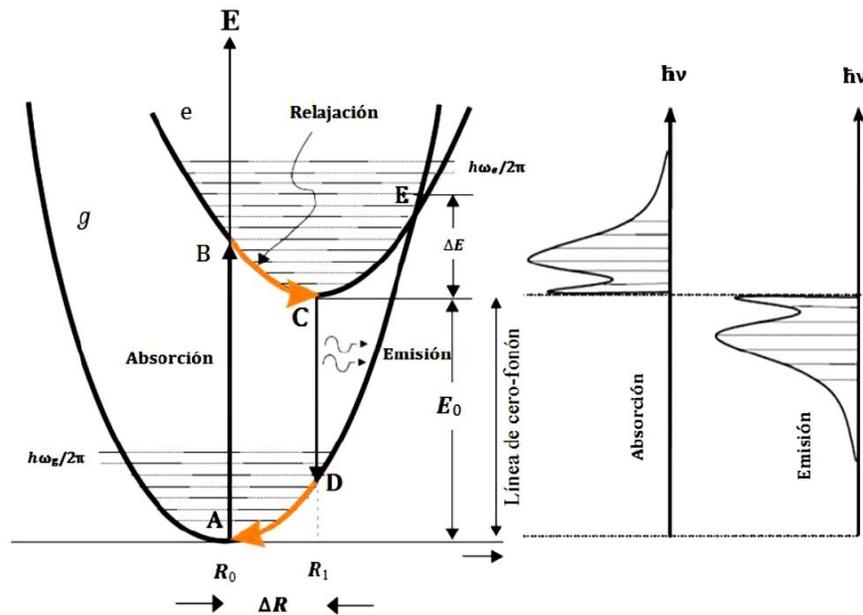


Figura 8 Proceso de luminiscencia analizado con el modelo de Coordenada Configuracional.

El diagrama coordenada configuracional nos explica porque existe una diferencia de energía, y por tanto de longitud de onda λ entre la radiación absorbida y la radiación emitida, debido a perdidas por relajación que se transforman en vibraciones fonónicas. La diferencia de energía se conoce como *corrimiento de Stokes* y puede proporcionar información sobre la interacción entre el ión activador y los iones vecinos.

Las transiciones del nivel vibracional más bajo del estado fundamental al nivel vibracional más bajo del estado excitado se conoce como línea de cero-fonón, las líneas de absorción y emisión ocurren a la misma frecuencia.

En el espectro de absorción habrá una banda correspondiente a las transiciones eléctricas cuyas energías son más altas que la línea de cero-fonón. En los espectros de emisión habrá una banda correspondiente a las transiciones de más baja energía que dicha línea. Los picos aparecen lejos de la línea cero-fonón debido a las diferencias r_0 y r_1 .

En el caso de la curva a el estado vibracionales fundamenta se crucen con la correspondiente al estado vibracional excitado, debido a un desplazamiento pronunciado en r , lo cual dará como resultado que no exista emisión, disipando toda la energía absorbida en vibraciones de la red.

1.4 Sistemas Luminiscentes.

Los materiales sólidos luminiscentes (también denominados como fósforos) se componen generalmente de una matriz inerte, la cual puede ser un óxido aislante o semiconductor, además de una pequeña cantidad de impureza, llamada activador [53], estas impurezas suelen ser iones de metales de transición o iones de tierras raras (lantánidos).

Dichos materiales son elegidos debido a su eficiencia para transformar la radiación ultravioleta en radiación dentro del rango visible, además de tener una aceptable estabilidad química y térmica [22]. En ocasiones el material luminiscente es impurificado con un segundo tipo material que actúa como sensibilizador. Esta impureza se encarga de absorber la radiación incidente y transfiere esta energía absorbida al activador.

Existen otro tipo de impurezas presentes en la red cristalina que pueden impedir el proceso luminiscente de los activadores, a estas impurezas se le denomina inhibidores. El *efecto Poison* explica la inhibición de la luminiscencia debido a la de estas impurezas. La es energía transferida desde un sensibilizador o un activador a un sitio de Poison, desde el cual la energía es transferida a la red cristalina en forma de energía vibracional.

Las propiedades físicas de los materiales, tales como la relación superficie-volumen, la pureza de fases, la cristalinidad y la distribución del activador en la matriz, determinaran en gran medida las características luminiscentes.

Los iones activadores también pueden ser acoplados a sistemas ligando-receptor, en la cual el ligando actúa como una antena receptora de la radiación incidente, la cual es transferida al activador por vibraciones fonónicas, finalmente el exceso de energía es emitida por el activador. [7] [14]

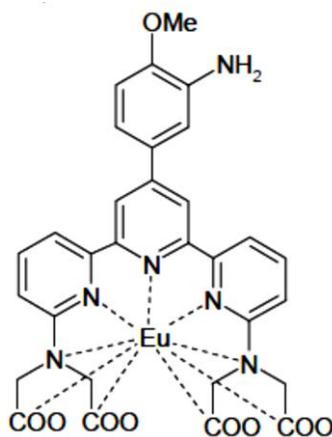


Figura 9 La terpyridina absorbe la radiación y transfiere la energía al Eu(III), el cual está quelado por el nitrógeno y los grupos carboxilo. [14]

El fenómeno luminiscente dentro de una red huésped, es generado por los activadores o bien puede ser debido a un centro de color.

1.4.1 Centros Luminiscentes.

Las pequeñas impurezas incorporadas a una matriz huésped y que se les llama activadores, actúan como centros luminiscentes. Estos al ser excitados, experimentarán un proceso de luminiscencia, el cual consiste en excitar a los electrones de las impurezas, seguida de la emisión de un fotón, cuando los electrones regresan a su estado fundamental Figura 10a. El proceso también se presentará cuando la absorción ocurre en un sensibilizador y la emisión ocurre después de la transferencia de energía al activador Figura 10b. Por último el sensibilizador puede ser la misma matriz, y esta transferirle la energía al activador Figura 10c.

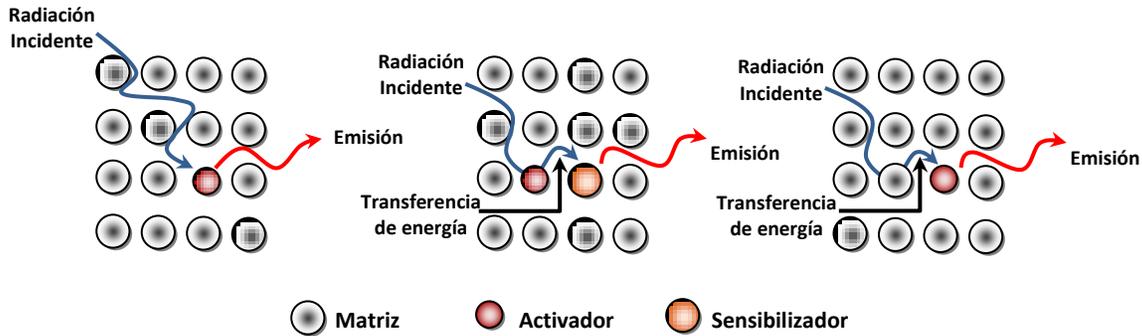


Figura 10 Proceso luminiscente en una matriz huésped.

1.4.2 Centros de Color.

Los centros de color se forman debido a defectos puntuales intrínsecos dentro de la red cristalina, tales como vacancias e intersticios ópticamente activos, estos defectos pueden originarse debido a la presencia de impurezas propias de la red cristalina o por introducción intencional de estas. Los defectos generan diversos mecanismos en el material, suelen absorber la radiación en la región del visible, brindando color al cristal que en principio es transparente, por lo que son llamados centros de color. [5]

Algunos de los mecanismos que crean centros de color son: 1) Introducción de impurezas químicas, 2) Introducción en exceso de iones metálicos, 3) Radiación: Rayos X, Rayos γ , bombardeo de electrones y neutrones, 4) Electrólisis. [18]

En la Tabla 3 se muestra la clasificación de los centros de color más comunes.

Tipo	Descripción
Centro F	Consiste en el atrapamiento de un electrón que ha quedado ligado a una vacante de ión negativo.
Centro V	Consiste en el atrapamiento de un electrón que ha quedado ligado a una trampa de huecos.
Centro Vk	Se obtiene cuando un hueco positivo es auto-atrapado en un par de iones negativos.
Centro V3	Consiste en una molécula de halógeno neutra que ocupa el sitio de un ión de halógeno.
Centro R	Tres vacancias de ión negativo que atrapan tres electrones, también es llamado centro F3.

Tabla 3 Clasificación de los centros de color. [18]

El color generado por los defectos en la red cristalina, se debe a que estos crean niveles energéticos dentro del GAP, creando así nuevas bandas ópticas, desde estos niveles los cuales se lleva a cabo la recombinación del par electrón-hueco, a una energía distinta a la propia de la red cristalina.

1.4.3 Iones de Tierras Raras (serie de Lantánidos).

Las tierras raras están constituidas por un grupo de 17 elementos de la tabla periódica (escandio, itrio y la serie de lantánidos). La serie de los metales lantánidos está formada en el bloque f por 14 elementos (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) considerados conjuntamente con los actínidos como metales de transición interna.

Las tierras raras tienen propiedades que se encuentran estrechamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas $[\text{Xe}]4f^n$, indicadas en la Tabla 8, que son orbitales con gran poder de penetración que se encuentran apantallados por los orbitales más externos $5s^2$ y $5p^6$, y por consecuencia presentan el efecto del campo del cristal sumamente bajo, resultado de la interacción con los iones circundantes [43], que justifica las propiedades ópticas y magnéticas características que presentan estos elementos, así como los compuestos de los que forman parte. Los átomos de los lantánidos pueden ser ionizados removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $6s^2$. En la segunda etapa de ionización es removido el último electrón de la capa $6s^2$ y en su forma trivalente uno de los electrones de la capa $4f$ es adicionalmente removido [27].

Los iones TR^{3+} presentan transiciones ópticas relativamente eficientes dentro del nivel $4f$, el cual es insensible a la influencia de los alrededores debido al efecto de apantallamiento. La mayoría de los TR^{3+} producen luminiscencia eficiente con espectros compuestos por líneas asociadas con la transición $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}$ en la región visible a infrarroja.

1.4.3.1 Diagrama de Dieke.

Una aproximación para predecir y determinar las transiciones $^{(2S+1)}L_J \rightarrow ^{(2S'+1)}L'_J$ presentes en los espectros de emisión de los iones de tierras raras (TR^{3+}) embebidos en una matriz huésped, es mediante utilizando el diagrama de Dieke. Este fue obtenido por Dieke y sus colaboradores en 1968, a partir de medir sistemáticamente los espectros luminiscentes de los iones (TR^{3+}) dentro de una matriz de LaCl_3 . Este diagrama muestra la energía de los estados para los iones en $^{(2S+1)}L_J$. **[Ver Anexo 2]**

El ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino, mientras que el centro de gravedad de cada multiplete, da una aproximación de la localización del nivel energético de su ión libre correspondiente.

Resulta importante señalar que la energía de desdoblamiento y el centro de gravedad de los niveles de energía para los iones pueden variar ligeramente cuando el ión es incorporado a sistemas cristalinos diferentes al empleado por Dieke ($LaCl_3$). Por tanto el número máximo de desdoblamientos (conocido como degeneración) para cada multiplete $^{(2S+1)}L_J$ es $(2J + 1)$ para cada múltiplos enteros de J , o $(J + \frac{1}{2})$ para múltiplos no enteros de J .

1.4.3.2 Eu^{3+}

El Eu^{3+} , es un elemento de la serie de Lantánidos, con una configuración electrónica $[Xe] 4f^6 (^7F_0)$, este ion tiene una emisión luminiscente roja, debido a transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (para $J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Puesto que el nivel 5D_0 no presenta desdoblamiento debido a la influencia del campo cristalino en $J = 0$, el desdoblamiento de la transición de emisión, lleva al desdoblamiento del campo cristalino de los niveles 7F_J .

Si el ión de las tierras raras ocupa una posición en la red cristalina con simetría de inversión, las transiciones ópticas entre los niveles de la configuración $4f^n$, estarán estrictamente prohibidas como transiciones dipolares eléctricas. Sin embargo, estas pueden llevarse a cabo como transiciones dipolares magnéticas.

Por otra parte, si no existe simetría de inversión en el sitio ocupado por el ión, los componentes impares del campo cristalino podrían mezclarse con los estados de paridad opuesta dentro de los niveles de la configuración $4f^n$. De esta manera, las transiciones dipolares eléctricas no están estrictamente prohibidas, por ello aparecen en el espectro como débiles líneas, a estas se les llama transiciones dipolares eléctricas forzadas.

El espectro de emisión del ion Eu^{3+} , presenta cinco principales líneas espectrales, cada correspondiente a una transición específica, la Tabla 4 se muestran dichas transiciones.

Transición	λ (nm)	Intensidad
${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_0$	587	19
${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_1$	600	5
${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_2$	613	100
${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_3$	648	40
${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_4$	695	30

Tabla 4 Transiciones para Eu^{3+} .

1.4.3.3 Concentración Quenching.

La intensidad en la emisión en los materiales impurificados va de la mano con la concentración de dichas impurezas, con una relación directa que indica que a mayor concentración del impurificante, en sistema tendrá una emisión más intensa. Esto ocurre así hasta un cierto punto de concentración, a partir del cual la intensidad disminuye a una mayor concentración, a este fenómeno se le denomina *concentración quenching*. De forma generalizada, este fenómeno se debe a la transferencia de energía de los centros luminiscentes. Existen 2 aproximaciones que explican la concentración quenching.

Las denominadas *trampas quenching*, es la primera de ellas. Esta se debe a una transferencia de energía de excitación entre un considerable número los centros antes de que estos emitan. Estos centros posteriormente se relajaran por vibraciones fononicas o bien por emisión de radiación infrarroja.

La segunda aproximación dice que la concentración de quenching puede alcanzarse sin la migración de la energía de excitación entre los centros luminiscentes. Esto se debe a que la energía de excitación se pierde desde el estado emisor por medio de un proceso de relajación, en el cual ocurre una transferencia de energía resonante entre dos centros adyacentes idénticos debido a la estructura particular de los niveles de energía de estos centros.

1.4.4 Iones de Metales de Transición.

Los metales de transición son utilizados como impurificantes en los materiales luminiscentes comerciales y en láseres de estado sólido. Estos tienden a perder los electrones de la capa exterior $4s$, y en algunos casos pierden o ganan electrones de la capa $3d$, con lo que forman diferentes tipos de cationes estables. De forma tal que los iones de metales de transición tienen una configuración

electrónica [Ar] $3d^n$, dado que tienen su nivel d parcialmente lleno, debido a que n tomara valores $0 < n < 10$. Las transiciones ópticas se deben justamente a los electrones de la capa $3d^n$.

1.7 Propiedades del Oxido de Hafnio.

En la naturaleza el Hafnio (*Hf*) se encuentra en 190 ppm de la corteza terrestre, junto con el Zirconio, y dado que son químicamente muy similares resulta muy difícil su separación.

Los óxidos de Hf(IV) se obtienen por combinación directa de los elementos o por calentamiento, del $HfCl_4$ con H_2O seguido de deshidratación. Estos óxidos son de color blancos, y son isoestructurales adoptando estructuras extendidas en las cuales los centros de *Hf* tienen coordinación 7.

El HfO_2 es nombrado como *dióxido de hafnio*, *óxido de hafnio (IV)* o *hafnia*, es un compuesto inorgánico absolutamente inerte. Este posee un índice de refracción relativamente alto de 1.98, junto con una buena estabilidad térmica (su temperatura de fusión es de 2774°C), química (sólo reacciona con ácidos y bases fuertes) y mecánica. Además de poseer una baja citotoxicidad, abriendo la posibilidad de su uso en sistemas de bio-conjugación. [21]

Son estas propiedades que lo hacen candidato a múltiples usos como: aislantes eléctricos en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, por su alta constante dieléctrica y amplia brecha energética ($E_g = 5.68$ eV), por su alta constante dieléctrica (≈ 25) en microelectrónica ha sido considerado como material alternativo al óxido de silicio en dispositivos MOS (Metal-Óxido-semiconductor) de la siguiente generación [34],[12], en procesos de fotocatalisis [53] por su dureza (6.5 escala de Mohs) y estabilidad térmica, empleado como centellador [10][55][15], sensor de gases [1][48], como capa óptica antirreflejante por su alta transmisión óptica (80-98%) en la región del visible e infrarrojo cercano a diferentes ángulos de incidencia [25][51].

En la última década se han resultado de gran interés el estudio de las propiedades ópticas del HfO_2 , tales como su alto índice de refracción (~ 2), sus bajas pérdidas ópticas y de dispersión [30], transparencia extendida sobre un amplio rango espectral (desde el ultravioleta al infrarrojo medio). [35]

Además de analizarlo, con el objetivo de emplearlo como matriz (host lattice) de iones de tierras raras y elementos de transición para producir materiales luminiscentes. [11][49][32][41]

El HfO_2 puede cristalizar en tres distintas fases (monoclónica, cúbica y tetragonal), según la temperatura a que sea tratado. La fase monoclónica se obtiene a bajas temperaturas, la temperatura de transformación de la fase monoclónica a la fase tetragonal es alrededor de 1720°C , mientras que a fase cúbica se presenta a temperaturas cercanas al punto de fusión del HfO_2 alrededor de 2700°C . [35]

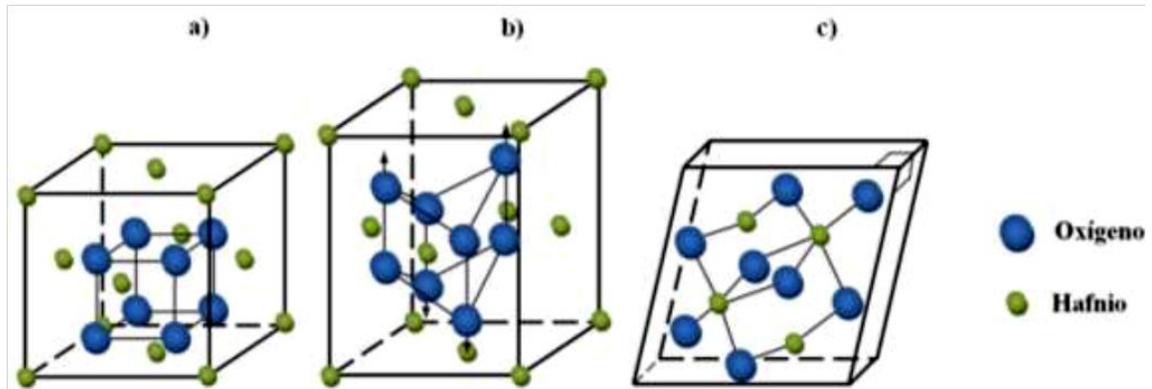


Figura 11 Estructuras en las cuales cristaliza el HfO_2 . a) Cúbica, b) Tetragonal, c) Monoclónica.

Capítulo II. Técnicas de Síntesis y Caracterización.

El análisis, síntesis y caracterización de los nanomateriales ha resultado de gran importancia en el último medio siglo desde que Richard Feynman hiciera mención en su célebre discurso titulado *“There's Plenty of Room at the Bottom”* en 1959, la posibilidad de manipular la materia átomo por átomo, con el fin de obtener nuevos materiales, pues las propiedades físicas cambian en la nanoescala. Para ello han sido el desarrollo de diversas técnicas para el estudio y síntesis de nanomateriales.

2.1 Síntesis Hidrotermal

Existen diversos métodos de síntesis de nanopartículas como lo son: la síntesis coloidal, síntesis por micro-emulsión, síntesis Sonoquímico, síntesis micelar y la síntesis hidrotermal. Es esta última, la síntesis por vía hidrotermal la que ha tenido un gran interés, debido a que tiene un bajo costo, a ser fácilmente escalable a nivel industrial y al recrear las condiciones existentes en la corteza terrestre en las que crecen los cristales minerales en el laboratorio; y que debe su nombre a una razón puramente geológica.

Con el nombre más general de solvotermal se agrupan una serie de técnicas que emplean un líquido, en un recipiente cerrado, y que es calentado por encima del punto de ebullición del solvente, lo que genera una presión superior a la atmosférica (generalmente mas por encima de 100°C y 1 atm); el solvente más comúnmente usado es el agua de esto debe el nombre de hidrotermal. En las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la síntesis hidrotermal, muchas de las propiedades de los solventes se ven modificadas.

Por tanto un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado “punto crítico” del disolvente (374.1 °C, 218.3 atm para el agua), ya que, por encima de dicho punto tan especial del diagrama de fases, el comportamiento del disolvente será muy distinto (será un fluido “supercrítico”, distinto tanto del vapor como del líquido) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. En general puede decirse que la síntesis solvotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas, mientras que en condiciones supercríticas, el gran aumento de la presión producirá estructuras mucho más compactas.[60]

La presión existente en condiciones de trabajo hidrotermales, es una propiedad que podemos predecir en el empleo de agua como solvente, la cual está determinada por el grado de llenado del recipiente de reacción, aumentando a medida que lo hace el llenado del recipiente. [24]

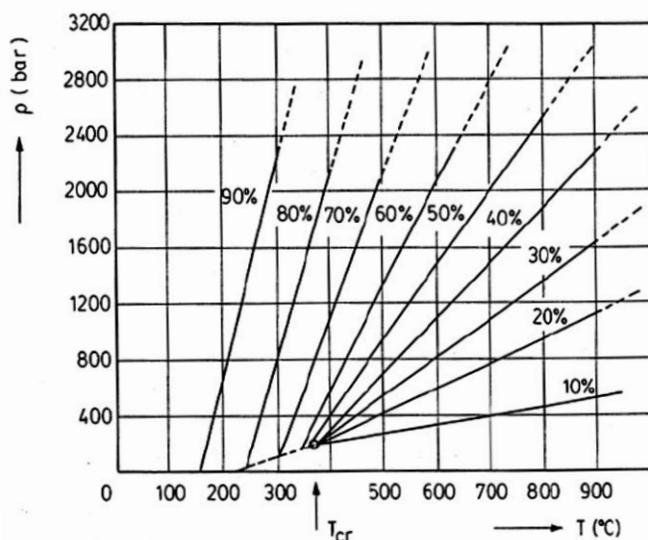


Figura 12 Variación de la Presión como función de la temperatura y llenado del recipiente.

Los recipientes de reacción para la síntesis hidrotermal, también llamados en algunos casos autoclaves, son otro factor importante a considerar. Las autoclaves sirven para proteger los recintos de reacción de las extremas condiciones de presión y temperatura implicadas en los procesos hidrotermales. Con cierta frecuencia las autoclaves también asumen el papel de recintos de reacción. Una autoclave “ideal” para síntesis hidrotermal ha de cumplir las siguientes características:

- Ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes.
- Fácil de montar y desmontar
- Tener suficiente longitud para obtener un deseado gradiente de temperatura.
- Ausencia de fugas con ilimitada capacidad para alcanzar la temperatura y presión requeridas.

Siendo los autoclaves de acero inoxidable con un recipiente interno de politetrafluoroetileno (teflón), las más comúnmente empleadas en laboratorio, ya que cumplen con casi a la perfección con los requisitos deseados.



Figura 13 Autoclave de Acero Inoxidable [61]

En las dos últimas décadas los métodos desarrollados para la síntesis hidrotermal han estado centrados en el crecimiento cristalino, y en un segundo plano se han desarrollado métodos preparativos, que podemos agrupar en tres métodos:

- En el **Métodos Reducción de Temperatura** la cristalización tiene lugar sin un gradiente de temperatura entre el crecimiento y zonas de disolución. La súper-saturación se logra una reducción gradual en la temperatura de la solución en la autoclave.
- El **Método de Gradiente de Temperatura** es el habitualmente empleado para el crecimiento cristalino. En este método los productos de reacción son transportados desde una región de gran solubilidad a otra de menor; usualmente desde la región caliente a la fría.
- Los **Métodos Isotermos** que incluyen aquéllos en los que no son introducidos un gradiente de temperatura.

Recientemente se ha estudiado la asistencia de ultrasonido en el tratamiento hidrotermal debido a que se ha demostrado que es una técnica útil para generar nuevos materiales con propiedades inusuales. [57]

Por otra parte se ha demostrado en trabajos recientes que la asistencia con ultrasonido en el tratamiento hidrotermal favorece la formación de nanocristales. [39]

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, es una técnica no destructiva empleada para el análisis estructural en materiales cristalinos, que consiste en hacer incidir un haz de rayos X (con una longitud de onda de entre 0.5\AA a 2.5\AA) sobre el material a estudiar. Los Rayos X, son fotones de alta energía, ubicados dentro del espectro electromagnético entre 0.01\AA y 10\AA . [8]

Los rayos X son generados a partir de hacer colisionar un haz de electrones acelerados a altas energías con un blanco metálico, lo que origina transiciones electrónicas en las capas internas, produciendo fotones con valores discretos de energía propias para cada tipo de átomo, conocidos como rayos X característicos; también son generados fotones por la desaceleración de los electrones del haz incidente al interactuar con el material, dando origen a un espectro continuo cuya energía dependerá de la desaceleración que tengan los electrones hasta un máximo equivalente a la energía cinética de los electrones (keV), estos rayos X son conocidos como los rayos X por frenado.

Los componentes principales del Difractómetro de Rayos X se muestran en la figura 3. Estos son: el tubo de rayos X (T), el porta muestra (M) y el detector D, todo montado sobre un goniómetro. La relación existente entre el haz incidente y el detector que registrara los rayos X difractados es de un ángulo 2θ , el cual está relacionado con la interacción constructiva de los haces dispersados, como puede observarse en la figura.

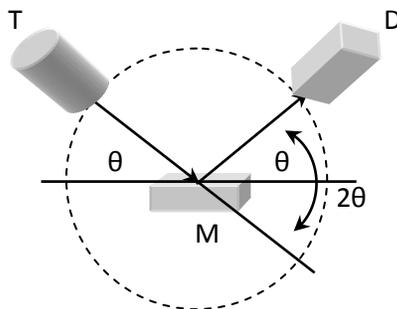


Figura 14 Componentes principales de un difractómetro de rayos X

La difracción de rayos X la podemos explicar como la suma de dos fenómenos, la dispersión y las interacciones constructivas y destructivas de los rayos X, donde la estructura cristalina del material actúa como una rejilla de difracción, ya que la distancia entre los centros de dispersión, es decir los planos cristalinos, son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente.

La ley de Bragg [Ec.(1)], relaciona la longitud de onda (λ) de los rayos X incidentes, con el ángulo de difracción y la distancia interplanar.

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$$

Ec.(10)

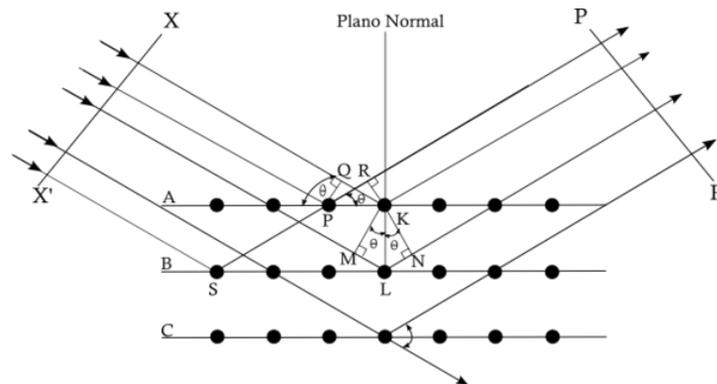


Figura 15 Esquema de Difracción de Rayos X. Ley de Bragg

En la Figura 15 se observa esquemáticamente el fenómeno de la difracción de los rayos X como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos en las posiciones K y L. Esto es posible solo si la diferencia en camino óptico M-L-N es un múltiplo entero de la longitud de onda incidente.

Analizando la Ley de Bragg es posible encontrar la relación existente entre los índices de Miller (familias de planos) de los cuales depende la distancia interplanar (d) y el ángulo θ al cual difractan dichos planos. Cabe mencionar que no todas las familias de planos cristalinos difractaran ya que la difracción también se ve afectada por dos factores que son propios de cada material, uno es el *Factor de Estructura*, el cual dependerá de la aportación a la dispersión por cada átomo de celda unitaria, y el otro es el *Factor de Dispersión Atómica*, el cual es una propiedad que determina la dispersión propia de cada átomo y que depende de la distribución electrónica, el ángulo y la longitud de onda de la radiación dispersada. Siempre que se cumpla la Ley de Bragg se dará la interacción constructiva.

En el análisis estructural de los materiales, podemos distinguir tres metodologías que utilizan la difracción de rayos X. Estos métodos difieren por las condiciones de sus variables λ y θ , y son los siguientes:

- **El método de polvos**, en el cual la longitud de onda λ de los rayos X se mantiene constante y se varía el ángulo θ . Este método es empleado para polvos donde los cristales quedan acomodados de forma aleatoria, y serán solo los cristales orientados en la condición de difracción los que tendrán el aporte al patrón de difracción.
- **El método del cristal rotante**, en el que la de onda λ de los rayos X se mantiene constante y se varía el ángulo θ sobre un eje fijo que es el mismo del cilindro que envuelve al cristal. Este método se usa para el análisis de monocristales.
- **El método de Laue**, En el cual se hace incidir un espectro continuo de rayos X a un ángulo θ fijo, de forma tal que para cada longitud de onda λ existirá un ángulo θ' en el cual difractara.

La información obtenida del experimento de difracción es presentada en forma de un patrón de difracción, en el cual se grafica intensidad (numero de cuentas) contra un ángulo 2θ . La posición de los máximos de difracción (picos) está relacionado con los planos cristalinos (hkl) en los cuales se cumple la ley de Bragg, la intensidad de los picos está relacionado con el *Factor de Estructura* y el *Factor de Dispersión Atómica*, mientras que el ancho de los picos se relaciona con el tamaño del cristal. Es mediante la ecuación de Scherrer [Ec.(11)], que es posible estimar el tamaño de cristal del material analizado.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad \text{Ec.(11)}$$

Debido a que la longitud de onda λ de los rayos X es constante, existe una dependencia inversamente proporcional del ancho medio del pico de difracción (B) y la posición angular θ de este. En la Figura 16 se observa el efecto del tamaño de cristal en el ancho el pico de patrón de difracción, a menor tamaño de cristal el ancho del pico será más ancho y a mayor tamaño de cristal el pico será más estrecho, hasta convertirse en una delta.

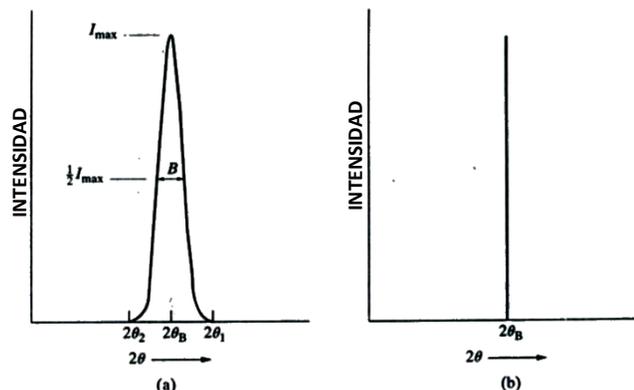


Figura 16 Efecto del tamaño de cristal en el Patrón de Difracción.

2.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Dentro del análisis de materiales, las técnicas de microscopia electrónica son altamente utilizadas dado que resulta imposible observar los nanomateriales mediante el empleo de un microscopio óptico, esto debido a que la resolución de todo microscopio es función de la longitud de onda de la fuente luminosa que se emplee, y tomando en cuenta que la región que el espectro visible abarca de los 400nm a 700nm no nos es posible observar materiales con dimensiones de unos pocos nanómetros.

$$d = \frac{\lambda}{2n \text{Sena}} \approx \frac{\lambda}{2NA} \quad \text{Ec. (12)}$$

La técnica de microscopia electrónica consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados a altas energías (de entre 10keV hasta 300keV) sobre el material a analizar, generando un gran número de efectos, como se muestra esquemáticamente en la Figura 17.

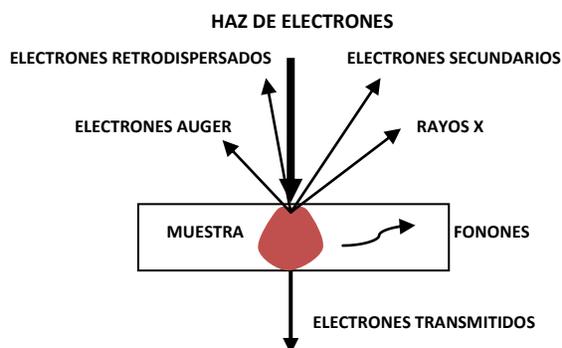


Figura 17 Interacciones del haz de electrones con la muestra

Existen dos tipos de microscopios electrónicos principalmente, el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), que brinda información acerca de la morfología superficial, distribución de fase y diferencias de composición, el cual toma información de los electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE); y el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), empleado principalmente para el análisis de materiales de baja dimensionalidad (2nm a 50nm aproximadamente), que emplean los electrones transmitidos a través de la muestra, la cual debe tener un bajo espesor (no mayor a 100nm aproximadamente).

En la microscopia electrónica de transmisión, un haz de electrones acelerados a altas energías (usualmente entre 100keV ~ 300keV) interactúa con la muestra, dando como resultado o bien un patrón de difracción, o una imagen dependiendo de la configuración de las lentes electromagnéticas. La instrumentación de un microscopio electrónico de transmisión como se observa en la Figura 18 es la siguiente:

- El cañón de electrones que se encarga de generar y acelerar el haz de electrones. Cabe mencionar que uno de los componentes del cañón de electrones, el cilindro Wehnelt, funciona como una primera lente electrostática, la cual genera el primer punto de cruce del haz electrónico (*cross over*), el cual será reducido posteriormente por las lentes electromagnéticas.
- Tres lentes electromagnéticas:
 - Las lentes condensadoras se encargan de reducir la sección transversal del haz.
 - Las lentes objetivas forman la primera imagen con una amplificación aproximada de 50 a 100x, además en el plano focal posterior a esta lente se forma un patrón de difracción, existe una lente intermedia que permite seleccionar entre imagen y difracción.
 - La lente proyectora se encarga de la amplificación de la imagen, cada lente da una amplificación aproximada de 20x dando como resultado una amplificación final de 1 millo de veces.
- Tres aperturas:
 - La apertura condensadora reduce la sección transversal del haz.

- La apertura objetivo evitar que los electrones dispersados a ángulos amplios contribuyan a la imagen, y se asocia con el contraste de la misma, al emplear una apertura pequeña se aumenta el contraste, y viceversa.
 - La apertura de difracción selecciona las reflexiones de Bragg que contribuirán al patrón de difracción.
- Pantalla Fluorescente que se encarga de mostrar la imagen ampliada.
 - El sistema de control del microscopio, además registra y procesa la imagen, la cual es digitaliza y enviada a un ordenador.

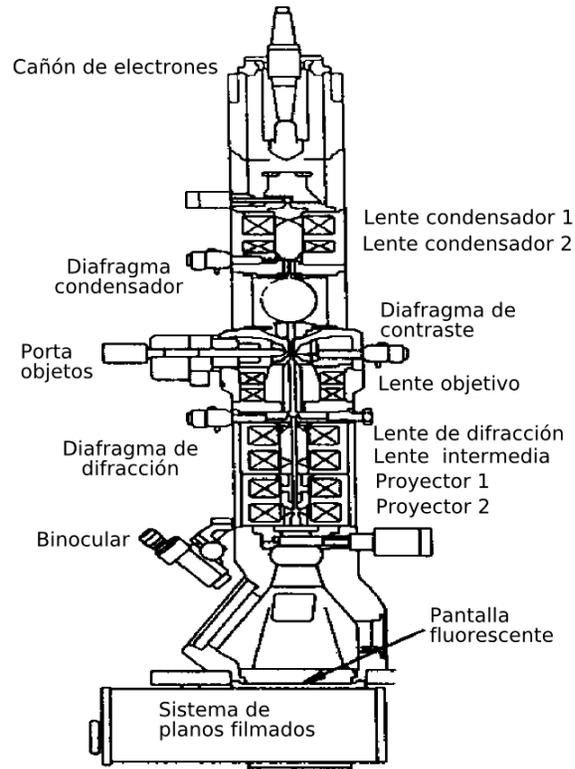


Figura 18 Instrumentación del TEM [13]

La información obtenida mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión se presenta en dos formas principalmente, una es un patrón de difracción de electrones, el cual muestra a la red recíproca, la otra es una imagen, la cual muestra a la red real.

La difracción del haz de electrones se puede entender si se analizan como ondas, al asociar una longitud de onda a los electrones del haz incidente (λ_e) mediante la ecuación de D'Broglie, con una corrección relativista dado que estos se mueven a velocidades cercanas a la de la luz. La longitud de onda asociada dependerá del potencial acelerador empleado. De esta forma y utilizando la ley de Bragg, es posible estudiar el fenómeno de difracción.

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e V e \left(\frac{V e}{2m_e c^2} \right)}} \quad \text{Ec. (13)}$$

Los electrones difractados por la muestra producirán una imagen que consistirá en una serie de puntos para el caso de un monocristal (Figura 19 A), una serie de anillos concéntricos para materiales policristalinos (Figura 19B), o una nube con un punto central, si se trata de una muestra amorfa. El punto central en todos los tipos de muestras se debe al haz transmitido (no difractado).

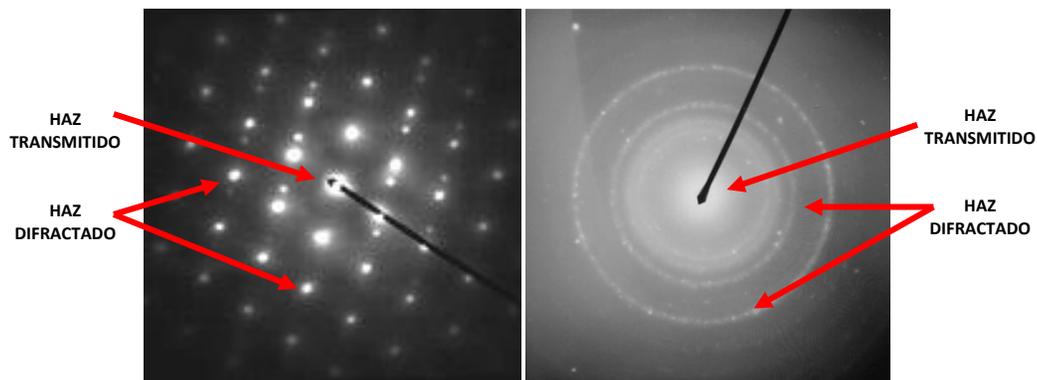


Figura 19 Patrón de difracción de TEM (A) Monocristal, (B) Policristal

Existen 2 formas de obtener un patrón de difracción en el TEM, la primera se denomina *Área Selecta*, en la cual se selecciona un área específica limitada por la apertura de área selecta; la segunda es denominada *Microdifracción*, en la cual se hace converger el haz en un pequeño punto de la muestra. Existen factores a tomar en cuenta al analizar los patrones de difracción, la primera es que la eficiencia de dispersión de cada átomo dependerá del factor de dispersión atómica, y la segunda es que la amplificación del patrón de difracción dependerá en última instancia de la longitud de la cámara del microscopio.

Por otra parte las imágenes obtenidas en el TEM, son generadas empleando métodos que utilizan la distribución de intensidades de los haces electrónicos que atraviesan la muestra, dichas intensidades son proporcionales a las amplitudes de las funciones de onda asociadas a los electrones. Aunque la imagen observada no solamente dependerá de la amplitud, sino también de la fase de la onda asociada a los electrones. El contraste también dependerá del espesor y la masa de la muestra como se observa en la Figura 20A.

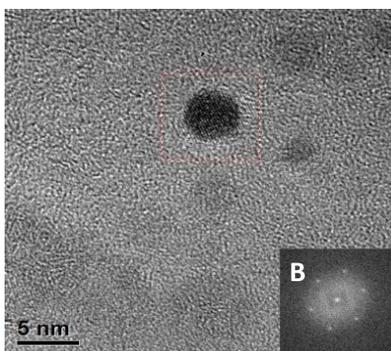


Figura 20 A) Imagen obtenida por HRTEM de NPs de CdS, B) Patrón de difracción de la NP

Las imágenes obtenidas por TEM pueden ser tratadas mediante un modelo matemático (transformada de Fourier) para obtener el patrón de difracción de la red recíproca asociado a una partícula como se observa en la Figura 20B.

2.2.3 Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)

La Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis químico que emplea los rayos X característicos generados al hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra. Generalmente esta técnica se realiza en un microscopio electrónico, y permite el análisis de volúmenes pequeños de alrededor de $1 \mu\text{m}^3$.

Al interactuar el haz de electrones con la muestra se generan transiciones electrónicas en las capas más internas de los átomos que la componen, generando vacancias lo que deja al átomo en un estado excitado. Al relajarse, electrones de las capas superiores ocupan las vacancias creadas se producen fotones de rayos X característicos, la energía de estos fotones está perfectamente definida para cada tipo de átomo.

La adquisición del espectro de rayos X se hace empleando un detector de estado sólido en el que se producen pares electrón-hueco que dan lugar a una corriente proporcional a la energía de los fotones provenientes de la muestra, esta información es presentada en la forma de un histograma que muestra el número de cuentas contra la energía (keV) de los fotones incidentes. Este análisis directo es solo cualitativo, para obtener un análisis cuantitativo es necesario el empleo del software junto con su base de datos además de hacer la medición bajo las condiciones en las que la base de datos fue obtenida.

2.2.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La Espectroscopia Ultravioleta Visible (abreviada como UV-Vis) es una técnica no destructiva en la que se hace incidir a la muestra fotones con energías que van desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo cercano (190nm a 800 nm aproximadamente), barriendo el espectro en este intervalo a cada longitud de onda (λ) mediante el empleo de un monocromador. Al otro lado de la muestra un detector recolecta los fotones transmitidos a cada longitud de onda determinada por el monocromador.

Al interactuar la radiación incidente con la muestra se produce transiciones electrónicas a determinadas longitudes de onda, debido a que esta radiación es absorbida por los electrones de valencia que pasan a un estado excitado liberando el exceso de energía en otro fotón de menor energía, debido a pérdidas por diversos fenómenos al interactuar la materia con la radiación incidente tales como vibraciones de la red cristalina (fonónicas), vibraciones plasmonicas, creación de pares hueco-electrón (exitones), que dependerán de cada tipo y características de la muestra, así como del tamaño de partícula (para el caso de los semiconductores principalmente).

La absorbancia (A) también está relacionada con la concentración de la muestra (c), la longitud que atraviesa la muestra (l) y el coeficiente de absorción (α), descrita en la ley de Lambert-Beer.

$$I_1/I_0 = e^{-\alpha lc} = e^{-A} \quad \text{Ec. (14)}$$

$$A = -\log I_1/I_0$$

La información obtenida es presentada generalmente en forma de un espectro que muestra la absorbancia, que tiene una relación logarítmica inversa con la transmitancia, contra longitud de onda (λ). En el espectro de UV-Vis el ancho del pico está directamente relacionado con la distribución de tamaño de partículas, a un pico más estrecho, la distribución de tamaño de partículas será más estrecho, el borde de absorción está relacionado con la energía de la banda prohibida (GAP por sus siglas en inglés) y la posición del máximo de absorción estará relacionado directamente con el tamaño de partícula. [16][54]

En la Figura 21 se observa el efecto del tamaño de partícula con la posición del máximo de absorción, con una relación que nos indica que a mayor tamaño de partícula existirá una mayor densidad de distribución de estados [28] y por lo tanto existe un estrechamiento de la banda prohibida, lo que dará lugar a un corrimiento del pico a mayores longitudes de onda. La curva 1 muestra el espectro de absorción de las partículas de menor tamaño, mientras que la curva 5 muestra el espectro de absorción de las partículas de mayor tamaño, para un mismo material.

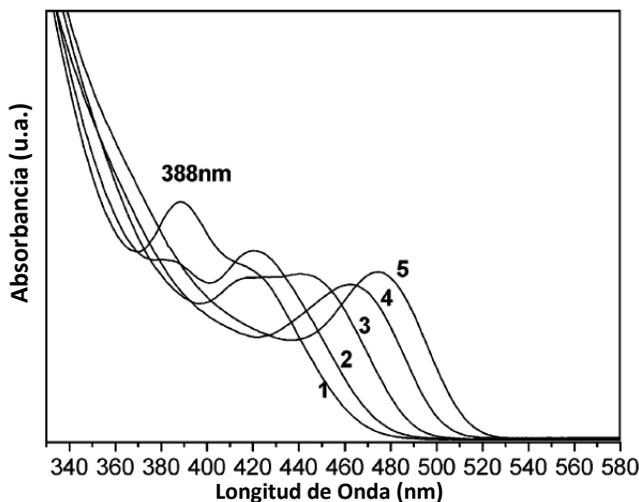


Figura 21 Efecto del tamaño de partícula en el espectro de UV-Vis.

2.2.5 Espectroscopia Fotoluminiscente (PL)

La Espectroscopia Fotoluminiscente (PL por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización óptica no destructiva, que permite analizar las propiedades luminiscentes de un material que ha sido excitado ópticamente; además de permitir la identificación de transiciones electrónicas, la naturaleza de los defectos presentes, el ancho de la banda prohibida (GAP) y las energías de ionización.

En la Espectroscopia Fotoluminiscente se emplea una fuente de luz cuya energía de emisión deberá ser mayor al GAP del material analizado, generalmente radiación ultravioleta (200nm a 400nm aprox.). Al interactuar el haz de fotones con el material, se generan pares hueco-electrón, los cuales al recombinarse producen una emisión óptica, generalmente en longitudes de onda de menor energía.

En la fotoluminiscencia es posible distinguir tres procesos fundamentales, los cuales se muestran esquemáticamente en la Figura 22:

1. El material gana energía al absorber fotones con cierta longitud de onda, lo que lleva a un electrón de un estado basal a otro de mayor energía. Este cambio de estado energético se debe a la transición de un estado base a un estado excitado, ya sea de un átomo o molécula, o de la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor.
2. Una vez excitado el material, este experimenta una relajación interna no radiativa, dado que se involucran pérdidas por modos vibracionales, ya sean de la molécula o de la red cristalina, y el electrón excitado se desplaza a un nivel excitado más estable.
3. Después de un tiempo de vida en el estado excitado, los electrones regresan al estado basal, que para materiales luminiscentes una parte de la energía, se libera en forma de un fotón de menor energía que el fotón incidente.

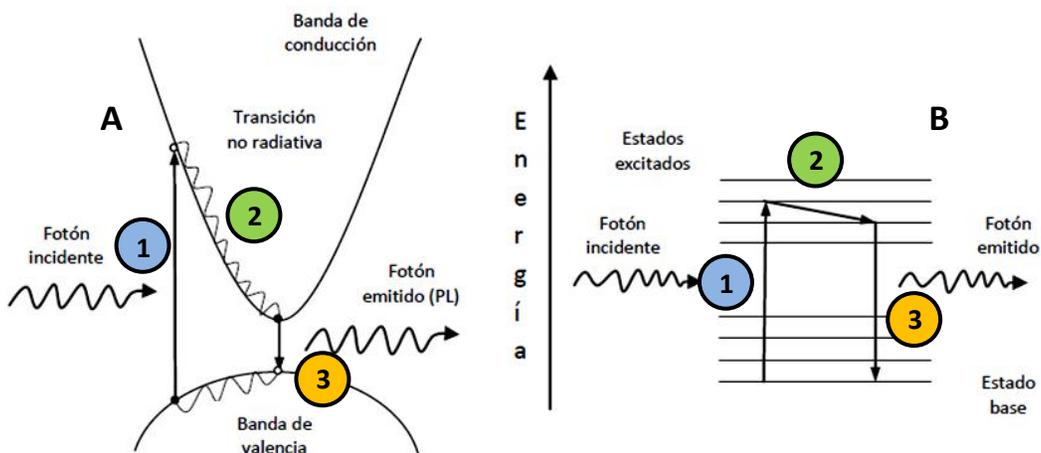


Figura 22 Representación Esquemática de la fotoluminiscencia.
A) Red Cristalina, B) Molecular

Dado que la distribución de electrones excitados después de la recombinación se aproxima al equilibrio térmico, solo aquellos que se encuentren en un intervalo de energía $\sim kT$ del nivel excitado más bajo, serán vistos en un espectro de emisión típico de fotoluminiscencia.

La emisión puede ser utilizada como una prueba de la absorción, mostrando niveles de energía adicionales sobre el GAP, al asociar la intensidad fotoluminiscente como función de la longitud de onda de la luz incidente. La intensidad fotoluminiscente dependerá de la absorción de la radiación incidente, así como del mecanismo de acoplamiento entre el estado de excitación inicial y el de relajación involucrados en la emisión.

Un experimento típico de fotoluminiscencia se realiza empleando un espectrofluorímetro, como el que se muestra esquemáticamente en la Figura 23, el cual consiste en una fuente de excitación, la cual puede ser una lámpara de xenón o un laser sintonizable, unas lentes se encargan de enviar la luz hacia un monocromador que selecciona la longitud de onda de excitación (λ_{ex}), la cuál es dirigida hacia la muestra. La luz emitida por la muestra es policromática por lo cual se emplea un segundo monocromador que hará un barrido en las diferentes longitudes de onda de emisión (λ_{em}) para que sean obtenidas por el detector, el cual es un fotodiodo o un tubo fotomultiplicador, finalmente la señal es enviada al ordenador.

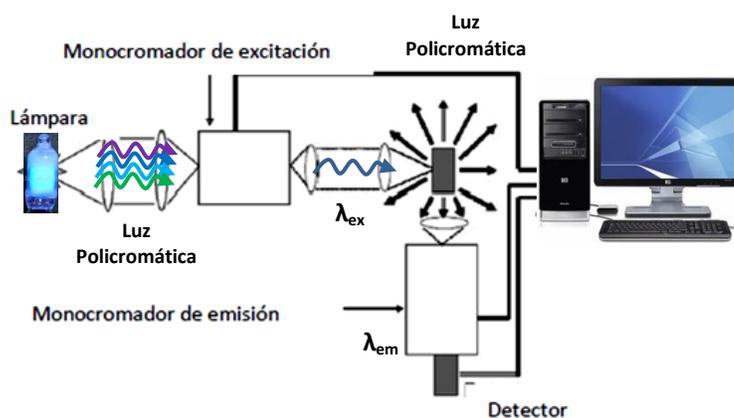


Figura 23 Componentes principales del espectrofluorímetro

Típicamente la salida de la fuente de excitación y el detector se encuentran en un ángulo de 90° , con el fin de que solo sea obtenida la radiación luminiscente proveniente de la muestra, y no detecte la radiación de la fuente de excitación de forma directa.

La información obtenida del experimento es presentada en forma de un espectro, donde se grafica la intensidad contra longitud de onda. Del experimento es posible obtener dos espectros, uno de emisión y otro de excitación.

El espectro de emisión se obtiene fijando el monocromador de excitación a una longitud de onda dada (λ_{ex}); la cual en primera instancia es determinada por una prueba con una lámpara manual de luz ultravioleta que cuenta típicamente con dos longitudes de onda de emisión, una corta (254nm aproximadamente) y otra larga (365 nm aproximadamente), y posteriormente se emplea la longitud de excitación óptima obtenida del espectro de excitación; posterior a excitar la muestra, se barre un intervalo de longitudes de onda con el monocromador de emisión, generalmente en un intervalo de 400nm a 800nm, con el fin de cubrir el espectro visible, objeto de interés en este análisis, para obtener finalmente el espectro de emisión.

Del análisis del espectro de emisión fotoluminiscente se desprenden tres características principales en los picos:

- La posición del pico está relacionada con la energía de la transición de la cual provienen los fotones detectados a esa longitud de onda dada.
- La altura del pico se relaciona en el caso de los materiales impurificados, con la probabilidad de que dichas transiciones se presenten. Por otro lado para el caso de los semiconductores, la altura se relaciona con la concentración de las nanopartículas que presentan esa transición.
- El ancho del pico se relaciona con el acoplamiento vibronico, por lo cual a bajas temperaturas se observan picos más estrechos. Para el caso de los semiconductores, se relaciona con la distribución de tamaños de partícula, a menor distribución, el pico será más estrecho.

El espectro de excitación se obtiene al variar la longitud de onda de excitación y midiendo la radiación emitida a una longitud onda determinada (λ_{em}). El espectro de excitación es diferente a un espectro de absorción, dado que el primero es la respuesta debida a transiciones electrónicas, mientras que el segundo involucra también absorciones por vibraciones fonónicas, generación de pares hueco-electrón, vibraciones plasmonicas, principalmente.

Capítulo III. Desarrollo Experimental.

Como ya se ha mencionado, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nanopartículas de HfO_2 impurificadas con Eu^{3+} y recubiertas con L-Histidina. A continuación se detalla el proceso de síntesis y los equipos utilizados en su caracterización.

3.1 Reactivos

Los reactivos que se utilizaron como precursores para la obtención de las nanopartículas de HfO_2 impurificadas con Eu^{3+} y recubiertas con L-Histidina fueron:

- Como precursor de la matriz de Oxido de hafnio (HfO_2), se utilizó Cloruro de Hafnio(IV) (HfCl_4) con PM de 320.29 g/mol y un grado de pureza del 98% + < 2.7 Zr, de la marca Alfa-Aesar.
- Como precursor del impurificante Eu^{3+} , se utilizó el Cloruro Hexahidratado de Europio(III) ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con PM de 366.41 g/mol y un grado de pureza del 99.99%, de la marca Aldrich.
- Como estabilizador de superficie se utilizó L-Histidina ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$) con PM de 155.15 g/mol y un grado de pureza del $\geq 99\%$ de la marca Sigma-Aldrich.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) con PM de 40 g/mol con un grado de pureza del 97%, de la marca Aldrich.

Los reactivos fueron empleado tal como vienen embasados, sin ninguna preparación previa. En todos los experimentos el solvente empleado para llevar a cabo las reacciones fue agua desionizada.

3.2 Parte Experimental

Las nanopartículas de HfO_2 impurificadas con Eu^{3+} y recubiertas con L-Histidina, se sintetizan por la vía hidrotermal, con algunas variaciones al método con asistencia ultrasónica.[20]

Primeramente se tomaron 0.1281g de HfCl_4 y se disolvieron en 10ml de agua desionizada, bajo agitación magnética por 10 minutos, de forma que la concentración será de 0.02M de iones Hf^{4+} , en un

volumen final de 20ml. Posteriormente se añade “*n*” mililitros de una solución madre de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, según la relación existente en la Tabla 5, para diferentes concentraciones de impurificante, y se continúa con la agitación magnética por 5 minutos.

La solución madre de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una concentración de 0.004M, se prepara disolviendo 0.0366g del precursor de Eu^{3+} en 20ml de agua desionizada bajo agitación magnética por 10 min y aforando posteriormente a 25ml, en un matraz aforado de esa capacidad. La concentración de esta solución se debe a que al tener 0.4mmoles de Hf^{4+} se requieren 0.004mmoles de Eu^{3+} , para tener una relación 100:1 $[\text{Hf}^{4+}]:[\text{Eu}^{3+}]$, con una concentración de 0.004M por cada 1ml se tendrán aproximadamente 0.004mmoles de Eu^{3+} , con lo cual por cada 1ml de la solución madre se tendrá 1% de impurificante.

A continuación se agregan 0.1241g de L-Histidina [L-His] de forma que la concentración final sea de 0.04M a un volumen de 20ml, posteriormente se agregan “*m*” mililitros de agua desionizada tal como se muestra en la Tabla 5, para completar un volumen de 19.5ml y se mantiene bajo agitación magnética por 5 minutos. La solución resultante tiene un pH cercano a un valor de 3.

Porcentaje de Impurificante	“ <i>n</i> ” ml Solución de EuCl_3	<i>m</i> ml Agua Desionizada
1.0%	1.0 ml	8.5 ml
1.3%	1.3 ml	8.2 ml
2.0%	2.0 ml	7.5 ml
3.0%	3.0 ml	6.5 ml
5.0%	5.0 ml	4.5 ml
7.5%	7.5 ml	2.0 ml

Tabla 5 Relación existente entre mililitros de Solución de EuCl_3 con el Porcentaje de impurificante y Agua Desionizada.

Posteriormente se ajusta el pH de la disolución a un valor cercano de 5, añadiendo una solución madre de NaOH a una concentración de 1M gota a gota (aproximadamente 0.5ml). A medida que se adiciona el NaOH se observa un precipitado blanco debido a la formación de complejos con el Hf^{4+} . El volumen final de la solución es de 20ml con lo que la relación entre los precursores $[\text{Hf}^{4+}][\text{L-His}]$ y $[\text{Hf}^{4+}][\text{Eu}^{3+}]$ en la reacción es de 1:2 y 1:*n*. La solución se mantiene bajo agitación magnética por 10 minutos.

Pasado el tiempo de agitación magnética, la solución es puesta bajo agitación ultrasónica por 30 minutos ya que se ha demostrado que la asistencia de agitación ultrasónica favorece la rápida formación de nanocristales. [57][40]

Terminado el tiempo de agitación ultrasónica, se observa que el precipitado blanco se ha dispersado. La disolución, ahora de color blanco traslucido, es vertida rápidamente en una autoclave de acero inoxidable con un recipiente de politetrafluoroetileno (teflón), la cual se muestra en la Figura 24. Esta se introduce en la mufla donde se mantiene a una temperatura de 120°C durante el tiempo de reacción. Terminado el tiempo de reacción, la autoclave se lleva a temperatura ambiente, mediante un proceso de enfriamiento con agua.



Figura 24 Autoclave con recipiente de teflón, empleada en la síntesis de las NPs de HfO_2 .

Se realizan varias síntesis según el procedimiento antes descrito. Se inicio realizando síntesis con diferentes tiempos de reacción de 24 horas hasta 120 horas, en dos series a una misma concentración del impurificante Eu^{3+} , la primera a una concentración de 1% y la segunda a una concentración de 1.3%. Posteriormente se realizaron síntesis a diferentes concentraciones del impurificante Eu^{3+} , como se muestra en la Tabla 5, a un mismo tiempo de reacción de 48 hrs.

Al finalizar el proceso de reacción se observa una solución café claro, la cual presentaba una coloración más intensa a medida que aumentaba el tiempo de reacción, junto con un precipitado de color blanco-café concentrado en el fondo. El precipitado es recolectado y re-dispersado en agua desionizada mediante agitación ultrasónica por 5 minutos, en un volumen final de 2 ml.

Las soluciones de HfO_2 impurificadas con Eu^{3+} y recubiertas con L-Histidina obtenidas se conservan para su posterior caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM), espectroscopia fotoluminiscente (PL), Espectroscopia por dispersión de Energía (EDS) y Espectroscopia Ultravioleta visible (UV-Vis).

Se realizaron 2 síntesis bajo el proceso antes descrito con una concentración del impurificante del 3% a una temperatura de 150°C , durante un tiempo de reacción de 24 horas. En una de estas se prescindió de la L-Histidina.

3.2.1 Equipo Empleado en el Proceso Experimental

Todos los reactivos fueron pesados en una balanza analítica Sartorius modelo CP64 con una capacidad máxima de 50g.

La reacción hidrotermal se llevo a cabo en una autoclave de acero inoxidable con un recipiente de politetrafluoroetileno (teflón), con capacidad de 30 ml, con lo cual, solo se lleno a $\frac{3}{4}$ partes de su capacidad total. La autoclave empleada se muestra en la Figura 24.

La temperatura a la cual la reacción se lleva a cabo la síntesis hidrotermal se alcanzo en una mufla de la marca FELISA, con un rango de operación de $50 - 1100^\circ\text{C}$, la cual el calentamiento es únicamente por convección. La temperatura de 120°C que se reporta, fue medida dentro de la mufla en un punto cercano a la autoclave, la temperatura real dentro de esta, donde se lleva a cabo la reacción no es posible medirla.



Figura 25 Mufla marca FELISA, empleada en la síntesis de NPs de HfO_2 .

La agitación ultrasónica se llevo a cabo en un agitador marca Cole-Parmer modelo 8890-11, con una potencia de 70W a una frecuencia de 42 kHz \pm 6%.

3.3 Equipo de Caracterización

Espectroscopia Fotoluminiscente (PL)

Los espectros fotoluminiscentes se obtuvieron a temperatura ambiente, con un espectrofluorímetro FluoroMax-P Jobin Yvon Horiba, este equipo tiene una fuente de excitación de xenón de emisión continua de 150 watts.

Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura cristalina de las nanopartículas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ fue determinada empleando un difractómetro D8-Advance, marca BRUKER, cuya longitud de onda utilizada fue $\lambda=1.54183\text{\AA}$, correspondiente a la línea K_α del cobre.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión se obtuvieron en un microscopio marca JEOL, modelo 2100, usando un voltaje acelerador de 200 kV. Para su análisis, las muestras se montaron en rejillas de cobre de 200 mesh con una película de carbón. El método de montaje consistió en depositar una gota de la solución de nanopartículas de HfO_2 sobre las rejillas y dejarla evaporar a temperatura ambiente por 24 horas.

Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)

La composición química fue obtenida utilizando un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío de la marca JEOL, modelo JSM-6390LV. El cual cuenta con un detector de rayos X de silicio-litio marca Oxford modelo Pentafet. Las muestras no recibieron ningún tratamiento previo y sólo se aseguró que tuvieran una superficie plana.

Espectroscopia Ultra-Violeta Visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro marca Jaz Ocean Optics, con una fuente externa DT-mini-2 (halógenas de Deuterio-Tungsteno) de emisión continua en un rango de 200nm a 1100nm. Mediante este análisis se pudo obtener la energía de la banda prohibida (GAP) del material sintetizado.

Capítulo IV. Análisis y Resultados.

4.1 Síntesis de NPs de HfO₂:Eu⁺ recubiertas con L-Histidina

La síntesis de las nanopartículas de HfO₂ por vía hidrotermal se llevo a cabo en un pH cercano a 5. El valor de pH empleado en este trabajo, se tomo en base a dos factores, que resultan críticos.

El primero factor a considerar, es que el mecanismo por el que se forman los complejos entre la L-Histidina y los iones Hf⁴⁺. La Histidina es un aminoácido, que tiene en su estructura grupos amino, y con un grupo carboxilo. La cadena lateral de imidazol de la Histidina es imprescindible para la quelación de las nanopartículas, y es también un factor importante en la estabilidad termodinámica de los complejos de nanopartículas-aminoácidos. En los mecanismo de reacción propuestos en la literatura, el átomo de nitrógeno del anillo imidazol se protona en un medio acido [44], lo que propicia la quelación a través de los grupos aminos con las NPs de HfO₂.

El segundo factor reside en los resultados obtenidos por el análisis de los equilibrios en la disolución, mediante el software *Chemical Equilibrium Diagrams (Hydra-Medusa)*, en el diagrama, dadas las concentraciones de la solución, se observa que para una ventana en un pH mayor a 4 y menor a 7, el complejo predominante en la solución es el HfO₂ (Figura 26). Cabe mencionar que el análisis realizado se llevo a cabo sin incluir al surfactante.

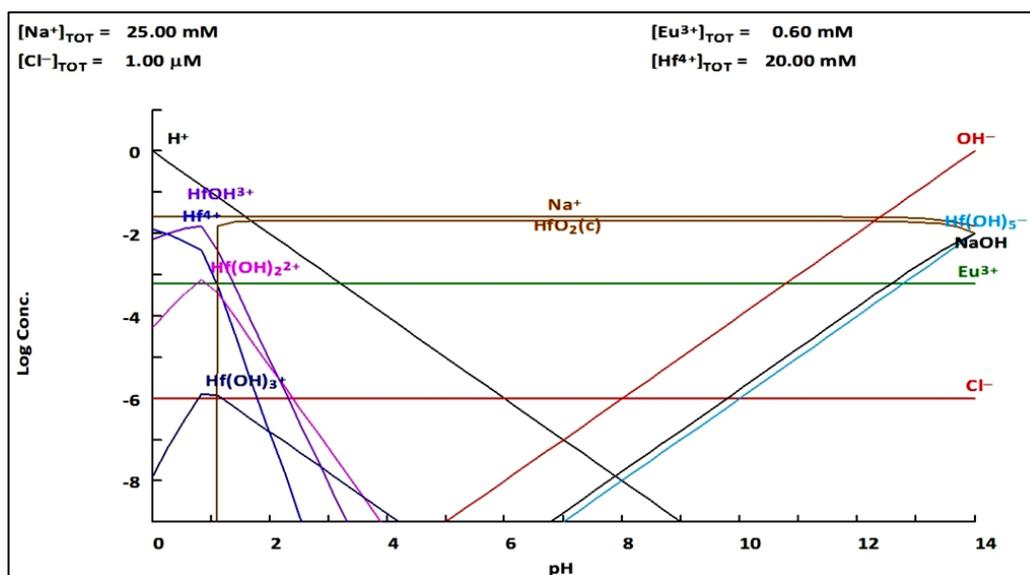


Figura 26 Diagramas de equilibrio químico (Hydra-Medusa).

4.2 Caracterización

En este apartado se detallara brevemente los resultados obtenidos de la caracterización de las nanopartículas obtenidas en este trabajo. El estudio se llevo a cabo mediante cinco técnicas cada una de las cuales complementara el análisis de las nanopartículas.

- El análisis estructural se llevo a cabo por DRX.
- El tamaño de partícula se obtuvo por TEM.
- La composición química se obtuvo por EDS.
- El GAP se determino por UV-Vis.
- Las propiedades luminiscentes se analizaron por PL.

Las nanopartículas fueron obtenidas en suspensiones de color café-blanco, las cuales se precipitaron y secaron para llevar a cabo parte de la caracterización (DRX y EDS). Para el resto de las técnicas de caracterización se emplearon las soluciones.

4.2.1 Análisis Estructural

El análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas de HfO_2 se realizo por Difracción de Rayos X (DRX) en polvos. La obtención de los patrones de difracción de Rayos X, se obtuvieron en un difractómetro marca Brucker en una configuración *Bragg – Brentano*, y una fuente de radiación $k_{\alpha_{Cu}} = 1.54183\text{\AA}$. La identificación de fases se llevo a cabo mediante el software Match! (Phase Identification from Powder Diffraction).

De acuerdo a los difractogramas observados en la Figura 27, se observan que el grado de cristalinidad de las nanopartículas de HfO_2 aumenta, conforme aumenta el tiempo de reacción en un intervalo de 24 a 120 horas. En las muestras de 24 y 48 horas, se observa que existe una fase mayoritariamente amorfa, cabe señalar que la forma que adoptan estos difractogramas parece corresponder en proporción a los máximos de difracción de la fase cristalina, esto probablemente a que el numero de partículas es reducido en comparación con la fase amorfa.

Los difractogramas a partir de la muestra a 72 horas de reacción en adelante, muestran máximos de difracción, los cuales tienden a ser mas definidos a mayor tiempo de reacción, de igual manera el *background*, asociado en parte a la fase amorfa como también a la parte orgánica de las muestras, disminuye con el tiempo de reacción. Por lo que el difractograma perteneciente a la muestra de 120 horas de reacción tiene los picos mejor definidos y la radiación de fondo (background) casi ha desaparecido.

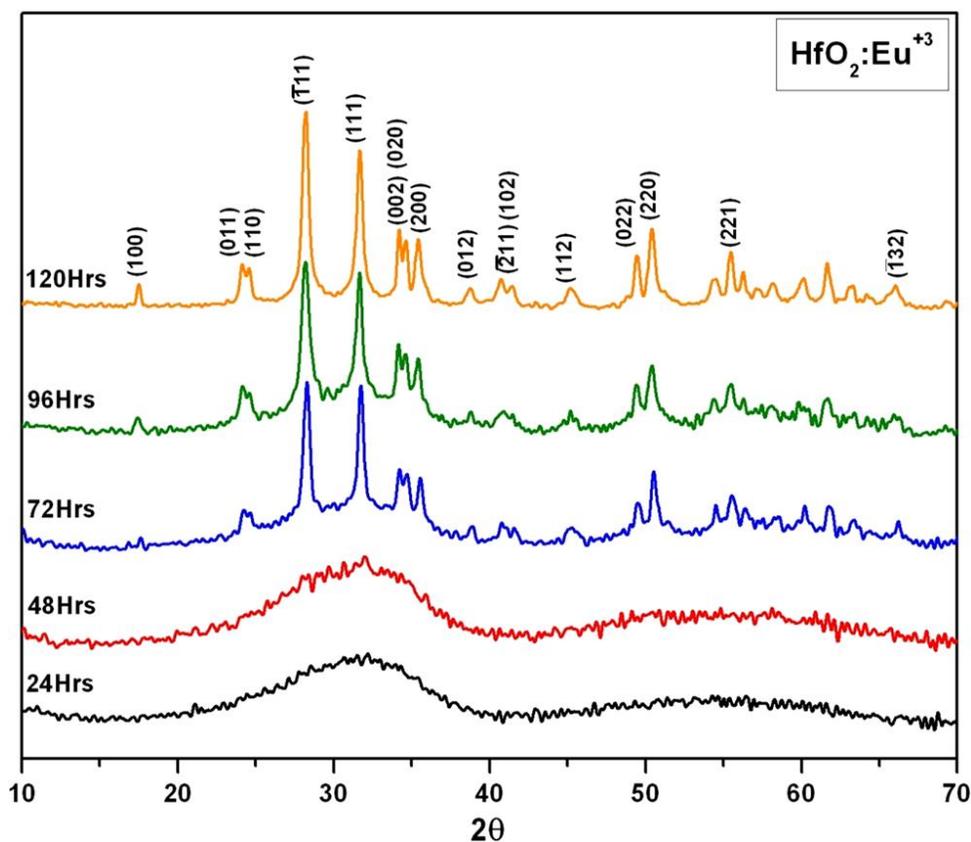


Figura 27 Difractogramas de las NPs de HfO₂ a distintos tiempos de reacción.

Al analizar los difractogramas de las muestras obtenida con un tiempo de reacción de 96 horas, mediante el software Match! y la base de datos PDF-2 (2003 ICDD), se identifico que la fase obtenida corresponde al HfO₂, con una estructura monoclinica. **[Anexo 3]**

De acuerdo al análisis realizado, se pudo indexar el difractograma para la fase obtenida, con los principales máximos de difracción se situado en las direcciones (111) y (110), tal como se muestra en la Figura 28.

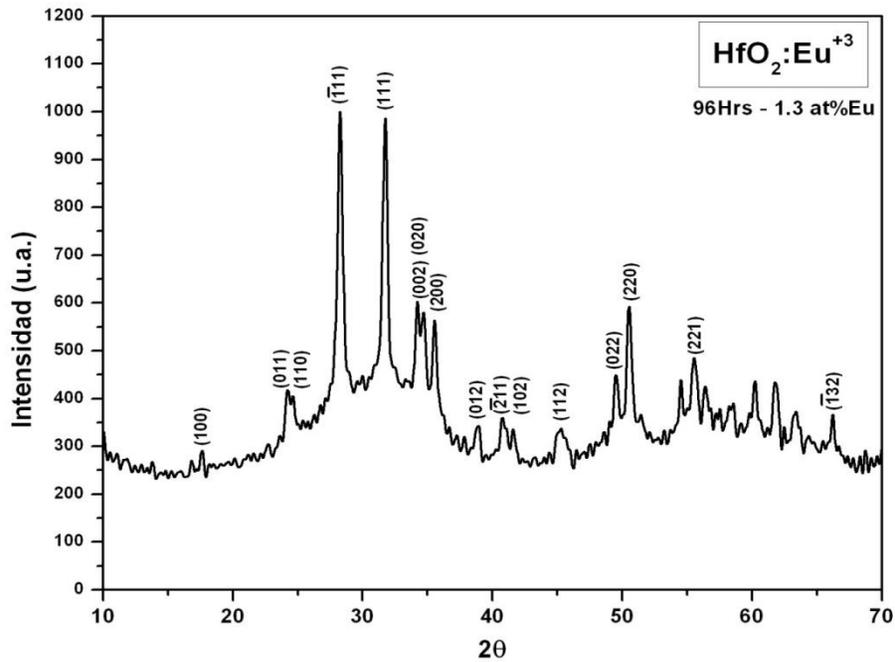


Figura 28 Difractogramas indexado de las NPs de HfO₂ a 96 horas de reacción.

Al realizar un análisis más detallado las intensidades en los difractogramas de las muestras de 72, 96 y 120 horas de reacción, se observa que existe un crecimiento el pico asociado a la dirección $(\bar{1}11)$, con respecto al asociado a la dirección (111), lo que indica un crecimiento preferencial en esa dirección. Tal como se muestra en la Figura 29.

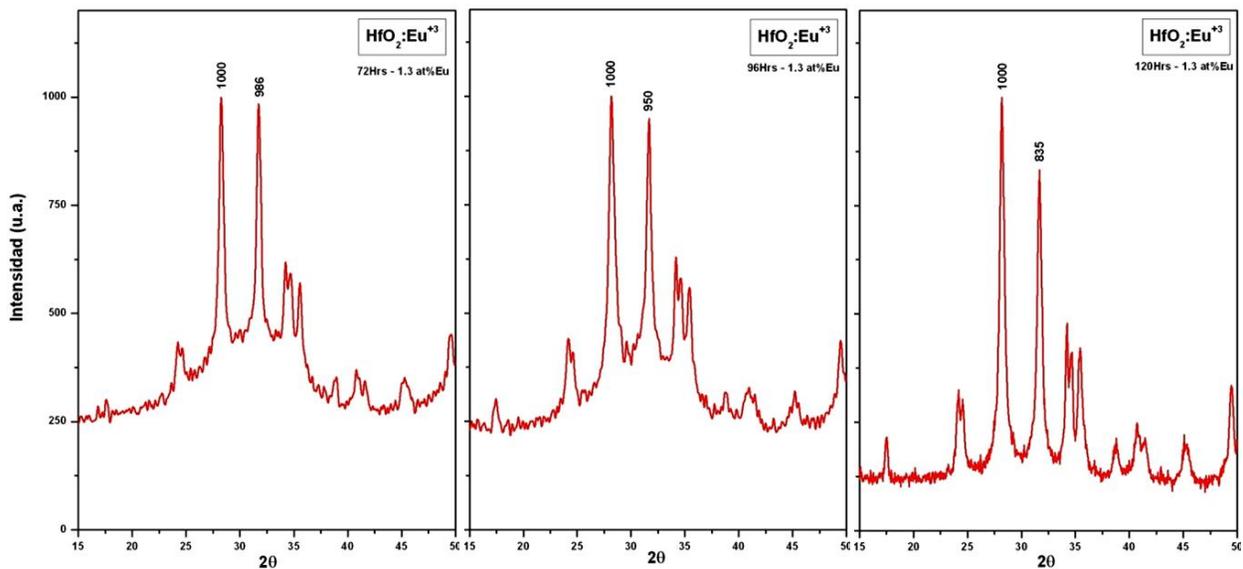


Figura 29 Análisis de las intensidades en los difractogramas para las muestras de 72, 96 y 120 (de izquierda a derecha) horas de reacción.

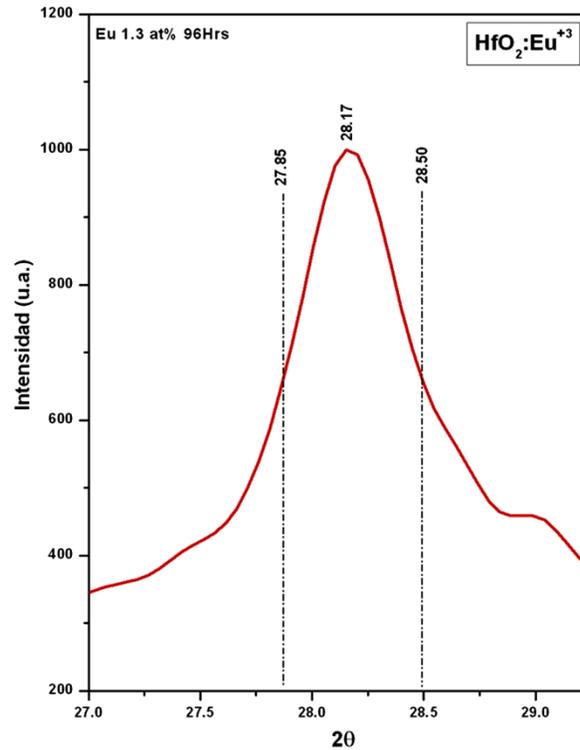


Figura 30 Máximo de difracción correspondiente a la dirección $(\bar{1}11)$.

Para determinar el tamaño de las nanopartículas, como una primera aproximación, se utilizó la ecuación de Scherrer [8] Ec.(11). Para lo cual se empleó el pico de la dirección $(\bar{1}11)$ del difractograma correspondiente a la muestra con 96 horas de tiempo de reacción.

$$\tau = \frac{k\lambda}{B \cos\theta_B} \tag{Ec.(11)}$$

Donde τ es el tamaño del cristal, k es el factor de forma, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos (en Å), B es FWHM (Full Width at Half Max) (en radianes), θ_B es el ángulo de Bragg (en grados).

$$\tau = \frac{0.9(1.54183\text{Å})}{\left(\frac{(28.5 - 27.85)\pi}{2(180)}\right) \cos\left(\frac{28.17}{2}\right)} = 252.2\text{Å}$$

El tamaño de cristal aproximado es de **25.2 nm**. Dado que existe una relación directa entre el semi-ancho del pico con el tamaño de cristal, se observa que a mayor tiempo de reacción, el tamaño de cristal crece.

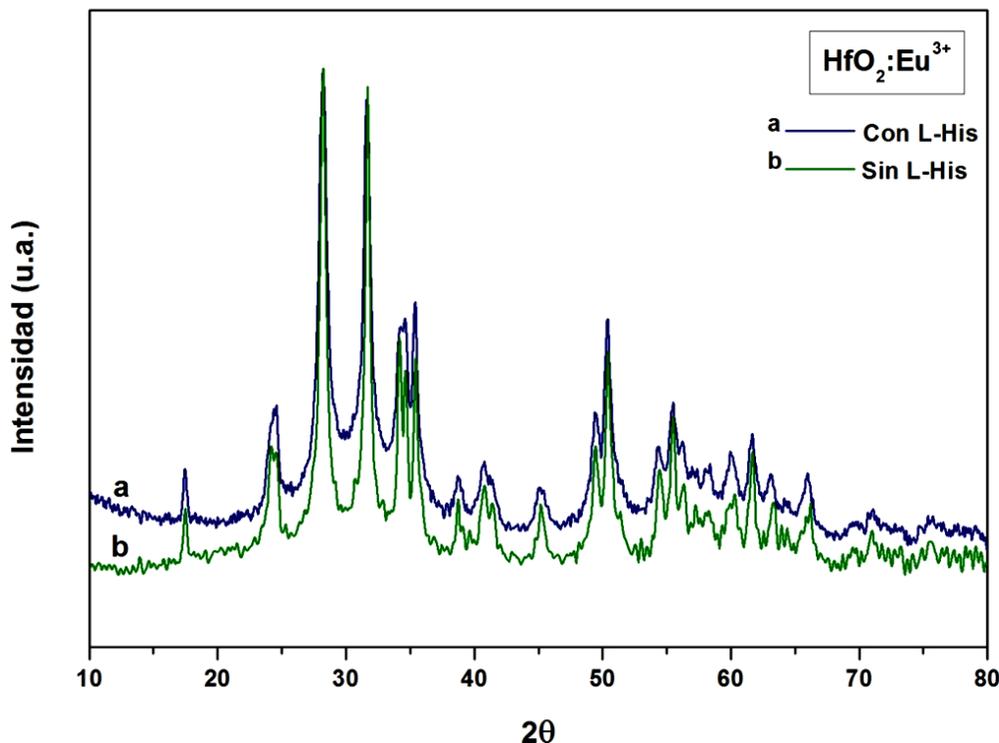


Figura 31 Difractogramas de las NPs de HfO₂ con y sin surfactante (L-Histidina).

En el análisis de los difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas a 150°C a un tiempo de reacción de 24 horas con y sin L-Histidina, (Figura 31) se observa que ambas muestras presenta similar grado de cristalinidad, así como la misma fase cristalina. Sin embargo, la muestra que contiene L-Histidina, presenta picos más anchos, lo cual nos indica un tamaño de cristal más grande.

Resulta importante resaltar que el grado de cristalinidad en estas muestras sintetizadas a una temperatura de 150°C y 24 horas de reacción, en comparación con las muestras sintetizadas a 120°C, es similar al encontrado en las muestras con un tiempo de 96 horas de reacción.

4.2.2 Análisis del Tamaño y Forma de Partícula.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) determina de forma clara el tamaño y forma de las nanopartículas. Las imágenes obtenidas ofrecen una representación visual de las nanopartículas de HfO₂ impurificadas con Europio y recubiertas con L-Histidina sintetizadas por vía hidrotermal.

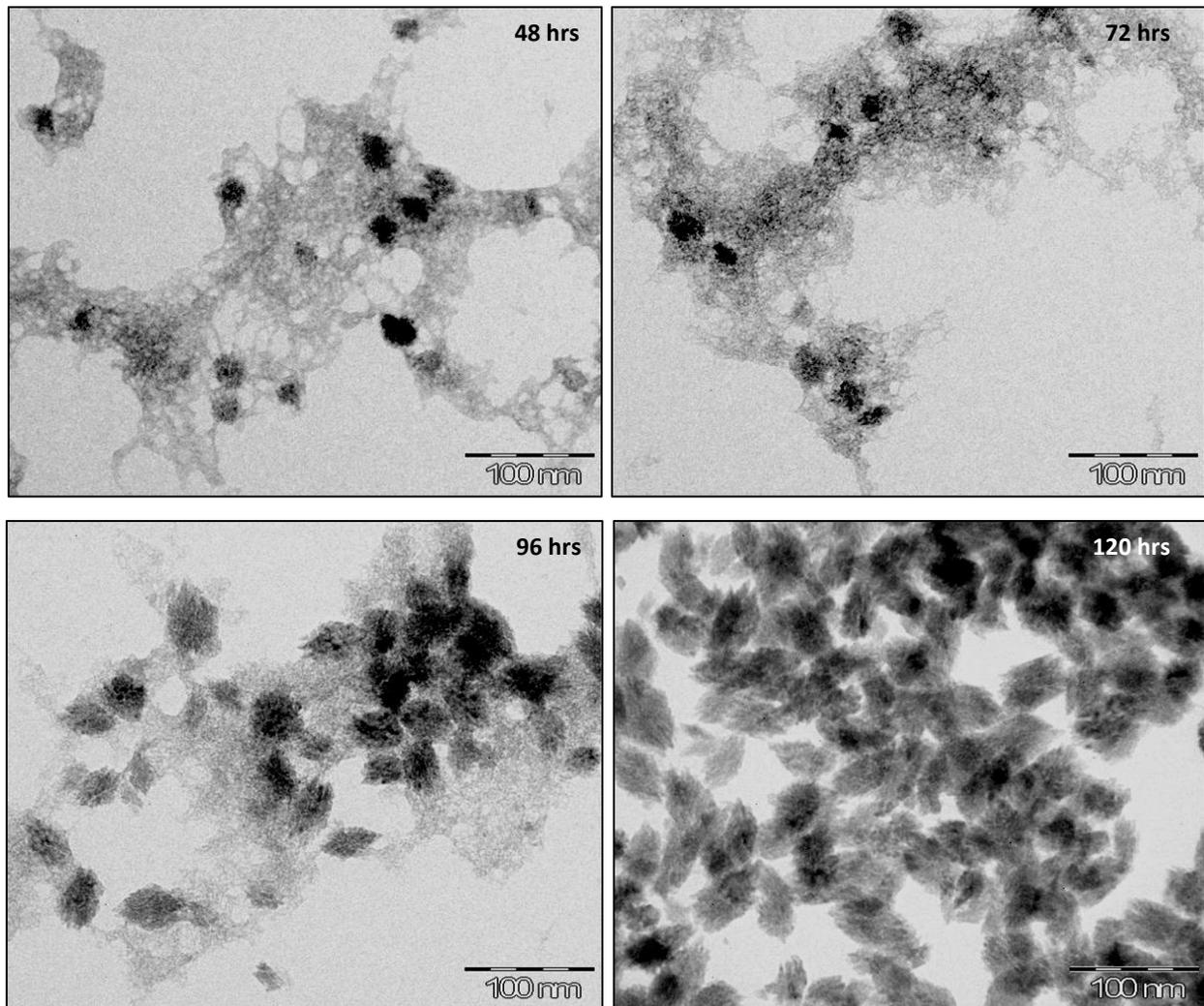


Figura 32 Imágenes de TEM de las NPs de HfO_2 , a diferentes tiempos de reacción.

En las imágenes de la Figura 32, se observan las nanopartículas (fase cristalina) embebidas en una matriz amorfa (fase orgánica). Se aprecian las variaciones existentes entre las muestras, sintetizadas bajo las mismas condiciones de temperatura (120°C) y concentraciones (1.3% de impurificante), a diferentes tiempos de reacción (de 48 a 120 horas).

Las imágenes muestran cambios considerables en el tamaño, forma y distribución de partículas, además de una disminución en la fase amorfa que envuelve a las nanopartículas, la cual prácticamente ha desaparecido en la muestra con 120 horas de tiempo de reacción.

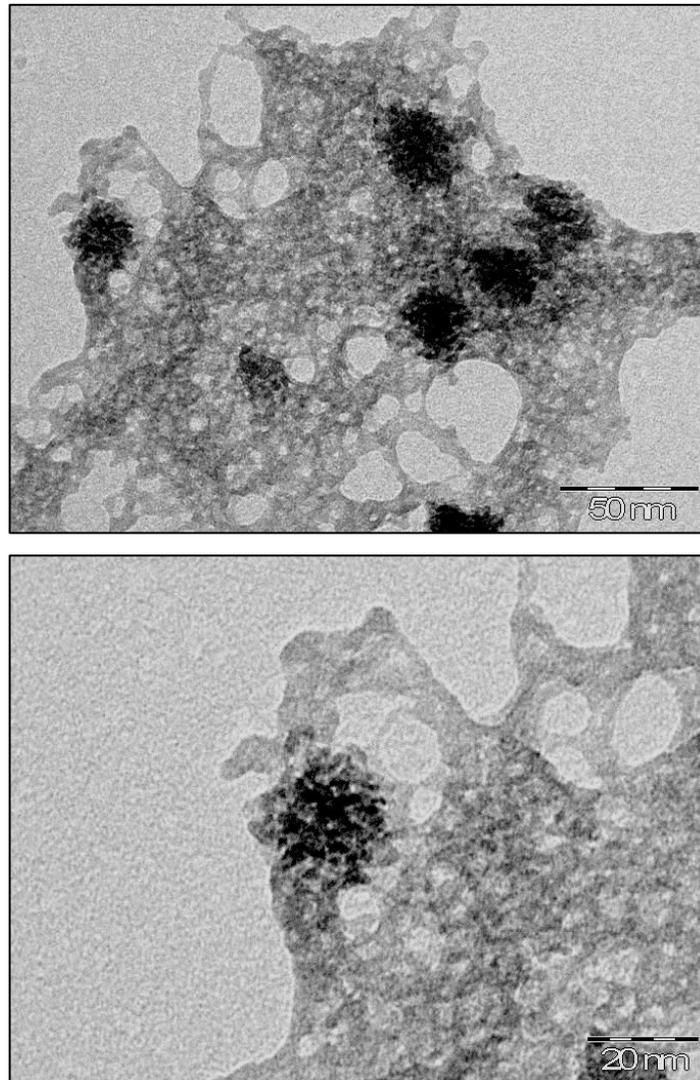


Figura 33 Imagen de TEM de las NPs de HfO_2 , 48 horas de tiempo de reacción.

La Figura 33 correspondiente a la muestra a 48 horas de tiempo de reacción y una temperatura de 120°C , muestra la formación de nanopartículas con un tamaño aproximado de entre 20nm y 30nm de forma casi esférica, embebidas en una matriz orgánica. La forma de las nanopartículas probablemente está relacionada con minimizar la energía superficial, esto con el fin de ganar estabilidad termodinámica.

La presencia de nanopartículas, en esta muestra confirma la hipótesis planteada en el análisis por DRX para esta muestra, ya que aun cuando el difractograma presenta una forma amorfa, este toma las curvas representativas a las posiciones de los máximos de difracción, pero dado que el numero de partículas es reducido, en comparación con la fase amorfa, es patrón de difracción toma la forma ya mencionada.

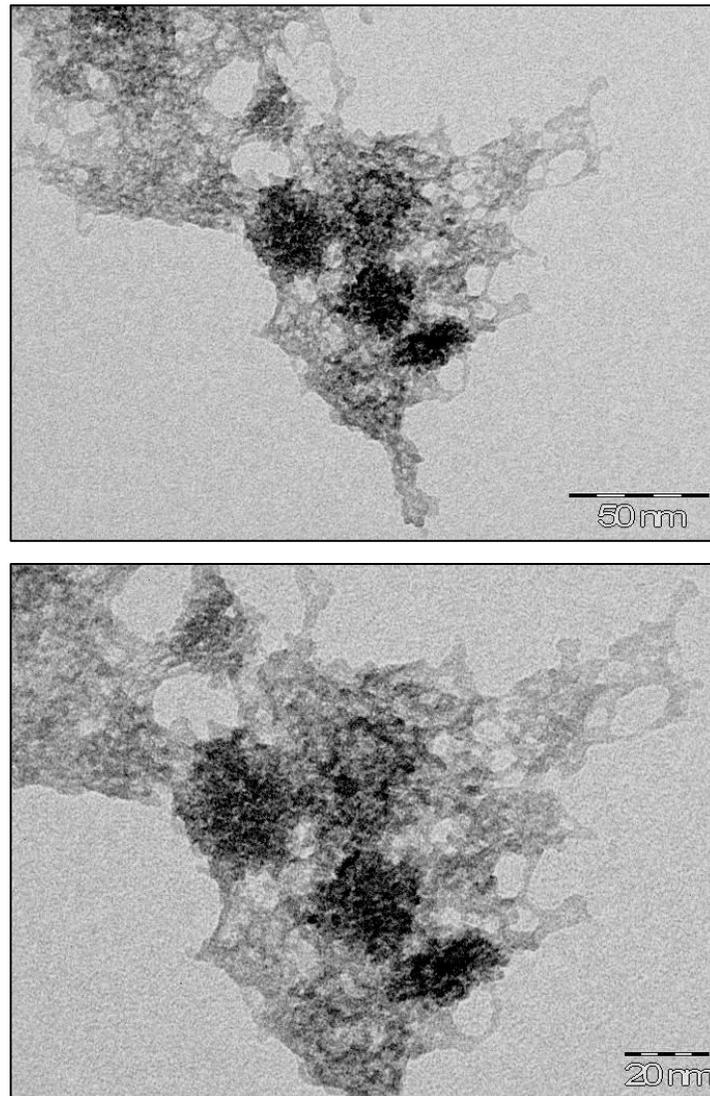


Figura 34 Imagen de TEM de las NPs de HfO₂, 72 horas de tiempo de reacción.

La Figura 34 se muestran las imágenes de la síntesis de HfO₂ a 72 horas de tiempo de reacción y una temperatura de 120°C, muestra la formación de nanopartículas con un tamaño aproximado de entre 25nm y 35nm, embebidas en una matriz orgánica.

Se observa un aumento en el número y tamaño de las partículas con respecto a la muestra de 48 horas de reacción, así como el cambio de forma en algunas de las partículas de circular a ovaladas, aunado a la disminución de la fase amorfa.

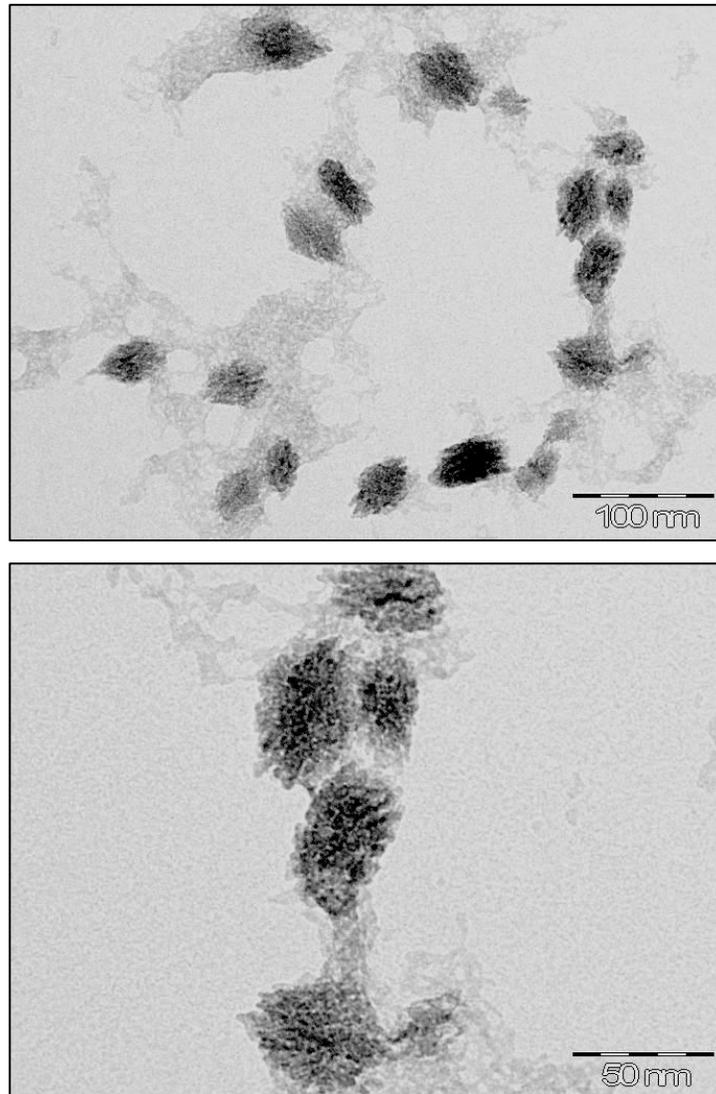


Figura 35 Imagen de TEM de las NPs de HfO₂, 90 horas de tiempo de reacción.

En la Figura 35 se observan las imágenes correspondientes a la muestra sintetizada a 90 horas de tiempo de reacción y una temperatura de 120°C, muestra la formación de nanopartículas con un tamaño aproximado de entre 35nm y 50nm, embebidas en una matriz orgánica.

Al igual que en las imágenes anteriores se observa un aumento en el número y tamaño de las partículas con respecto a las muestras con tiempos de reacción de 48 y 72 horas. También se observa que las nanopartículas presentan una forma ovoide, sumado a la marcada disminución de la fase orgánica envolvente.

Este aumento en el número de partículas, aunado a la disminución en la fase amorfa, confirma lo mostrado por difracción de Rayos X, al presentar esta muestra un patrón de difracción con picos más definidos y una reducción en el *background*.

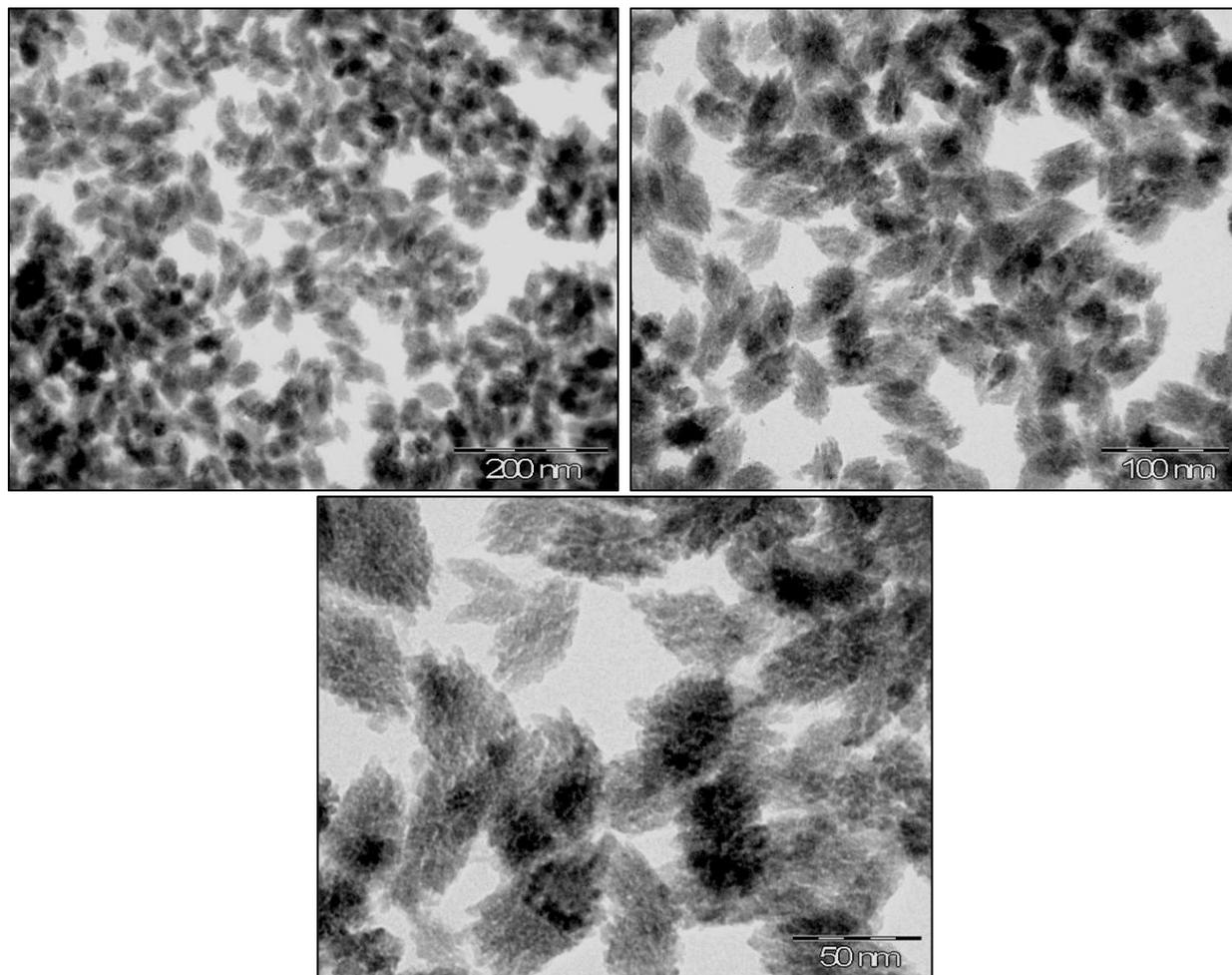


Figura 36 Imagen de TEM de las NPs de HfO₂, 120 horas de tiempo de reacción.

En las imágenes de la Figura 36 correspondientes a la muestra sintetizada a 120 horas de reacción a 120°C de temperatura, es posible observar un gran número de partículas, con un tamaño promedio de 50 nm, y una forma ovalada en todos los casos, además de la pérdida de la fase orgánica. El cambio de forma de las nanopartículas de HfO₂:Eu³⁺ de esféricas a ovaladas en función del tiempo de reacción, sugiere un crecimiento preferencial, lo cual ya se discutió en el análisis de difracción de Rayos X. Por otro lado la disminución de la fase orgánica (la cual también es apreciable en el análisis de DRX), sugiere que la presencia de esta ayuda en el equilibrio termodinámico de las partículas, contribuyendo a que mantengan una forma esférica.

4.2.3 Análisis Elemental.

La composición química de las nanopartículas de HfO_2 , impurificadas con Eu^{3+} , sintetizadas por vía hidrotermal, se determinó mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS) con un detector de Si-Li marca Oxford modelo Pentafet instalado en un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío de la marca JEOL, modelo JSM-6390LV. Las condiciones empleadas para llevar a cabo las mediciones fueron, voltaje acelerador de 20 kV, distancia de trabajo de 11 mm, tiempo de adquisición de 100 segundos.

Tiempo de Reacción (hrs)	Hafnio	Oxígeno	Europio	Cloro
	% Atómico			
24	25.15%	72.97%	0.20%	1.68%
48	23.70%	74.06%	0.14%	2.10%
72	23.30%	73.22%	0.29%	3.19%
96	26.43%	72.16%	0.29%	1.12%
120	28.32%	68.77%	0.29%	2.62%

Tabla 6 Medición EDS % Atómico de NPs de HfO_2 impurificadas con Eu^{3+} (1%).

En la Tabla 5 se muestran los porcentajes atómicos relativos de Hafnio, Oxígeno, Europio y Cloro, elementos presentes en las nanopartículas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ en función del tiempo de reacción.

Los resultados de EDS muestran la presencia de cloro (Cl) en todas las muestras, debido a que la reacción química no es completamente eficiente (como la mayoría de las reacciones químicas), las cantidades de cloro presentes a las pequeñas de los reactivos precursores que no logran reaccionar.

En los resultados de las mediciones por EDS para determinar la composición elemental de las nanopartículas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos en la Figura 37, muestran que al ir aumentando el tiempo de reacción, los valores obtenidos se aproximan a la relación estequiométrica esperada de hafnio-oxígeno (Oxígeno 66% - Hafnio 33%). Por lo que la muestra correspondiente a 120 horas de reacción (temperatura 120°C) es la que más se acerca a esta relación.

Cabe destacar, que es justamente esta muestra la que presenta nanopartículas con forma ovalada, atribuida a un crecimiento preferencial, como ya se discutió anteriormente, además, esta muestra no presenta presencia de material orgánico.

Por el contrario las muestras con 48 y 72 horas de reacción (temperatura 120°C) son las que difieren más en la relación estequiométrica esperada (Oxígeno 66% - Hafnio 33%). Por otra parte la muestra a 24 horas de reacción (temperatura 120°C), presenta una relación más cercana la esperada, pero esta muestra solo presenta fase amorfa.

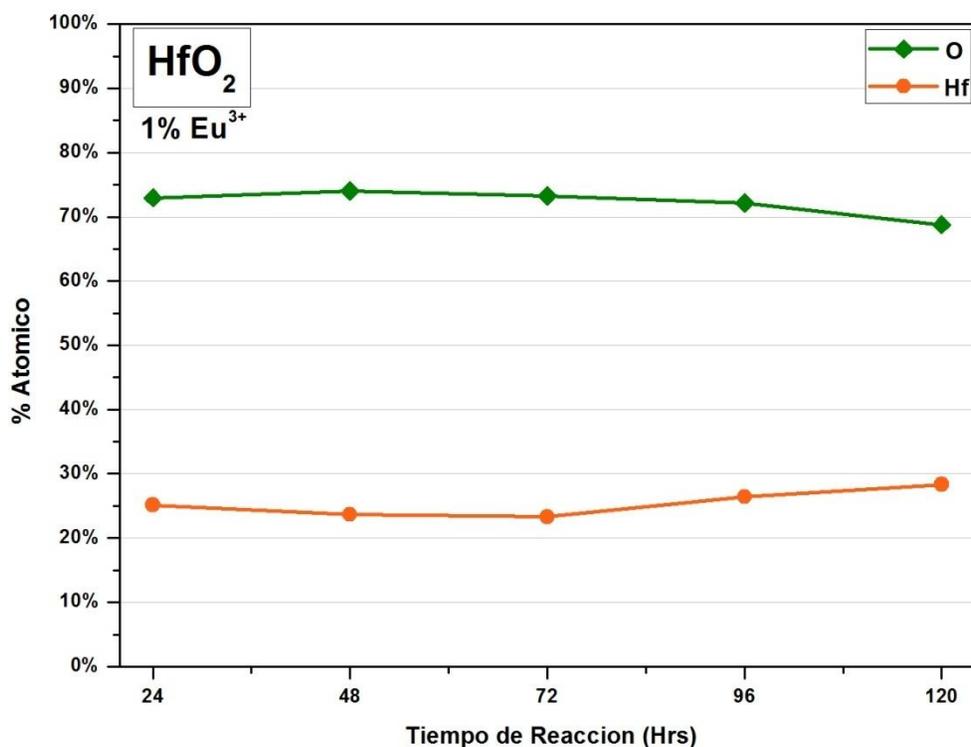


Figura 37 Comportamiento del porcentaje atómico relativo para el Hafnio y el Oxígeno en función del tiempo de reacción.

Los resultados mostrados en la Figura 38, muestran la concentración de Europio (Eu⁺) se mantiene constante en las muestras a partir de 72 horas de reacción en adelante. Y la presencia de cloro (Cl) es baja en todas las muestras con un máximo de 3.2%.

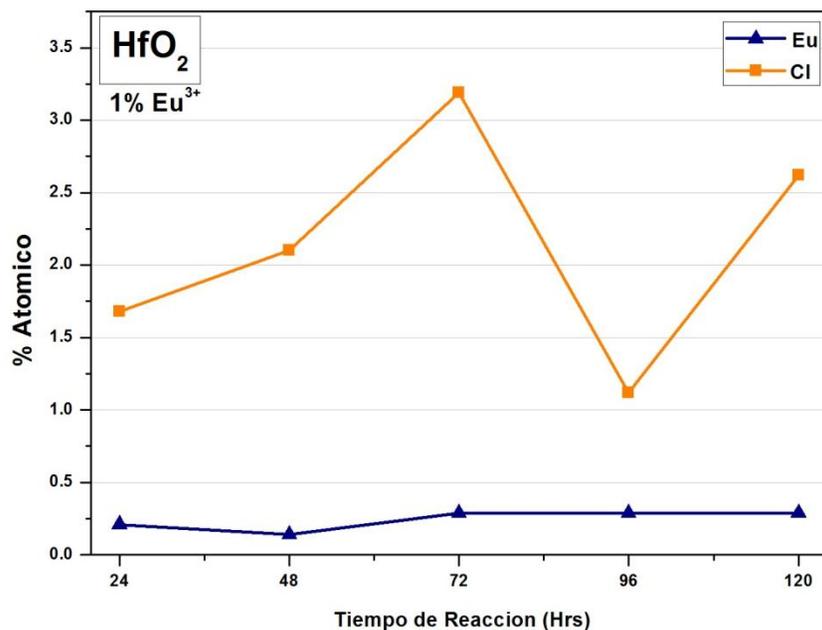


Figura 38 Comportamiento del % Atómico relativo para el Cloro (Cl) y el Europio (Eu) en función del tiempo de reacción.

La disminución en la concentración de Eu^+ en la muestra se puede atribuir al cambio de fase amorfa al estado cristalino.

	Con L-His	Sin L-His
Oxigeno	72.28%	72.06%
Hafnio	27.30%	25.89%
Europio	0.42%	0.00%
Cloro	0.00%	2.05%

Tabla 7 Medición EDS % Atómico de NPs de HfO_2 impurificadas con Eu^{3+} (3%) con y sin L-Histidina.

La Tabla 7 muestra los resultados de EDS para dos muestras sintetizadas a 150°C con un tiempo de reacción de 24 horas. Se observa que mientras que la muestra con Histidina el cloro (Cl) no se detecta y contiene Europio (Eu), la muestra sin Histidina no presenta el impurificante y por el contrario la presencia de cloro (Cl) es considerable.

4.2.4 Análisis de Absorción Óptica.

Para determinar el tamaño de la banda de energía prohibida (GAP) de las suspensiones que contienen a las nanopartículas de HfO_2 , se empleó la espectroscopia UV-Visible, con una fuente de Deuterio-Tungsteno, en un rango de 200 a 800 nm.

Las mediciones se realizan a temperatura ambiente, empleando una celdilla de cuarzo, donde se vierten las soluciones de las nanopartículas $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ a una concentración 0.04M, y una concentración del impurificante del 1.3% (At), las cuales son depositadas dentro de una celdilla de cuarzo.

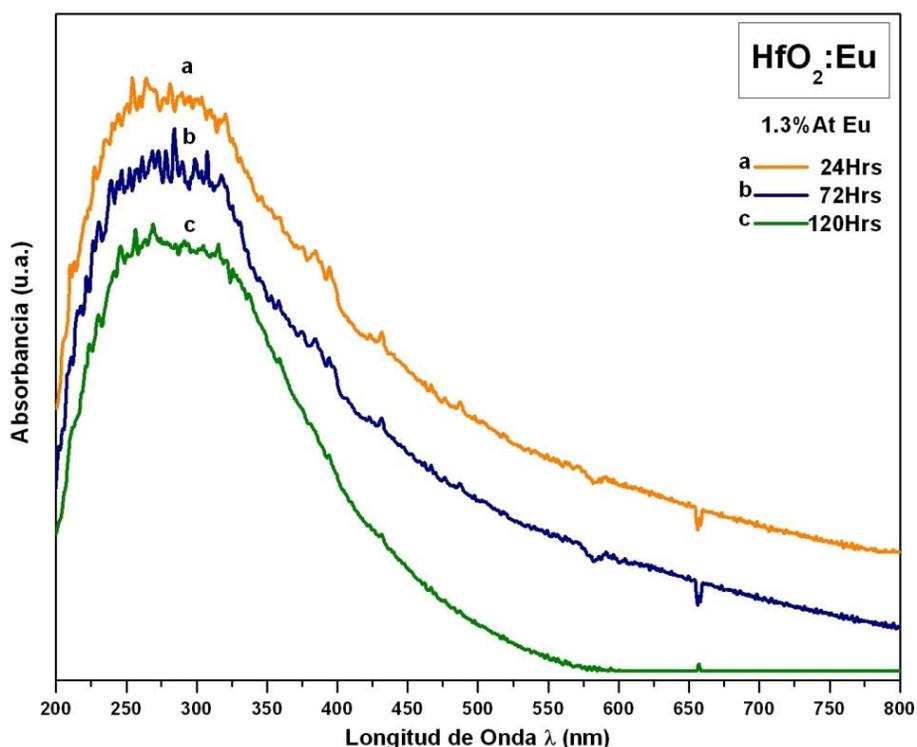


Figura 39 Espectros de UV-Vis de las NPs de HfO_2 a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 39 muestra los espectros obtenidos para las soluciones de NPs de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ recubiertas con L-Histidina, en la cual se puede apreciar que dos aspectos importantes.

El primero de ellos es que el ancho de los picos, el cual está directamente relacionado con la distribución de tamaño de partículas, se mantiene sin variaciones importantes a diferentes tiempos de reacción.

El segundo es el borde de absorción, el cual está relacionado, si no de forma directa, si de manera implícita, con la energía necesaria para llevar a cabo transiciones electrónicas dentro del material.

Tomando el borde de absorción se puede calcular el *GAP* a partir de la longitud de onda asociada a este, mediante la ecuación de la cuantización de la energía de Planck [Ec.(15)].

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec.(15)}$$

$$E = \frac{(4.13 \times 10^{-15} \text{ eVs})(2.99 \times 10^8 \text{ m/s})}{450 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.74 \text{ eV}$$

El *GAP* calculado resultante es de **2.74 eV (4.39 × 10⁻¹⁹ J)**, el cual es menor al **5.68 eV** [41] reportados para el material intrínseco, esto se puede atribuir a la energía del borde de absorción corresponde a la energía que absorbe el surfactante.

4.2.5 Análisis Óptico.

El Europio pertenece al grupo de las tierras raras (lantánidos). Los iones de de tierras raras se emplean comúnmente para la fabricación de luminóforos, en los cuales son incorporados a los materiales en forma divalente (2+) o trivalente (3+), el cual nos atañe en este trabajo. En los iones trivalentes las transiciones electrónicas se dan entre las capas $4f \rightarrow 4f$, mientras que los iones divalentes deben su emisión por transiciones de tipo $f \rightarrow d$, lo que origina que las propiedades espectroscópicas entre ambos iones sean muy diferentes. [23]

En la literatura se reporta que las principales bandas de emisión para los iones de Europio trivalentes, están localizadas en la región anaranjado-rojo del espectro visible, debido a las transiciones electrónicas $4f \rightarrow 4f$. [42]

El análisis óptico de las suspensiones de nanopartículas luminiscentes de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ recubiertas con L-Histidina se llevo a cabo a temperatura ambiente, en un espectrofluorímetro Fluoro Max[®]-P, cuya fuente de excitación, es una lámpara de Xenón de emisión continua de 150-300 watts.

También se emplearon para las mediciones dos filtros. El primero de ellos para la fuente de excitación con un corte toda longitud de onda mayor a 350nm. El segundo en el detector con un corte de toda longitud de onda menor a 550nm, con el fin de minimizar el efecto de emisión de la matriz de HfO_2 , dado que la emisión reportada para este material se encuentra en el azul-ultravioleta cercano.

Un primer acercamiento para determinar la longitud de onda de excitación (λ_{EX}) se realizó, empleando una lámpara de mercurio (UV) de 4 watts con dos longitudes de onda (254nm y 365nm). Se observó que la mayor intensidad de emisión del Europio (emisión rojiza) se consiguió cuando se empleó la longitud de onda corta (254nm), como se muestra en la Figura 40, con lo cual nos da una aproximación de la longitud de onda de excitación.



Figura 40 Fotos de las NPs de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ impurificadas de izq. a der. (0%, 1.3%, 2%, 3%, 5%, 7.5%), Temp. 120°C. $\lambda_{\text{EX}}=254\text{nm}$.

Para el análisis óptico de las soluciones de nanopartículas en el espectrofluorímetro, en primera instancia se obtuvo el espectro de excitación, para lo cual se fijó la longitud de onda de emisión (λ_{EM}) en 615nm, dado que es esta longitud de onda la de mayor emisión para el Europio(III) de acuerdo a lo reportado en la literatura, y se realizó un barrido espectral entre 200nm y 400nm, con el fin de determinar la longitud de onda de excitación óptima.

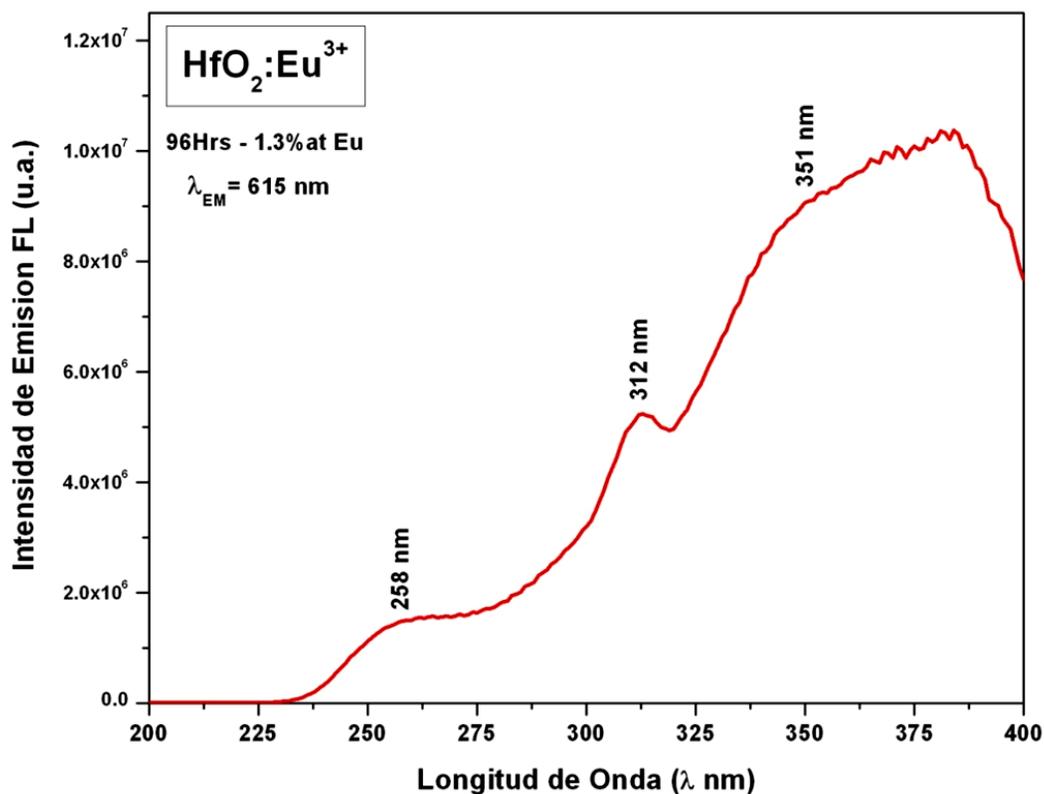


Figura 41 Espectros de excitación de las NPs de HfO₂:Eu³⁺ 1.3%, 96 hrs de reacción.

En la Figura 41 se observa el espectro de excitación para la muestra de 96 horas de reacción, a una temperatura de 120°C, y una concentración del impurificante Eu³⁺ de 1.3%. En el espectro se observan tres máximos en 258nm, 312nm y 351nm, para una $\lambda_{EM} = 615$ nm.

En la Figura 42 se muestran los espectros de emisión para los tres máximos encontrados en el espectro de excitación de la muestra de 96 horas de reacción, a una temperatura de 120°C, y una concentración del impurificante Eu³⁺ de 1.3%.

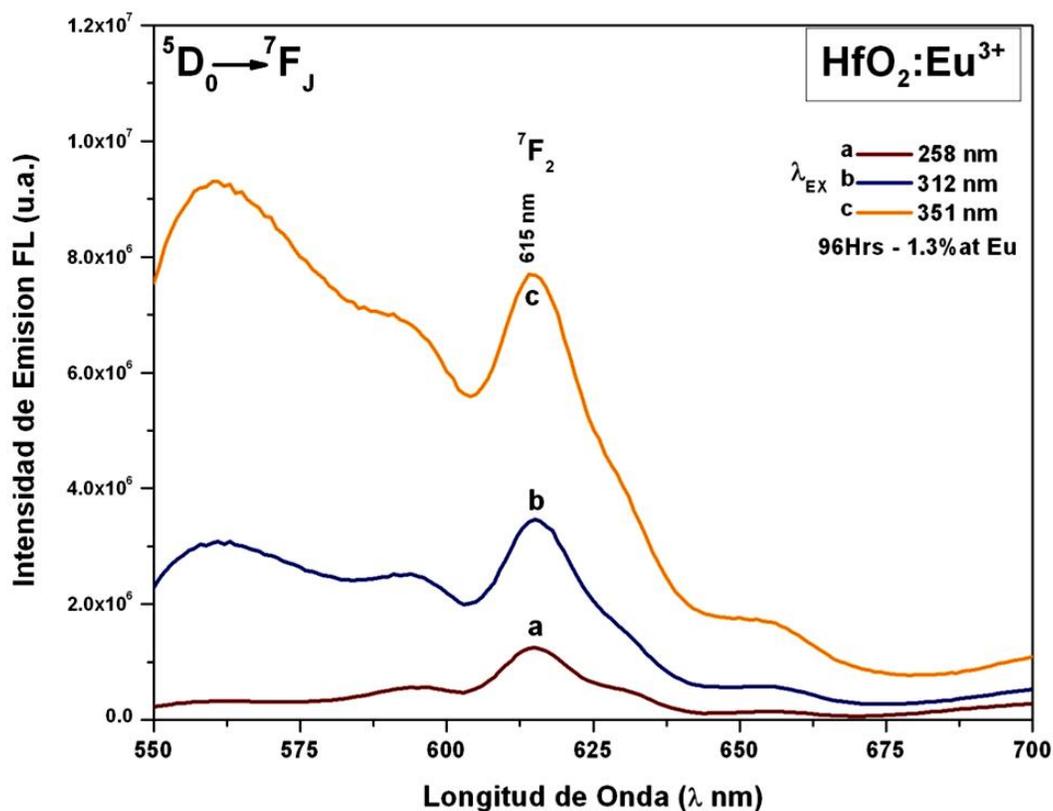


Figura 42 Espectros de emisión de las NPs de HfO₂:Eu³⁺ 1.3%, 96 hrs para los tres máximos de excitación.

Se observa que para las longitudes de onda de excitación (λ_{EX}) de 312nm y 351nm aparece un pico falso cercano a 560nm, mayormente marcado para $\lambda_{EX} = 351$ nm, el cual se debe en primera instancia a la emisión de la matriz de HfO₂, la cual es continua desde 400nm aproximadamente, pero en el espectro se muestra como un pico debido al filtro empleado (550nm).

Para el caso de $\lambda_{EX} = 312$ nm la emisión de la matriz es comparable con la emisión del impurificante, mientras que para el caso de $\lambda_{EX} = 351$ nm la emisión de la matriz resulta mayor que la del impurificante.

Por otra parte se observa que para el caso de $\lambda_{EX} = 258$ nm, la intensidad en la emisión es la menor de las 3 longitudes de excitación encontradas, mas sin embargo, la emisión predominante corresponde al ion de tierra rara (Eu³⁺), por lo cual se empleo esta longitud de onda como la optima para excitar al impurificante.

Empleando la longitud de onda de excitación óptima para los iones de Europio ($\lambda_{EX}=258\text{nm}$), se analizaron las suspensiones de nanopartículas de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ recubiertas con L-Histidina, con una misma concentración de impurificante de 1.3% a diferentes tiempos de reacción (de 24 a 120 horas).

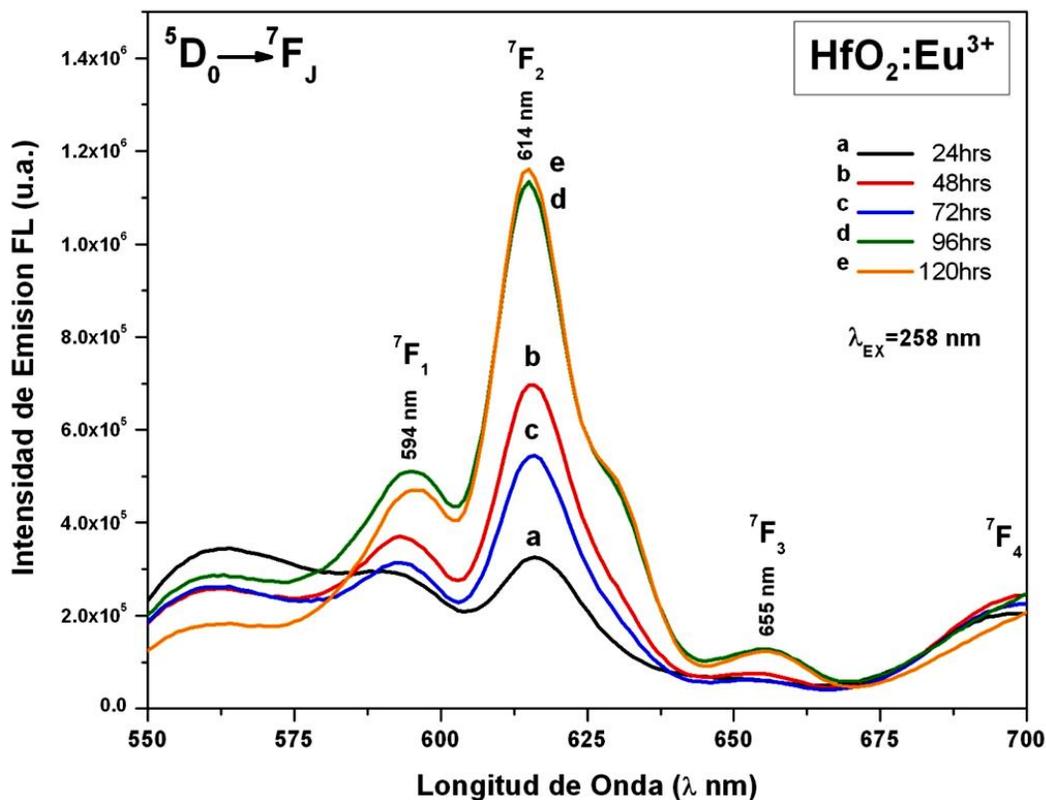


Figura 43 Espectros de emisión de las NPs de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1.3%, a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 43, se observa el espectro de emisión de las nanopartículas a 1.3% de concentración de Eu, a diferentes tiempos de reacción. Se observan cinco picos de emisiones definidos, centradas en 594 nm, 614 nm, 655 nm y 700 nm, correspondientes a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ del Europio trivalente.

Analizando el espectro de emisión se observa que la emisión más intensa se localiza en 614 nm, correspondiente a las muestras con 96 y 120 horas de tiempo de reacción. Dado que la emisión de la muestra con 120 horas de reacción es equiparable con la muestra a 96 horas de reacción, resulta innecesario continuar la síntesis de muestras a mayores tiempos de reacción.

El estudio de la emisión luminiscente para estas muestras, demuestra que esta, está directamente relacionada con la cristalinidad y tamaño de partícula, por lo que aun cuando existe un mayor número de nanopartículas en la muestra a 120 horas de reacción con respecto a la de 96 horas, ambas presentan casi la misma intensidad de emisión luminiscente.

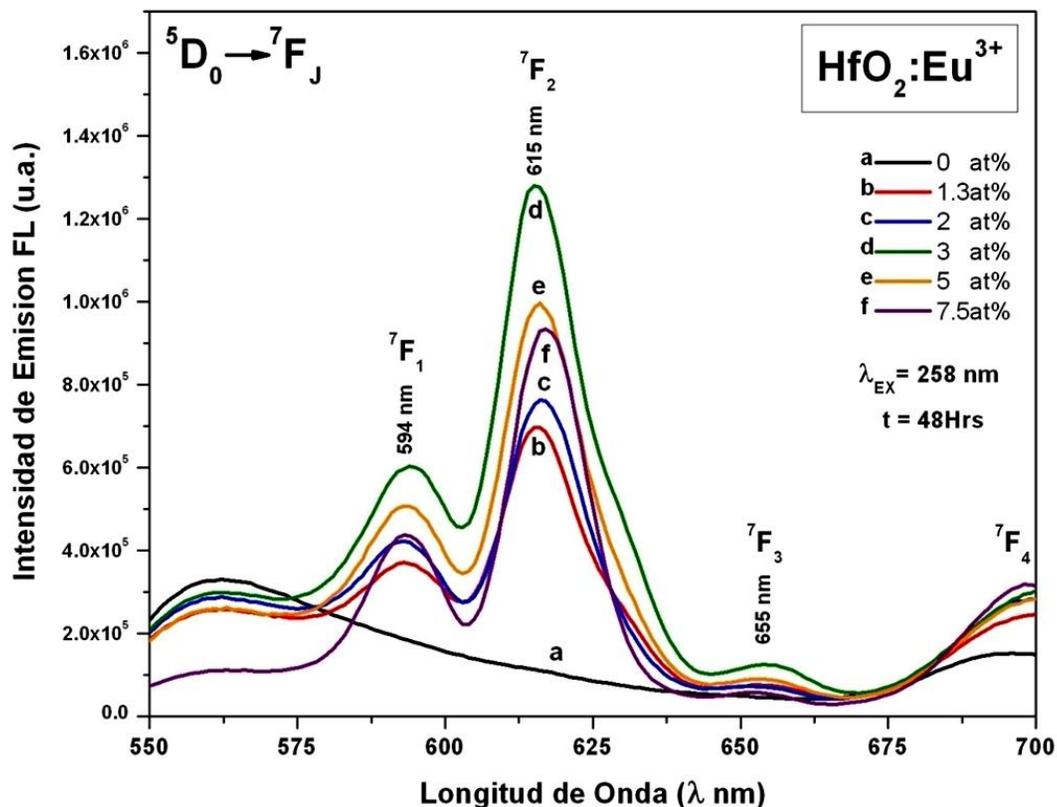


Figura 44 Espectros de emisión de las NPs de HfO₂:Eu³⁺ a diferentes concentraciones de Eu³⁺, 48 horas de tiempo de reacción.

En la Figura 44, se muestran los espectros de emisión luminiscente las nanopartículas de HfO₂:Eu³⁺ recubiertas con L-Histidina, a una temperatura de reacción de 120°C y con un mismo tiempo de reacción (48 horas) con diferentes concentraciones del impurificante (Eu³⁺) de 0%, 1.3%, 2%, 3%, 5% y 7.5%, empleando una λ_{EX} = 258 nm.

En este espectro se observan cinco picos de emisiones definidos, centradas en 594 nm, 615 nm, 655 nm y 700 nm, que corresponden a las transiciones del Europio trivalente, analizadas anteriormente.

El espectro para la muestra intrínseca, es decir sin impurificante, únicamente muestra el pico falso debido al filtro y a la emisión de la matriz, lo que confirma lo ya mencionado. También se puede observar que la emisión luminiscente aumenta conforme aumenta la concentración del impurificante, hasta llegar a un máximo de emisión cuando la concentración del impurificante llega a 3%. Es a partir de este punto que la emisión disminuye conforme aumenta la concentración del impurificante, esto se puede atribuir al fenómeno de "*concentration quenching*".

Dados los resultados obtenidos por ambos espectros de emisión luminiscente (variación de tiempo, variación de impurificante), indica que la mejor emisión para las nanopartículas $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ recubiertas con L-Histidina, a una temperatura de reacción de 120°C , será con muestras sintetizadas a un tiempo de reacción de 90 horas con una concentración del impurificante de 3%.

CONCLUSIONES

La síntesis por vía hidrotérmica, resultó ser un método viable para la obtención de nanopartículas de HfO₂ impurificadas con Eu³⁺, a bajas temperaturas (120°C) lo que permite el uso de la L-histidina como surfactante; además de ser una técnica de bajo costo, manejo fácil y sencillo.

En el estudio de la estructura cristalina de las nanopartículas de HfO₂, el análisis de los difractogramas de rayos X, mostró que el material pasa de tener una estructura mayoritariamente amorfa para tiempos cortos de reacción, a una estructura cristalina bien definida en la fase monoclinica, para tiempos de reacción largos. Los difractogramas también reflejan la existencia de un crecimiento preferencial de las nanopartículas en función del tiempo de reacción. Mayores de 72 hrs.

En el análisis del tamaño de las nanopartículas por medio de microscopia electrónica de transmisión, se pudo observar que existe un cambio de forma en las nanopartículas de esféricas a ovoides, conforme aumenta el tiempo de reacción. Este cambio podría estar asociado con un crecimiento preferencial de los cristales, lo cual se observó en los difractogramas de rayos x. También fue posible observar que el recubrimiento orgánico disminuye con el tiempo de reacción, hasta perderse por completo en un tiempo de 120 horas.

Los resultados de composición química de las nanopartículas mostraron la presencia de cloro en todas las muestras, debido al empleo de cloruro como elementos precursores. en la que se parte de cloruro para la síntesis. Por otra parte, se observa que conforme aumenta el tiempo de reacción, el sistema se acerca a la relación estequiométrica (Hf/O). Además, también se puede apreciar que la concentración de europio se mantiene estable para mayores tiempos de reacción a partir de 72 horas de reacción.

El análisis de las pruebas fotoluminiscentes mostraron líneas de emisión para las suspensiones de las nanopartículas impurificadas centradas en 594 nm, 614 nm, 655 nm y 700 nm, correspondientes a las transiciones ⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₂, ⁵D₀ → ⁷F₃ y ⁵D₀ → ⁷F₄, del Europio. Se encontró que la máxima emisión

del europio, junto con la emisión de la matriz se obtiene empleando una longitud de onda de excitación ($\lambda_{EX} = 258 \text{ nm}$).

Al analizar las muestras con esta λ_{EX} , se observa, que la máxima emisión se obtiene a partir de 96 horas de reacción, manteniéndose prácticamente sin cambios a mayor tiempo de reacción. Además, se observa que la concentración de europio que dio la máxima intensidad de la emisión fue de 3%.

Resulta de especial interés, el que se encuentre la fase orgánica presente en la superficie de las nanopartículas, en las muestras que presentan la mejor emisión en función del tiempo. Lo que abre la posibilidad de su empleo en diversas aplicaciones dentro de la bioquímica analítica.

ANEXOS

Anexo 1 Configuraciones Electrónicas TR³⁺

Número atómico	Nombre y símbolo	Configuración electrónica		Radio iónico (Å)
		TR	TR ³⁺	
21	Escandio, Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	3d ¹	1.010
39	Itrio, Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	4d ¹	1.159
57	Lantano, La	[Xe]6s ² 5d ¹	4f ⁰	1.300
58	Cerio, Ce	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	4f ¹	1.283
59	Praseodimio, Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	4f ²	1.266
60	Neodimio, Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	4f ³	1.249
61	Promecio, Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	1.233
62	Samario, Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	1.219
63	Europio, Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	1.206
64	Gadolinio, Gd	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	4f ⁷	1.193
65	Terbio, Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	1.180
66	Disproσιο, Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	1.167
67	Holmio, Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	1.155
68	Erbio, Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	1.144
69	Tulio, Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	1.134
70	Yterbio, Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	1.125
71	Lutecio, Lu	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	4f ¹⁴	1.117

Tabla 8 Configuraciones electrónicas de las tierras raras TR neutras y trivalentes, radios iónicos de las TR³⁺ octacoordinadas

Anexo 2 Diagrama de Dieke

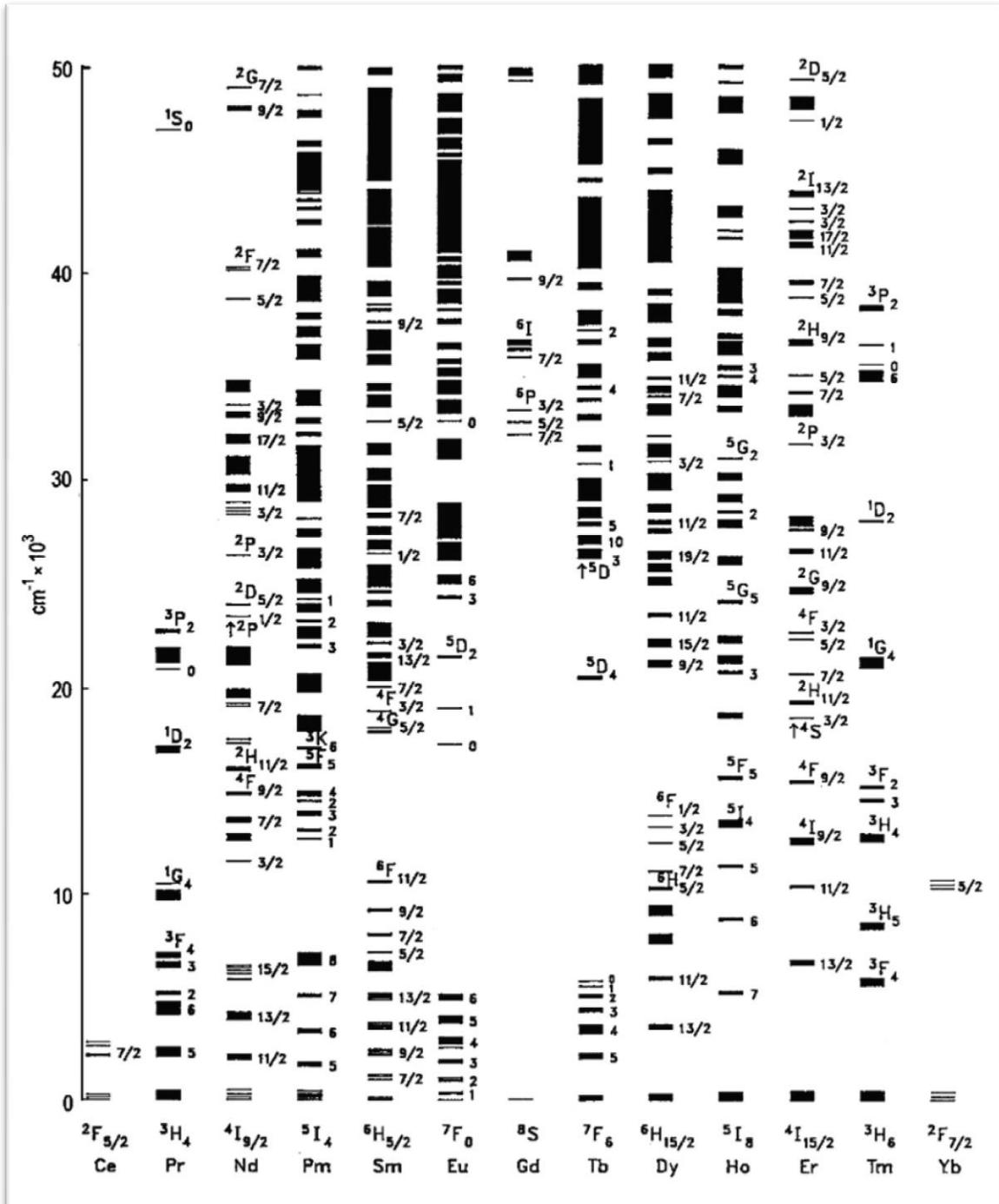


Figura 45 Diagrama de Dieke. [19]

Anexo 3 Análisis de Fases y Cartas de Difracción

Match! Phase Analysis Report

Sample: HfO₂ - 120hrs

Sample Data

Filename Hf-014.raw
Data collected 07/01/11 16:30:07
Data range 5.000° to 80.002°
Number of points 1527
Step size 0.049
Alpha2 subtracted Yes
Background subtr. Yes
Data smoothed Yes
Radiation Cu-Ka
Wavelength 1.541874 Å

Candidates

Name	Formula	Entry No.	FoM
Hafnium Oxide	Hf O2	00-034-0104	0.857504
Hafnium Oxide	Hf O2	01-074-1506	0.851497
Hafnium Oxide	Hf O2	00-043-1017	0.850064
Hafnium Oxide	Hf O2	03-065-1142	0.849553
Hafnium Oxide (Baddeleyite)	Hf O2	01-078-0050	0.849498
Hafnium Oxide	Hf O2	01-078-0049	0.847385
Hafnium Oxide	Hf O2	00-006-0318	0.832235

Search-Match

Settings

Profile data used No
Automatic zeropoint adaptation Yes
Minimum figure-of-merit (FoM) 0.60
Parameter/influence 2theta 0.50
Parameter/influence intensities 0.50
Parameter multiple/single phase(s) 0.50

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM
1	17.49	5.0721	112.81	0.4915
2	24.13	3.6885	219.18	0.4915
3	24.55	3.6264	194.74	0.4915
4	25.34	3.5153	38.45	0.4915
5	26.49	3.3649	37.31	0.4915
6	28.18	3.1668	1000.00	0.4915
7	29.22	3.0568	100.64	0.4915
8	29.58	3.0205	64.00	0.4915
9	29.85	2.9929	56.77	0.4915
10	30.25	2.9545	67.02	0.4915
11	31.66	2.8262	799.44	0.4915
12	33.11	2.7056	50.22	0.4915
13	33.42	2.6814	56.89	0.4915
14	34.17	2.6238	394.22	0.4915
15	34.60	2.5925	335.89	0.4915
16	35.40	2.5358	340.52	0.4915
17	38.80	2.3208	88.97	0.4915
18	40.70	2.2167	147.32	0.4915
19	41.46	2.1780	108.56	0.4915
20	45.11	2.0099	105.17	0.4915
21	48.80	1.8662	62.82	0.4915
22	49.43	1.8438	271.59	0.4915
23	50.39	1.8109	411.50	0.4915
24	51.25	1.7825	87.77	0.4915
25	51.53	1.7735	56.62	0.4915
26	51.79	1.7652	38.14	0.4915
27	54.32	1.6890	139.52	0.4915
28	54.53	1.6828	143.85	0.4915
29	55.44	1.6574	278.10	0.4915
30	56.24	1.6356	178.39	0.4915
31	56.59	1.6265	74.99	0.4915
32	57.10	1.6130	93.37	0.4915
33	57.33	1.6071	84.09	0.4915
34	58.21	1.5850	116.05	0.4915
35	58.93	1.5673	40.39	0.4915
36	60.14	1.5387	145.81	0.4915
37	60.70	1.5258	40.08	0.4915
38	61.65	1.5046	222.48	0.4915
39	62.34	1.4896	44.15	0.4915
40	62.65	1.4829	43.13	0.4915
41	63.30	1.4692	113.01	0.4915
42	63.73	1.4603	42.71	0.4915
43	64.17	1.4513	66.53	0.4915
44	64.52	1.4443	46.85	0.4915
45	65.18	1.4313	33.82	0.4915
46	66.03	1.4149	117.54	0.4915
47	69.24	1.3569	39.23	0.4915
48	70.99	1.3277	75.07	0.4915
49	71.25	1.3236	57.94	0.4915
50	72.13	1.3096	47.22	0.4915
51	72.51	1.3036	35.17	0.4915
52	72.97	1.2965	43.01	0.4915
53	75.50	1.2592	51.57	0.4915

Phase classification

Name Hafnium Oxide
 Formula HfO₂
 Pearson symbol mP12
 Quality * (Excellent)

Bibliographic data

Publication
 Reference Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 20, 54 (1983)

Crystal structure

Published crystallographic data
 Space group P2₁/a (14)
 Crystal system monoclinic
 Cell parameters a=5.2851 Å b=5.1819 Å c=5.1157 Å β=99.259 °
 Cell volume 138.28 Å³
 Z 4

Diffraction data

Published diffraction lines

d [Å]	Int.	hkl	Remark	d [Å]	Int.	hkl	Remark
5.05105	6	0 0 1		1.22298	2	-3 3 1	
3.67701	16	1 1 0		1.21618	1	4 0 1	
3.61635	12	0 1 1		1.20861	<1	-4 1 2	
3.14708	100	-1 1 1		1.20556	3	2 3 2	Multiply indexed line.
2.82341	78	1 1 1		1.20556	3	0 3 3	Multiply indexed line.
2.60802	25	2 0 0		1.18665	<1	3 2 2	
2.59069	20	0 2 0		1.18392	<1	4 1 1	
2.52436	23	0 0 2		1.17657	1	2 2 3	
2.487	7	-2 0 1		1.17266	3	-4 2 1	
2.32043	9	1 2 0		1.16508	<1	4 2 0	
2.30501	1	0 2 1		1.16127	3	3 3 1	
2.26902	<1	0 1 2		1.15508	3	-3 3 2	
2.24226	2	-1 1 1		1.15246	2	0 4 2	
2.20104	15	-1 1 2		1.14582	3	1 3 3	Doubly indexed line.
2.17917	5	2 0 1		1.14582	3	-2 3 3	Doubly indexed line.
2.16781	5	-1 2 1		1.14319	3	-1 4 2	
2.00883	5	2 1 1		1.13482	2	0 2 4	
1.98027	7	-2 0 2		1.12177	1	-4 0 3	
1.84937	3	-2 1 2		1.11359	<1	2 4 1	
1.83786	18	2 2 0		1.10853	2	1 4 2	
1.80794	23	0 2 2		1.10092	3	4 2 1	
1.7936	12	-2 2 1		1.09699	3	3 1 3	
1.77265	6	-1 2 2		1.08944	1	4 0 2	
1.68345	12	2 0 2	Doubly indexed line.	1.08537	3	-3 1 4	
1.68345	12	0 0 3	Doubly indexed line.	1.07706	1	1 2 4	
1.66733	1	2 2 1		1.07063	1	2 0 4	
1.6483	13	3 1 0		1.04923	2	2 3 3	
1.6431	10	-3 1 1		1.04072	1	4 3 0	
1.63418	9	0 3 1		1.039	2	3 4 0	
1.6006	9	0 1 3	Multiply indexed line.	1.03762	1	-3 4 1	
1.6006	9	-1 1 3	Multiply indexed line.	1.02968	2	-4 2 3	
1.58326	7	-1 3 1		1.02669	3	2 4 2	Multiply indexed line.
1.57317	5	-2 2 2		1.02669	3	0 4 3	Multiply indexed line.
1.537	9	1 3 1		1.0256	1	-1 3 4	
1.53059	9	-2 0 3		1.02281	3	5 1 0	
1.50087	6	3 1 1		1.01913	<1	0 3 4	
1.48806	8	-3 1 2		1.01528	2	0 5 1	
1.46872	11	1 1 3		1.00983	2	0 0 5	
1.44387	2	3 2 0		1.00906	1	-4 3 2	
1.44005	3	2 3 0	Doubly indexed line.	1.00447	3	-5 1 2	
1.44005	3	-3 2 1	Doubly indexed line.	0.997293	<1	-2 0 5	
1.42521	1	0 3 2		0.994317	2	4 3 1	
1.41845	3	-2 3 1		0.989465	2	2 2 4	
1.41181	9	2 2 2	Doubly indexed line.	0.977777	<1	-5 2 1	
1.41181	9	0 2 3	Doubly indexed line.	0.958818	<1	4 0 3	Doubly indexed line.
1.40832	4	-1 3 2		0.958818	<1	0 5 2	Doubly indexed line.
1.35368	3	2 3 1		0.95654	1	-2 5 1	
1.3414	1	3 2 1		0.946645	2	1 1 5	
1.33247	1	-3 2 2		0.94092	3	-4 3 3	Doubly indexed line.
1.31812	4	1 2 3	Doubly indexed line.	0.94092	3	0 2 5	Doubly indexed line.
1.31812	4	-2 2 3	Doubly indexed line.	0.935866	2	2 5 1	
1.31492	5	-4 0 1		0.933718	3	-3 3 4	
1.3041	1	4 0 0		0.930647	3	-2 2 5	
1.30169	2	-2 3 2		0.929707	3	3 4 2	
1.29551	2	0 4 0		0.924489	2	-3 4 3	
1.29271	1	3 1 2		0.922751	2	-4 4 1	
1.27947	1	2 1 3	Doubly indexed line.	0.918924	1	4 4 0	
1.27947	1	-3 1 3	Doubly indexed line.	0.918164	<1	-2 5 2	
1.26244	2	0 0 4		0.899767	1	5 1 2	
1.25736	4	1 4 0		0.899213	1	4 2 3	
1.23785	3	-1 1 4		0.892894	2	3 2 4	Doubly indexed line.
1.2315	<1	-1 4 1		0.892894	2	5 3 0	Doubly indexed line.
1.22535	2	3 3 0					

Experimental

Physical Properties

Calc. density 10.1 g/cm³
 Color Colorless

Remarks

Structure

Isostructural with $\sqrt{2}$ ZrO₂ (Geller and Corenzwit, 1953). The structure of $\sqrt{2}$ ZrO₂ was redetermined by McCullough and Trueblood (1959) and Adams and

Rogers (1959).

Polymorphism

Hafnium oxide has been reported to exist in 3 other polymorphic phases. Curtis, Doney, and Johnson (1954) report a tetragonal phase. Ruh et al. (1968) and Ruh and Corfield (1970) report inversion temperatures of the tetragonal to the cubic phase. Bocquillon et al. (1968) report an orthorhombic phase.

Additional pattern

PDF 6-318 (Geller and Corenzwit, 1953).
 Validated by calculated pattern 43-1017.

Sample preparation

The sample obtained from a commercial chemical company was heated at 1450 C for 96 hours, then at 1550 C for 48 hours.

Peak list of sample HfO2-96Hrs

<i>2theta</i>	<i>Intensity</i>	<i>FWHM</i>	<i>00-034-0104</i>	<i>2theta</i>	<i>Intensity</i>	<i>FWHM</i>	<i>00-034-0104</i>
17.49	112.8	0.4915	56.4	57.33	84.1	0.4915	84.6
24.13	219.2	0.4915	150.4	58.21	116.0	0.4915	65.8
24.55	194.7	0.4915	112.8	58.93	40.4	0.4915	47.0
25.34	38.4	0.4915	-	60.14	145.8	0.4915	84.6
26.49	37.3	0.4915	-	60.70	40.1	0.4915	84.6
28.18	1000.0	0.4915	939.9	61.65	222.5	0.4915	56.4
29.22	100.6	0.4915	-	62.34	44.1	0.4915	75.2
29.58	64.0	0.4915	-	62.65	43.1	0.4915	-
29.85	56.8	0.4915	-	63.30	113.0	0.4915	103.4
30.25	67.0	0.4915	-	63.73	42.7	0.4915	-
31.66	799.4	0.4915	733.1	64.17	66.5	0.4915	-
33.11	50.2	0.4915	-	64.52	46.9	0.4915	18.8
33.42	56.9	0.4915	-	65.18	33.8	0.4915	9.4
34.17	394.2	0.4915	-	66.03	117.5	0.4915	28.2
34.60	335.9	0.4915	235.0	69.24	39.2	0.4915	28.2
35.40	340.5	0.4915	216.2	70.99	75.1	0.4915	9.4
38.80	89.0	0.4915	84.6	71.25	57.9	0.4915	37.6
40.70	147.3	0.4915	18.8	72.13	47.2	0.4915	47.0
41.46	108.6	0.4915	47.0	72.51	35.2	0.4915	9.4
45.11	105.2	0.4915	47.0	72.97	43.0	0.4915	18.8
48.80	62.8	0.4915	-	74.10	-	-	9.4
49.43	271.6	0.4915	28.2	74.10	-	-	9.4
50.39	411.5	0.4915	216.2	75.50	51.6	0.4915	18.8
51.25	87.8	0.4915	112.8	75.63	-	-	37.6
51.53	56.6	0.4915	56.4	77.04	-	-	28.2
51.79	38.1	0.4915	-	77.51	-	-	9.4
54.32	139.5	0.4915	-	77.98	-	-	18.8
54.53	143.9	0.4915	112.8	78.16	-	-	18.8
55.44	278.1	0.4915	9.4	78.68	-	-	9.4
56.24	178.4	0.4915	94.0	79.27	-	-	9.4
56.59	75.0	0.4915	-	79.51	-	-	28.2
57.10	93.4	0.4915	-	79.51	-	-	28.2
57.33	84.1	0.4915	84.6				

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Avila-García, M. García-Hipólito, Characterization of gas sensing HfO₂ coatings synthesized by spray pyrolysis technique, *Sensors and Actuators*, B 133, pp. 302–307, (2008).
- [2] A. H. Kitai., *Solid State Luminescence*, Chapman and Hall, Great Britain 1993
- [3] A. J. Dekker. *Solid State Physics*. Macmillan & Co. LTD. (1970).
- [4] A.P. Alivisatos. "Perspective on the Physical Chemistry of semiconductor Nanocrystals", *J. Phys Chem.* 100, 13226-13239. (1996)
- [5] Aguallo-Lopez F., Catlow C.R.A., Townsend P.D. *Point defects in Materials*, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers (1988)
- [6] Ameneh Sahraneshin, Seiichi Takami, Daisuke Hojo, Kimitaka Minami, Toshihiko Arita, Tadafumi Adschiri, *Synthesis of Shape-Controlled and Organic-Hybridized Hafnium Oxide Nanoparticles under Sub- and Supercritical Hydrothermal Conditions* **The Journal of Supercritical Fluids** In Press, Accepted Manuscript.
- [7] Arnaud, N., Georges, J., 2003. *Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of Eu³⁺ and Tb³⁺ chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59, 1829–1840.
- [8] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, (Prentice Hall, New Jersey, USA, 2001)
- [9] Bharat Bajaj, B.D. Malhotra, Sunju Choi, *Preparation and characterization of bio-functionalized iron oxide nanoparticles for biomedical application* **Thin Solid Films** Volume 519, Issue 3, 30 November 2010, Pages 1219-1223.
- [10] Ball DW, *Physical chemistry*. Brooks/Cole-Thomson Learning, Singapore. (2003). Dujardin C. and Pedrini C. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 157, p.881-885, (2002).
- [11] C Chacón-Roa, J Guzmán-Mendoza, M Aguilar-Fruti, M García-Hipólito, O Alvarez-Fragoso and C Falcony. *Characterization of luminescent samarium doped HfO₂ coatings synthesized by spray pyrolysis technique*. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 015104 (7pp), (2008).
- [12] D. W. Abraham, M. M. Frank, and S. Guha, *Applied Physics Letters* 87, 252502, (2005).
- [13] Département de science des matériaux de Polytech'Lille
- [14] Dickson, E.F.G., Pollak, A., Diamandis, E.P., 1995. *Ultrasensitive bioanalytical assays using time-resolved fluorescence detection*. *Pharmacology and Therapeutics* 66, 207–235.
- [15] Dopazo García César, *¿Cavitar o no cavitar? La inevitable ubicuidad de las burbujas*. Discurso en la Sesión Inaugural del Año Académico 2008, Real Academia de Ingeniería, España (2008).
- [16] E. Pretsch, P. Bühlmann, *Structure Determination of Organic Compounds*, Chapter 9 UV/Vis Spec. (Springer, Berlin, Alemania, 2009)

-
- [17] E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Kruoka and D. Kahng. Electroluminescence of ZnS Lumocen Devices Containing Rare-Earth and Transition-Metal Fluorides, *Journal of Applied physics*, Vol. 40, No. 6, p. 2512-2519, (1969).
- [18] Furetta Claudio & Pao-Shan Weng, *Operational Thermoluminescence Dosimetry*, World Science (1998).
- [19] G. Blasse, B. C. Grabmaier. *Luminescents Materials*. Springer-Verlag, (1994).
- [20] G. Štefanić, S. Musić, K. Molčanov, *The crystallization process of HfO₂ and ZrO₂ under hydrothermal conditions* **Journal of Alloys and Compounds** Volume 387, Issues 1-2, 25 January 2005, Pages 300-307.
- [21] J.A. Field, A. Luna-Velasco, Cytotoxicity and physicochemical properties of hafnium oxide nanoparticles, *Chemosphere*, Volume 84, Issue 10, September 2011, Pages 1401-1407
- [22] J. C. Anderson, K. D. Leaver, et. al. *Ciencia de los Materiales*. Limusa Noriega editores, México (1998) 702 p.
- [23] J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solid*. John Wiley & Sons, Ltd 2005.
- [24] J.L. Mesa, "Síntesis y Procesado de Materiales Híbridos" Universidad del País Vasco, España
- [25] J. M. Khoshman, A. Khan, M. E. Kordesch. *Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings*. *Surface & Coatings Technology* 202, p. 2500-2502 (2008).
- [26] James A. Field, Antonia Luna-Velasco, Scott A. Boitano, Farhang Shadman, Buddy D. Ratner, Chris Barnes, Reyes Sierra-Alvarez, *Cytotoxicity and physicochemical properties of hafnium oxide nanoparticles*, **Chemosphere**, Volume 84, Issue 10, September 2011, Pages 1401-1407
- [27] K. V. Shalimova, *Física de los semiconductores*, Ed. Moscú (1976)
- [28] Kittel C., *Introduction to solid State Physics*; Chapter 9. Energy Bands, 4th Edition, 1971
- [29] Laudise, R.A. (1986). "Hydrothermal Synthesis of Crystals". *C&EN*. September 28: 30–43
- [30] M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai, *Thin Solid Films* 41, 247 (1977)
- [31] M. Fox. *Optical properties of solids*. Oxford University &Co LTD. 1970.
- [32] M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fregoso, J. Guzmán, E. Martínez and C. Falcony. *Characterization of HfO₂:Mn luminescent coatings deposited by spray pyrolysis*. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201, No. 15, R127-R130 /DOI 10.1002/pssa.200409076, (2004).
- [33] M. García Hipólito. *Preparación mediante la técnica de rocío pirolítico y caracterización estructural, morfológica, de composición elemental y luminiscente de óxido de circonio con impurezas de tierras raras (Tb, Eu) y elementos de transición (Mn)*. Tesis de doctorado, 243 p. (2002).
- [34] M. J. Biercuk, D. J. Monsma, M. Marcus, J. S. Becker, and R. G. Gordon, *Applied Physics*. Letters 83, 2405, (2003).
- [35] M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, O. Marty, J. Mugnier, *Optical Materials* 24, 51 (2003).

-
- [36] M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, C. Dujardin, J. Mugnier. *Elaboration, structural and spectroscopic properties of rare earth-doped yttrium-hafnium sol-gel oxide powders for scintillation applications*. Materials Science and Engineering **B10**, p. 12-15, (2003).
- [37] M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, O. Marty, J. Mugnier. *Annealing and doping effects on the structure of europium-doped HfO₂ sol-gel material*. Optical Materials **24**, p. 51-57, (2003).
- [38] Mattoussi H., Mauro J. M., Goldman E. R., Anderson G. P., Sundar V. C., Mikulec F. V., and Bawendi M. G., *Self- Assembly of CdSe-ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using and Engineered Recombinant Protein*, J. Am. Chem. Soc., 122, 12142-12150, 2000.
- [39] Meskin, P. E., Sharikov, F. Yu., "Rapid formation of nanocrystalline HfO₂ powders from amorphous HfOH under ultrasonically assisted hydrothermal treatment", Materials Chemistry and Physics, 104 (2-3), p.439-443, Aug 2007
- [40] Pavel E. Meskin, Felix Yu. Sharikov, Vladimir K. Ivanov, Bulat R. Churagulov, Yury D. Tretyakov, *Rapid formation of nanocrystalline HfO₂ powders from amorphous hafnium hydroxide under ultrasonically assisted hydrothermal treatment* **Materials Chemistry and Physics** Volume 104, Issues 2-3, 15 August 2007, Pages 439-443.
- [41] R. Chora-Coreolla, M. García-Hipólito, O. Alvarez-Fragoso, M. A. Alvarez-Pérez y C. Falcony. *Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con Eu³⁺ depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico*. Revista Mexicana de Física, **55**(3) 226-231 (2009).
- [42] R. Reisfeld, M. Zelner, A. Patra. *Journal of Alloys and Compounds*. 300-301 (2000) 147-151.
- [43] R. Sáez Puche, C. Cascales, P. Porcher y P. Maestro. *Tierras raras: materiales avanzados*. Anales de la Real Sociedad Española de Química, (2000).
- [44] R. S. Yadav, P. Mishra, and A. C. Pandey, Tuning the Band Gap of ZnO Nanoparticles by Ultrasonic Irradiation, Inorganic Materials, 2010, Vol. 46, No. 2, pp. 163–167.
- [45] Rack PD, Ilolloway PII (1998) Mater. Sci. Eng. R21:171. A
- [46] Rao C. N. R., Müller A., and Cheetham A. K. (Eds), *The Chemistry of Nanomaterials*. Chapter 2. Strategies for the Scalable Synthesis of Quantum dots and Related Nanodimensional Materials, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 15-17, 2004.
- [47] Ronda Cees. *Luminescence from Theory to Applications*. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, 260, (2008).
- [48] S. Capone, G. Leo, R. Rella, P. Siciliano and L. Vasanelli J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 16, No. 6, 3564, (1998).
- [49] S. Lange, V. Kiisk, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos. *Luminescence of RE-ions in HfO₂ thinfilms and some possible applications*. Optical Materials 28, p. 1238-1242, (2006).
- [50] S. Lysaght Patrick, Brendan Foran,, Gennadi Bersuker, Peijun J.Chen, Robert W. Murto and Howard R.Huff. *Physicochemical properties of HfO₂ in response to rapid thermal anneal*. Applied Physics Letters, Volume **82**, number 8 (2003).

-
- [51] Samad M. Edlou, Ali Smajkiewicz and Ghanim A. Al-Jumaily. *Optical properties and environmental stability of oxide coatings deposited by reactive sputtering*. Applied Optics Vol. 32, Issue 28, 5601-5605 (1993).
- [52] Seliger, H.H. and McElroy, W.D. (1965). *Light: Physical and Biological Action*. New York: Academic Press
- [53] Shionoya S, Yen WM, Phosphor handbook. CRC Press, Ney York, (1999).
- [54] Skoog, D.A.; Leary J.J; Principios de Análisis Instrumental, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill (1998)
- [55] Sukwon Jung, Yun Chan Kang, Jung Hyeun Kim. *Generation of phosphor particles for photoluminescence applications by spray pyrolysis*. J Mater Sci. **42**:9783-9794, (2007).D. W. Abraham, M. M. Frank, and S. Guha, Applied Physics Letters 87, 252502, (2005).
- [56] Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I. G., Diesner K., Chemseddine A., Eychmüller A., and Wellner H., CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift. **J. Phys. Chem.**, 98, 7665-7673, 1994.
- [57] Ultrasound: Its Chemical, "Physical and Biological Effects", Suslick, K.S., Ed., VCH Weinheim, 1988.
- [58] <http://www.lifesci.ucsb.edu/~biolum/>
- [59] http://www.uned.es/cristamine/mineral/prop_fis/luminiscencia1.htm
- [60] Hydrothermal Crystal Growth - Quartz". Roditi International.
http://www.roditi.com/SingleCrystal/Quartz/Hydrothermal_Growth.html. Retrieved 2006-11-17
- [61] http://www.autoclaveengineers.com/products/pressure_vessels/bolted_closure/index.html