



Síntesis de Nanopartículas de HfO₂ Estabilizadas con L-Histidina por vía Hidrotermal

E. Montes Ramírez¹, J. Guzmán Mendoza¹, O. Estévez Hernández² y E. Reguera^{1,2}

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

²Laboratorio de Análisis Estructural del Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales Universidad de la Habana

Resumen

En este trabajo se reportan las propiedades derivadas de la caracterización de nanopartículas [NPs] de HfO₂ impurificadas con Eu y estabilizadas con L-Histidina [His], sintetizadas por vía hidrotermal a una temperatura de 120°C, variando el tiempo de reacción, entre 24 a 120 horas. En estas condiciones de reacción, se observa una variación de la cristalinidad y las intensidades de emisión fotoluminiscente (FL) en función del tiempo de reacción. Estas variaciones en la intensidad de emisión también se observan al variar la concentración del impurificante de las suspensiones sintetizadas.

Introducción

En los últimos años, el HfO₂ se ha estudiado ampliamente debido a que posee importantes propiedades físico-químicas. Más recientemente, se le ha empleado como matriz (*host lattice*) de iones de tierras raras, para producir luminóforos, dado su alto borde de absorción (5.8 eV) que lo permite que sea transparente en un rango desde el UV cercano hasta el infrarrojo, lo que hace del HfO₂ como uno de los materiales más eficientes como matriz, ya que no absorberá la luz emitida por los iones. El empleo de las tierras raras como activadores está ampliamente estudiado, y se conocen perfectamente las transiciones que darán lugar a la luminiscencia de estos, siendo para el caso del Eu³⁺ la emisión a 615nm la más intensa [1-3].

Procedimiento Experimental

La síntesis por vía hidrotermal de las NPs de HfO₂ impurificadas con Eu, se llevo a cabo a partir de la hidrólisis, empleando como precursores HfCl₄ al 0.02M, [His] al 0.04M, EuCl₃•6H₂O como impurificante y NaOH, en un medio ácido (pH=5).

En 10ml de agua desionizada se agregan 0.1281g de HfCl₄ y se agregan una solución 0.04M de EuCl₃•6H₂O (de 1 a 7.5 ml), la solución es puesta bajo en agitación magnética por 15 minutos, posteriormente se añaden 0.5ml gota a gota de solución 1M de NaOH, junto con 0.1241g de His, y se continua en agitación magnética por 30 minutos, seguidamente se coloca en agitación ultrasónica por 30 minutos con el fin de favorecer una estrecha dispersión de tamaños de partícula.

Posteriormente se coloca dentro de una autoclave de acero inoxidable, con un recipiente de teflón, la cual se mantiene a temperatura de reacción de 120°C dentro de una mufla, variando el tiempo de reacción (24 a 120 horas). Terminado

este tiempo, es enfriada con agua a temperatura ambiente, se observa un precipitado que varía del blanco al café claro en relación al tiempo de reacción, el cual se dispersa por ultrasonido. Estas suspensiones son guardadas para su posterior caracterización.

Resultados y Análisis

La figura 1 corresponde a los difractogramas de HfO₂:Eu³⁺ (1%at). En esta podemos observar un cambio de fase mayormente amorfa presente a tiempos de reacción de 24 y 48 horas, a una fase mayormente cristalina a tiempos de 72 a 120 horas. En la figura 2 se muestran los máximos correspondientes a la fase monoclinica del HfO₂, donde se observa el pico más intenso correspondiente a la orientación (-111) situado en 2θ = 28° aproximadamente.

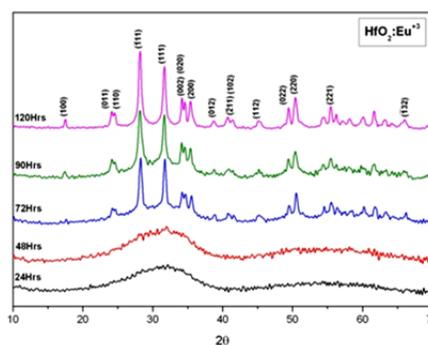


Figura 1 Patrones de Difracción de NPs de HfO₂:Eu (1%), sintetizadas por vía hidrotermal a 120°C a diferentes tiempos de reacción.

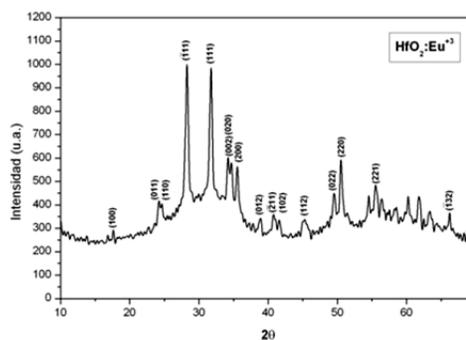


Figura 2 Patrón de Difracción correspondiente a la fase monoclinica de HfO₂ (90Hrs).



Es posible determinar, como primer acercamiento, el tamaño de cristal mediante la fórmula de Scherrer [4].

$$t = \frac{0.9(1.54A)}{\frac{(28.5 - 27.85)\pi}{180} \cos\left(\frac{28.17}{2}\right)} = 12.6 \text{ nm}$$

En la figura 3 podemos observar los espectros de emisión fotoluminiscente las suspensiones de NPs de $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1.3at%, en esta se observan las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ [3], correspondientes al ión Eu^{3+} . La emisión más intensa corresponde a las NPs sintetizadas a 90 horas; en la figura 4 se muestran los espectros de emisión fotoluminiscente correspondientes en función a la concentración del impurificante a una temperatura de reacción fija en 48 horas. En esta se puede observar claramente que la emisión más intensa corresponde a la concentración de Eu 5 % at, así como también se observa un corrimiento a mayores longitudes de onda de la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$.

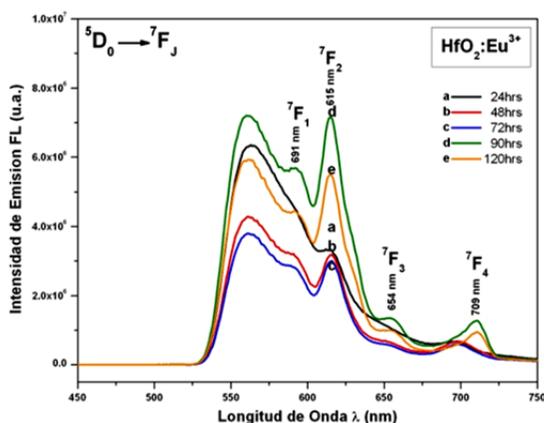


Figura 3 Espectro de emisión FL de NPs de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$ (1.3at%), a diferentes tiempos de reacción de 24 a 120 horas. $\lambda_{\text{EX}}=340\text{nm}$

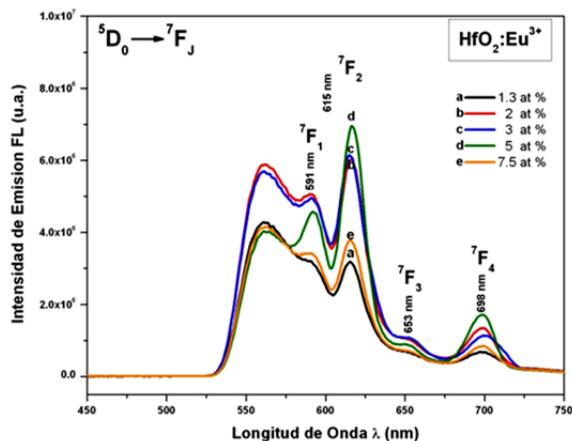


Figura 4 Espectro de emisión FL de NPs de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$ (48 horas), a diferentes concentraciones de Eu^{3+} . $\lambda_{\text{EX}}=340\text{nm}$

La tabla 1 muestra los resultados de la composición elemental de las NPs de HfO_2 impurificadas al 1.3% de Eu^{3+} a diferentes tiempos de reacción. En esta se puede observar, una reducción en el porcentaje de Oxígeno y una constante en la cantidad de Europio incorporado, en el material con los mayores tiempos de síntesis, los cuales presentan una fase mayoritariamente cristalina.

Tiempo (hrs)	Oxígeno	Hafnio	Europio	Cloro
24	72.97%	25.25%	0.20%	1.68%
48	74.06%	23.70%	0.14%	2.10%
72	73.22%	23.30%	0.29%	3.19%
96	72.12%	26.43%	0.29%	1.12%
120	68.77%	28.32%	0.29%	2.62%

Tabla 1 Porcentajes atómicos presentes en las NPs de $\text{HfO}_2:\text{Eu}$ (Eu 1.3at%), a diferentes tiempos de reacción de 24 a 120 horas. Medidos por EDS.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que existe una relación en el tiempo de reacción, el grado de cristalinidad de la muestra, y la intensidad en los espectros de emisión. De igual manera la variación en la concentración del impurificante Eu^{3+} , da como resultado una variación en la intensidad de la emisión FL. Para concentraciones mayores al 5% de Eu^{3+} se presenta una disminución en la intensidad de emisión, fenómeno conocido como quenching por concentración.

De igual manera podemos observar que la presencia de Cl en las muestras es importante en la intensidad de la emisión.

Agradecimientos

Agradecemos al CINVESTAV por las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] V.Kiisk, *et al.*, *Applied Surface Science* 247 (2005) 412.
- [2] C. Chacon-Roa, *et al.*, *J Physic D: Appl. Phys.* 41 (2008) 015104.
- [3] M. Villanueva-Ibañez, C. Leluyer, C. Diot, and J. Mugnier, *Materials Science and Engineering* B105 (2003) 12.
- [4] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, (Prentice Hall, New Jersey, USA, 2001) Chap 5 167-170.