

Efecto sobre la morfología en la adición de iones lantánidos de Yb³⁺, Gd³⁺ y Sm³⁺ en Y₂O₃

Naranjo Castañeda Felix Antonio¹, Palacios Grijalva Laura Nadxieli¹, Martínez Jiménez Anatolio^{2*}, Chávez Sandoval Blanca Estela³, De Ita De la Torre Antonio⁴

¹Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Departamento de Ciencias Básicas, Av. Instituto Tecnológico, S/n, La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C.P. 54070. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Área Física Atómica Molecular Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

³Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería, Av. Vasco de Quiroga No. 4871, Santa Fe, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348. México.

⁴Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: amartinez@azc.uam.mx

Recibido: 15/marzo/2020

Aceptado: 31/octubre/2020

Palabras clave: Lantánidos, morfología, Y₂O₃

Keywords: Lanthanides, morphology, Y₂O₃

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron materiales cerámicos nanoestructurados de Y_2O_3 dopados con iones lantánidos (1%) mol de Yb^{3+} , Gd^{3+} y Sm^{3+} por el método Sol-gel Pechini. El objetivo fue describir el efecto en la adicion de iones de tierras raras sobre el dióxido de itría mediante diferentes tecnicas de caracterización. En todos los materiales se determinó la fase cristalina cúbica por Difracción de rayos X. Con morfología ovalada en todas las nanoparticulas y tamaño promedio de (58, 67, 78 y 81) nm para Y_2O_3 , Y_2O_3 : Yb^{3+} , Y_2O_3 : Sm^{3+} y Y_2O_3 : Gd^{3+} respectivamente, determinado por microscopia de fuerza atómica. Finalmente, el efecto de la adición de cada catión dopante puede presentar diferentes intensidades fotoluminiscentes inducidos sobre la matriz de itría monitoreada por microscopia de fluorescencia.

ABSTRACT

In this research, the Y_2O_3 nanostructured ceramic materials doped with lanthanide ions (1%) mol of Yb³⁺, Gd³⁺ y Sm³⁺ were synthesized using the Sol-gel Pechini method. The objective was to describe the effect on the addiction of rare earth ions in yttrium dioxide by means of different characterization techniques. In all materials, the cubic crystalline phase was determined by X-ray diffraction. With oval morphology in all nanoparticles and average size of (58, 67, 78 and 81) nm for Y₂O₃, Y₂O₃:Yb³⁺, Y₂O₃:Sm³⁺ and Y₂O₃:Gd³⁺ respectively, determined by atomic force microscopy. Finally, the effect of the inclusion of each doping cation can have different photoluminescent intensities induced in the yttria matrix monitored by fluorescence microscopy.



Introducción

Los elementos químicos lantánidos de la tabla periódica, también llamados tierras raras, conformados por lantano y 14 elementos: cerio (Z=58) al lutecio (Z=71). Los metales de esta serie tienen los subniveles 4f-f parcialmente llenos o con facilidad forman cationes que tienen estos subniveles incompletos. Las propiedades luminiscentes de los lantánidos son conformadas por las líneas de emisión característica. Los iones trivalentes lantánidos (Ln³⁺) presentan niveles energéticos donde se encuentran los electrones ubicados a las capas más cercanas al núcleo atómico. Estos niveles indican la intensidad relativa respecto a la emisión y estados de transición de los Ln3+, en su mayoría tienen débil absorción de la luz, por las transiciones f-f es decir, solo una cantidad mínima de radiación es absorbida por la excitación directa de los niveles 4f suficiente para producir fotoluminiscencia. El color brillante metálico de los Ln³⁺ es característico específicamente en Yb³⁺ presenta emisiones en tonos verdes, mientras que Gd³⁺ exhibe tonos azules y Sm3+ presenta emisiones en el rojonaranja. En la fotoluminiscencia la irradiación sobre Ln³⁺ los lleva a un estado excitado, que al regresar al estado fundamental libera su energía a través de la emisión de fotonones, o bien a través de vibraciones de la red, el primer mecanismo recibe el nombre de fluorescencia o fosforescencia, mientras que el segundo se le conoce como fónones. Estos iones se usan como aceptores de energía, porque presentan mayor fluorescencia y son utilizados por su mayor tiempo de vida (Miyota, 2014).

Los fósforos Ln³⁺ se comportan como iones fotoactivos y elementos huéspedes, son importntes debido a que favorecen procesos y mecanismos de luminiscencia típicos. Presentan excelentes propiedades de emisión nítida de alta pureza de color, en amplias bandas de emisión que van desde la región del UV al Visible e incluso en el infrarrojo cercano. Sin embargo, su comportamiento es diferente como materiales luminiscentes debido a su débil absorción de luz en las transiciones f-f por lo que es difícil general emisión eficiente por excitación directa. El dopaje de los Ln³⁺ en materiales como óxidos metálicos y oxísales es eficiente para obtener un material luminiscente (Yan, 2011).

Desafortunadamente los Ln^{3+} no puede absorber eficientemente la luz de excitación porque un semiconductor solo emite luz característica a una cierta longitud de onda, se requiere de una combinación eficiente para obtener materiales luminiscentes buenos e innovadores y los defectos superficiales y distorsiones de red se forman cuando se realiza el dopaje, lo que genera la existencia de incrustaciones en múltiples sitios del campo cristalino y división de las líneas espectrales de emisión (Bergman y McHale, 2011). La emisión de luz en la región UV-Visible de los Ln³⁺ es realizada mediante la liberación de los electrones de valencia a la banda de conducción (Yan, 2017).

El dióxido de itrio (Y₂O₃) "Itria", es un material cerámico semiconductor de color blanco, de alta transparencia y conductividad térmica, resistente a la corrosión, de gran estabilidad química y térmica, y de baja inestabilidad en el vacío. Por otro lado, su costo es accesible, fácil de fabricar, con potencial en producción en masa, y es versátil en sus propiedades. Y₂O₃ se forma a tratamiento térmico elevado, por las técnicas de co-precipitación, pirolisis, gas condensador, hidrotermal, micro-emulsión, precipitación y sol gel (Nunes et al., 2019). Es de alta pureza, de tamaño nanométrico, no produce aglomeración y de estructura definida. Puede presentar tres fases cristalinas como la cúbica, la hexagonal y la monoclínica. Parámetro de red a = 10.604 (3) Å, simetría m-3, Grupo espacial Ia-3, Energía gap 5.5 eV. Los precursores son: cloruro $Y(Cl_3)$, nitrato $Y(NO_3)_3$ y carbonato (Y2(CO3)2. Además, su espectro óptico varía entre 280 a 1100 nm (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016). Ópticamente emite a baja radiación en la región UV-IR cercano, de mayor durabilidad, excelente estabilidad fotoquímica y amplio intervalo de banda y su energía de fotones relativamente baja (Wang et al., 2018). El Y₂O₃ es considerado como uno de los anfitriones más eficientes para hospedar Ln³⁺ ya que exhibe alta estabilidad química y térmica, muy resistente mecánicamente, es de baja energía de fotones (600 cm⁻¹). Además, es de alta eficiencia luminiscente, de excelente pureza, color y buena transición electrónica (Nunes et al., 2019; Rosell et al., 2017; Verma y Agrawal, 2019).

Se pueden dopar fácilmente con iones Ln^{3+} ya que son los huéspedes en la matriz hospedante de Y₂O₃ (Yadav y Rai 2019). Muestran gran interés en fenómenos ópticos como la transferencia de energía y emisión de energía fonónica (Yadav y Rai 2019).

Las posibles aplicaciones en dispositivos de iluminación, visualización, estado sólido y óptica. Por ejemplo, en la elaboración de sensores de temperatura, ventanas IR, tubos luminiscentes para lámparas fluorescentes y de carga de alta intensidad (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016). En la fabricación de pantallas catodoluminiscentes, catálisis, fotocatálisis y luminóforos (Fukushima et al., 2016). También en la biofotónica, bioimagen, proteínas fluorescentes, nanodiamantes, puntos cuánticos y laser de conversión ascendente, proyección de TV y materiales nanoestructurados con morfología definida en la biotecnología (Leng et al., 2018). Recientemente los semiconductores de Itria son utilizados en la electrónica, metalurgia, medicina e ingeniería. Pueden mejorar propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas (Wu et al., 2018).



En general, Y_2O_3 es un excelente material de fotoluminiscencia, ya que al doparse con Ln^{3+} los electrones pueden transitar fácilmente de carga en su interior sus espectros de emisión se concentran principalmente en la región infrarrojo donde pueden captar fácilmente la luz blanca (Zhou et al., 2019). El objetivo de este trabajo de investigación describe el efecto en la adicion de iones de tierras raras sobre la Itría mediantes diferentes técnicas de caracterización.

Metodología

Reactivos químicos

Cloruro de itrio hexahidratado (YCl₃· $6H_2O$), Etilenglicol EG (C₂H₆O₂), cloruro hexahidratado de iterbio III (YbCl₃· $6H_2O$), nitrato hexahidratado de gadolinio III (Gd(NO₃)₃· $6H_2O$) y nitrato hexahidratado de samario III (Sm(NO₃)₃· $6H_2O$), adquiridos por Sigma Aldrich y Ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇·H₂O) por J.T. Baker. Todos con alto grado de pureza.

Síntesis Sol gel

Inicialmente, se prepararon los cálculos y el pesaje de las cantidades de los reactivos. Óxidos metálicos a 1% mol de Y_2O_3 puro y Y_2O_3 :Ln³⁺ dopado (Ln³⁺ = Yb³⁺, Gd³⁺ y Sm³⁺) cada uno fueron sintetizados por Sol gel Pechini. En un reactor vidrio se depositaron por etapas los reactivos químicos con agitación magnética a temperatura ambiente, durante el tiempo de preparación del sol formando una solución con base de YCl₃, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ citrico y Sal lantánido e iniciando la hidrólisis con agua destilada. El uso de C₂H₆O₂ ajusta el pH de la solución. Posteriormente, se aplicó tratamiento térmico (100, 200 y 300°C) durante dos h en las etapas secado-gelificación, listas para triturar y calcinar a 1000°C durante dos h a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta obtener 2.5 g de cada material.

Caracterización

La caracterización de los materiales nanoestructurados obtenidos en polvo se realizó a ciertas condiciones de operación:

Difración de Rayos X (DRX) en un difractómetro SIEMENS D-500, CuK α (λ = 1.54060Å) a 30 Kv y 20 mA. Rango de barrido de 10-80° (20), tamaño de paso de 0.02s y a una velocidad aproximada de 3-5°/min.

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) utilizando una sonda de barrido *Digital Instrument* de Bruker en modo *Tappin* a 5V. Con una punta de silicio con radio nominal menor a 10 nm.

Espectroscopia de fluorescencia utilizando un Fluorímetro Varian Cary Eclipse con un detector PMT a 766 V, a λ_{exc} = 320 nm, slit de 2.5 y un rango 400-660 nm.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción correspondientes a los polvos preparados (Figura 1) Y_2O_3 puro exhiben en 20: 20.73°, 29.37°, 33.97°, 36.13°, 39.91°, 43.65°, 46.35°, 48.73°, 50.31°, 53.45°, 56.37°, 57.79°, 59.23°, 60.57°, 62.01°, 63.37°, 64.89°, 66.05°, 67.59°, 69.91°, 71.15°, 72.49°, 73.73°,75.01°, 76.21°, 77.51° y 78.71°; intensidades de difracción en: 115, 1090, 262, 61, 447, 90, 254, 421, 36, 59, 47, 287, 66, 69, 33, 23, 42, 28, 128, 30, 51, 48, 36, 30, 27, 43 y 77; e indexados en: (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 11), (323), (442), (501), (521), (440), (503), (61 1), (0 2 6), (1 4 5), (6 2 2), (6 3 1), (4 4 4), (7 1 2), (6 4 0), (7 2 2), (1 5 6), (8 0 0), (8 1 1), (8 2 0), (8 2 1), (8 2 2), (8 3 1) y (6 6 2) planos respectivamente, confirmados por la carta de difracción (ICDD: 083-0927) corresponden a la fase cristalina cúbica. En cuanto a los difractogramas de los iones dopantes de Y2O3:Ln3+ mostraron mucha relación con el material nanoestructurado de Y₂O₃ puro.



Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de Y_2O_3 puro y dopado con Ln^{3+}

La adición de los iones dopantes de Ln³⁺ demuestra que la síntesis proporciona una forma ideal de controlar la estructura y estabilidad del material nanoestructurado. Con base a las condiciones experimentales, el 1% mol es la concentración optima que existe y evita la formación de los óxidos de tierras raras en la superficie del semiconductor (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016).

 Y_2O_3 se mantuvo en diferentes intensidades cristalográficas, la variación fue significativa de las morfologías de la fase cristalina cúbica y la interacción entre la matriz de Itría con los iones dopantes Ln³⁺. Sin embargo, las intensidades de difracción confirman la formación del enlace Ln-Y-O monofásico Y₂O₃. Es decir, Yb-Y-O, Gd-Y-O y Sm-Y-O en diferente material. Los iones de Yb³⁺ pueden entrar y sustituir Y³⁺ en la red de Y₂O₃ ya que el radio iónico de Yb³⁺ es menor (0.858 Å) respecto a Y³⁺ (0.930 Å). Pero no sucede, para el radio iónico de Sm³⁺ y Gd³⁺ (0.964, 0.938) Å respectivamente (Hajizadeh-Oghaz et al., 2016).



Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2020

A partir de la fase cubica, se determinó a = 10.605 Å, ρ = 5.028 g/cm³, grupo espacial Ia-3(206), Z = 16 y en la tabla 1 muestra las distancias interplanares (d), intensidades y planos hkl.

Tabla 1. Datos cristalográficos fase cúbica.

| d [Å] | Intensidad | hkl | d [Å] | Intensidad | hkl |
|--------|------------|---------|---------|------------|-----|
| 4.3287 | 115 | 211 | 1.6045 | 68 | 622 |
| 3.7496 | 1090 | 222 | 1.5692 | 33 | 631 |
| 2.6514 | 262 | 400 | 13304 | 23 | 444 |
| 2.4998 | 61 | 411 | 1.3101 | 42 | 712 |
| 2.2611 | 447 | 323 | 1.2372 | 28 | 640 |
| 2.1649 | 90 | 442 | 1.2208 | 128 | 722 |
| 2.0875 | 254 | 501 | 1.1899 | 30 | 156 |
| 1.9432 | 421 | 521 | 1.1899 | 51 | 800 |
| 1.8815 | 36 | 440 | 1.1753 | 48 | 811 |
| 1.8255 | 59 | 503 | 1.1219 | 36 | 820 |
| 1.5692 | 47 | 611 | 1.0978 | 30 | 821 |
| 1.7265 | 287 | 026 | 1.0863 | 27 | 822 |
| 1.6423 | 66 | 145 | 1.'0751 | 43 | 831 |
| | C | ontinua | 1.0241 | 77 | 662 |

Microscopía de Fuerza Atómica

Por imágenes AFM bajo el procedimiento del programa computacional *Nanoscope v5.33r*. Bajo un análisis de sección (Figura 2) se obtuvieron los valores reportados son producto de un promedio a partir de 10 mediciones de diámetro de grano aplicado a cada material.



Figura 2. Análisis de sección representativo determinó el tamaño de grano de cada material nanoestruturado.

Se determinó el tamaño promedio de grano y confirmados por la ecuación de Scherrer y se muestra el valor (FWHM) es el ancho completo a la mitad máxima del pico de difracción, índice (2 2 2) para Y₂O₃ (tabla 2).

Tabla 2. Tamaño promedio de grano de Y_2O_3 dopados con Ln^{3+}

| | AFM | Scherrer | FWHM |
|---|------|----------|--------|
| | (nm) | (nm) | (º) |
| Y ₂ O ₃ | 59 | 57 | 0.2381 |
| $Y_2O_3:Yb^{3+}$ | 67 | 68 | 0.2226 |
| Y ₂ O ₃ :Gd ³⁺ | 81 | 56 | 0.2668 |
| $Y_2O_3:Sm^{3+}$ | 78 | 55 | 0.2666 |

El valor FWHM es distinguido por la ampliación instrumental, la tensión del cristal y los defectos. El valor de k de la ecuación de Scherrer es una constante igual a 0.89 ajustado a los difractogramas de los materiales. (Mazierski et al., 2018).

Las imágenes en segunda dimensión incisos (A-D) ver figura 3,





Año 6 Número 6



Figura 3. Imágenes 2D de los materiales: A) Y₂O₃ puro y dopados: (B) Y₂O₃:Yb³⁺. (C) Y₂O₃:Gd³⁺ y (D) Y₂O₃:Sm³⁺.

Se capturaron en un área superficial de $(0.25 \times 0.25) \ \mu m^2$ a escala vertical de 60 nm. Se presenta la morfología de las nanopartículas de Itría (A) Y₂O₃ puro y dopados: (B) Y₂O₃:Yb³⁺. (C) Y₂O₃:Gd³⁺ y (D) Y₂O₃:Sm³⁺. Se observa incremento al taño de grano y una geometría ovalada con diferente distribución y aglomeración en todas las imágenes.

En la figura 4 se observa la topografía en imágenes en tercera dimensión en la superficie de los materiales nanoestructurados de A) Y_2O_3 puro y dopado con tierras raras: (B) Y_2O_3 :Yb³⁺. (C) Y_2O_3 :Gd³⁺ y (D) Y_2O_3 :Sm³⁺. La cual fue posible apreciar de forma evidente su aglomeración con diámetros de grano entre 50-80 nm





Figura 4. Imágenes 3D de los materiales: A) Y_2O_3 puro y dopados: (B) Y_2O_3 :Yb³⁺. (C) Y_2O_3 :Gd³⁺ y (D) Y_2O_3 :Sm³⁺.

El material sin dopar mejor distribución de la superficie en relación con los granos, la topografía, la cual fue posible apreciar que el dopaje $Y_2O_3:Gd^{3+}$, presenta un tamaño de grano mayor. Los materiales $Y_2O_3:Yb^{3+}$ y $Y_2O_3:Sm^{3+}$, muestran distribución de tamaño de grano diferente con diámetros entre 30-70 nm. En general el tamaño parece estar cambiando por la acción del radio iónico Ln³⁺ en las matrices anfitrionas (Naranjo et al., 2020).

Fotoluminiscencia





Figura 5. Espectro de fluorescencia de Y2O3 y dopado con Ln3+



Se identifican intensidades del espectro en diferentes longitudes de onda, las más representativas son 423, 438, 565, 581, 605 y 655 nm. Pero se detalla dos espectros con transiciones energéticas muy similares entre sí. Tal es el caso de Y₂O₃:Gd³⁺ y Y₂O₃:Yb³⁺ con intensidades un poco más elevadas respecto a Y₂O₃ y Y₂O₃:Sm³⁺, comparado con los resultados de Wang et al. (2018). Ya que presentan similares intensidades de emisión, pero a λ_{ex} = 980 nm aplicado a la región de luz infrarrojo.

Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de Y_2O_3 puro y dopado $Y_2O_3:Ln^{3+}(Ln^{3+}=Sm^{3+}, Gd^{3+} e Yb^{3+})$ por el método Sol gel Pechini. Las propiedades químicas en la superficie de materiales nanoestructurados pueden determinar las propiedades ópticas y electrónicas. Por lo tanto, los detalles de preparación, manejo y obtención de las muestras pueden tener importantes efectos en el en la morfología y emisión. Por DRX se determinó la fase cúbica de Y_2O_3 y la variación con Ln^{3+} , fue ligeramente significativo en su formación. Los resultados AFM muestran la distribución de las partículas, morfología y tamaño diferente de los materiales sintetizados.

Agradecimientos

A CONACYT, por beta otorgada 706588 a FANC en el programa de maestría de Ciencias de la Ingeniería.

A Liz Georgina Flores Díaz (caracterización DRX).

Referencias

Bergman L., McHale J.L. (2011). Luminescent Semiconductor Materials. Photoluminiscence and Carrier Transport in Nanocrystalline. CRC Press, 13(13), 365-385.

Fukushima S., Furukawa T., Niioka H., Ichimiya M., Sannomiya T., Miyake J., Hashimoto M. (2016). Synthesis of Y₂O₃ nanophosphors by homogeneous precipitation method using excessive urea for cathodoluminescence and upconversion luminescence bioimaging. *Optical Materials Express,* 6(3), 831, 1-13.

Hajizadeh-Oghaz M., Razavi R.S., Barekat M., Naderi M., Malekzadeh S., Rezazadeh M. (2016). Synthesis and characterization of Y₂O₃ nanoparticles by sol–gel process for transparent ceramics applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *78*(3), 682–691.

ICDD-PDF (2019). International Centre for Diffraction Data–Powder Diffraction File, 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA.

Leng J., Tang J., Xie W., Li J., Chen L. (2018). Impact of pH and urea content on size and luminescence of

upconverting Y₂O₃:Yb, Er nanophosphors. *Materials Research Bulletin, 100,* 171–177.

Mazierski P., Mikolajczyk A., Bajorowicz B., Malankowska A., Zaleska-Medynska A., Nadolna J. (2018). The role of lanthanides in TiO₂-based photocatalysis: A review. *Applied Catalysis B: Environmental, 233, 301–317.*

Miyata K. (2014). Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination Structures-Springer Japan, 1-10.

Naranjo C.F.A., Palacios, G.LN., Martínez J.A. (2020). Estudio comparativo de la degradación de azul de metileno con Titania e Itría dopadas con tierras raras, *Tesis de maestría*, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, México. 1- 99

Nunes D., Pimentel A., Matias M., Freire T., Araújo A., Silva F., Martins R. (2019). Tailoring Upconversion and Morphology of Yb/Eu Doped Y₂O₃ Nanostructures by Acid Composition Mediation. *Nanomaterials*, *9*(2), 234,1-17.

Rosell N.V.B., Chen, Y.T., Chang, K.S. (2017). Defective Y_2O_3 -x-driven anomalous photocatalytic enhancement using Y_2O_3 -x-TiO₂-x nanorod composite composition spreads. *Journal of the American Ceramic Society,* 100(12), 5548-5560.

Verma T., Agrawal S. (2019). Luminescent properties of Dy, Sm activated yttrium oxide phosphor. *Optik, 178,* 1111-1119.

Wang N., He J., Ye K., Song X., Li T. (2018). Sol-gel synthesis and enhanced 1.54 μ m emission in Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ nanophosphors co-doped with Ce³⁺ ions. *Infrared Physics & Technology*, *93*, 77-80.

Wu X., Si Y., Yu J., Ding B. (2018). Titania-based electrospun nanofibrous materials: a new model for organic pollutants degradation. *MRS Communications*, 1-17.

Yan B. (2017). Rare Earth, Rare Earth Luminescence, Luminescent Rare Earth Compounds, and Photofunctional Rare Earth Hybrid Materials. Springer Series in Materials Science, 3–21.

Yadav R.S., Rai S.B. (2019). Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of Sm^{3+} doped Y_2O_3 nano-crystalline phosphor. *Optics & Laser Technology, 111,* 169-175.

Zhou J., Yang Y., Wang L., Zhang X., Wang L. (2019). A green Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor influenced by laser irradiation, incendiary agents, and annealing temperatures. *Optics & Laser Technology*, *113*, 204-210.