

## Práctica 2: Síntesis y caracterización de partículas fotoluminiscentes de Oxalato de Amonio Terbio y recubrimiento en una matriz de silicio

Eduardo Esquivel Ramírez, Jesús Eduardo Anaya Galeana\*  
*Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, México*

Profesores: Dr. Rodolfo Ezequiel López Romero, M. en C. Laura Helena González Trueba,  
Dr. Juan López Patiño, Dr. Raúl Escamilla. Ayudante: Miguel Ángel Campos González  
*Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, México*  
(Dated: 8 de diciembre de 2018)

Resumen: En esta práctica se sintetizaron partículas de una fase fotoluminiscente de Oxalato de Amonio Terbio empleando la técnica de precipitación homogénea a partir de una solución acuosa de nitrato de Terbio (0.041 mol/L) y oxalato de amonio (0.106 mol/L) a la cual se añadieron 5mL de hidróxido de amonio. La mitad de la solución se secó y la otra mitad permaneció en suspensión. Se realizaron pruebas de excitación, de emisión y de difracción de rayos X a las partículas, encontrando que la mayor emisión de fotones del material se obtiene al excitarlo con luz de longitud de onda  $\lambda = 369nm$ , por otra parte se presentan 4 transiciones energéticas  $5D_4 \rightarrow 7F_6$ ,  $5D_4 \rightarrow 7F_5$ ,  $5D_4 \rightarrow 7F_4$  y  $5D_4 \rightarrow 7F_3$ , además se determinó que el grupo espacial correspondiente a esta fase es el de una celda unitaria monoclinica  $P_{2/n}$  con los siguientes parámetros de red  $a=9.356\text{\AA}$ ,  $b=6.108\text{\AA}$ ,  $c=7.841\text{\AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90.39^\circ$ ,  $\gamma=90.00^\circ$ . Determinando estos datos la fase fotoluminiscente quedó totalmente caracterizada. Posteriormente se introdujo la fase fotoluminiscente en una matriz de silicio por el método de precipitación homogénea de una solución de TEOS (0.4ml) con etanol y la segunda mitad de nuestra primera síntesis (15mL) más agua e hidróxido de amonio (10mL). Se caracterizaron las partículas, encontrando que se mantiene el mismo grupo espacial con los mismos parámetros de red, obteniendo una mayor emisión de fotones en  $\lambda = 270nm$  correspondiente a la banda de transferencia de carga, manteniendo las mismas transiciones energéticas. De esta forma se logró incrementar la emisión en la banda de transferencia de carga de la fase fotoluminiscente utilizando menos terbio.

PACS numbers:

### I. INTRODUCCIÓN

En el último siglo el desarrollo de tecnologías más eficientes de iluminación ha incrementado notoriamente, los cristales líquidos y el plasma así como los LEDs se han convertido en las tecnologías más implementadas en la manufactura de pantallas digitales. La base de estas tecnologías son los materiales llamados luminiscentes y es por esto que en las últimas décadas se han estudiado y desarrollado técnicas para obtener mejor desempeño en iluminación, brillo, gama de colores, eficiencia e incluso tiempo de vida de las pantallas.

La luminiscencia es la emisión de radiación electromagnética de un material debido a un estímulo como lo puede ser la radiación con luz, algún estímulo químico, eléctrico, mecánico o térmico. Estos diferentes estímulos dan origen a una primera clasificación de los materiales luminiscentes dependiendo del estímulo empleado para generar la luminiscencia, así un material que emite al recibir un estímulo luminoso se llamará fotoluminiscente, uno que emite al recibir un estímulo eléctrico se llamará electroluminiscente, etc. Existen aún más clasificaciones para los materiales luminiscentes,

por ejemplo, podemos caracterizar a un material por la duración del intervalo de tiempo en que emite la radiación electromagnética una vez que se deja de estimular el material, los materiales que presentan un tiempo de relajación del orden de  $10^{-9}s$  a  $10^{-5}s$  son llamados fluorescentes mientras que los materiales con tiempos de relajación mayores a  $10^{-5}s$  son llamados fosforescentes. Además un material luminiscente puede clasificarse como intrínseco o extrínseco, los materiales intrínsecos son aquellos que presentan luminiscencia por defectos estructurales de la red cristalina del material mientras que los materiales extrínsecos son aquellos en los cual la luminiscencia es producida por impurezas colocadas intencionalmente a las que se les llama centros activadores, en este caso la absorción de energía necesaria para generar la emisión puede realizarse tanto en el compuesto original (matriz) o en el centro activador, aunque en la mayoría de los casos la emisión se lleva a cabo en los centros activadores, usualmente las impurezas empleadas son metales de transición o tierras raras. En algunos casos los centros activadores presentan muy poca absorción del estímulo y por consiguiente poca emisión, para solucionar esto se puede agregar otra impureza al material que absorba la energía del estímulo para después transferirla a los centros activadores y aumentar la emisión de los mismos.

La luminiscencia de un material nos revela información sobre las transiciones electrónicas en los materiales cuando estos fueron estimulados, esto porque cuando los materiales luminiscentes reciben el estímulo se les transfiere energía provo-

\*Electronic address: edy95fis@ciencias.unam.mx, je-sus.anaya@hotmail.com

cando la excitación de los electrones en la banda de valencia y llevándolos a estados excitados de mayor energía en la banda de conducción. Los estados obtenidos luego de excitar los electrones son inestables por lo que el sistema tenderá a liberar energía para volver a una configuración más estable, sin embargo, el proceso de relajación del sistema puede ser un proceso en el que no necesariamente haya emisión, de modo que puede haber relajación por medio de la emisión de fotones o relajación sin radiación. En caso de que haya emisión en forma de radiación electromagnética la longitud de onda del fotón emitido depende en la distancia entre el nivel energético excitado y el nivel energético al que decae el fotón, por otra parte, durante el proceso de conversión de la energía absorbida en energía de emisión existe un corrimiento al rojo de la energía o bien de la longitud de onda del fotón emitido por la presencia de niveles vibracionales tanto en el estado excitado como en el estado de menor energía, este corrimiento es llamado también corrimiento de Stokes, mientras que en algunos casos existe un corrimiento al azul haciendo que el fotón emitido tenga una mayor energía o una menor longitud de onda, este proceso es llamado corrimiento anti-Stokes o *upconversion*.

En la actualidad el desarrollo y estudio de composites con diversas características luminiscentes aplicables tanto a la tecnología de pantallas digitales, como a la medicina y la biología biomolecular ha tenido gran auge. Un ejemplo de lo anterior es el uso del Europio (III) en distintos compuestos con aplicaciones a las tecnologías de pantallas digitales, ya que aunque el los compuestos creados con este ión no se ha encontrado una alternativa de menor costo que produzca una línea de emisión cerca de 611 nm. En el rubro de la espectroscopía con luminiscencia aplicada a la biología no solían usarse iones de metal la razón es que la mayoría de estos iones no presentan luminiscencia en las condiciones biológicas sin embargo se encontró que el Europio trivalente ( $Eu^{3+}$ ) y el Terbio trivalente ( $Tb^{3+}$ ) son excepciones al comportamiento anterior ya que presentan luminiscencia cuando se encuentran ligados en sistemas complejos además de que ambos presentan muchas transiciones electrónicas, en esta práctica se pretende sintetizar partículas fotoluminiscentes de Oxalato de Amonio Europio usando el Europio trivalente y caracterizarlas a través de sus propiedades luminiscentes y estructurales.[5]

## II. MATERIAL Y EQUIPO

Material:

- Vasos de precipitados
- Agitadores magnéticos
- Acetona
- Espátula
- Papel "Parafilm"
- Papel para pesar

Reactivo	Nomenclatura	Pureza %
Nitrato de Terbio	$Tb(NO_3)_3$	99.99 %
Agua destilada	$H_2O$	
Oxalato de Amonio	$(NH_4)_2C_2O_4$	99.99 %
TEOS		
Hidróxido de Amonio	$NH_4OH$	
Etanol	$C_2H_5OH$	

**Tabla I:** Datos de los reactivos usados en las soluciones acuosas.

- Papel Aluminio
- Pipeta
- Propipeta de goma
- Viales
- Lámpara UV de  $\lambda = 365nm$ ,  $\lambda = 254nm$
- Portamuestras
- Guantes y bata

Equipo:

- Mufla
- Báscula Sartorius AX224
- Parrillas de agitación magnética
- Espectrofluorímetro de luminiscencia Hitachi F700
- Difractómetro de rayos X BRUKER asx D8 Advance

## III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### A. Síntesis de la fase fotoluminiscente

Para sintetizar la fase que buscamos, se utilizó la técnica de precipitación homogénea a partir de una solución acuosa de nitrato de terbio y otra de oxalato de amonio a la cual se le añadió hidróxido de amonio para afectar el pH pues esto puede hacer que el tamaño de las partículas se modifique y buscamos que nuestras partículas en la fase fotoluminiscente sean lo más pequeñas posibles. Por consiguiente, el primer paso fue calcular las masas que necesitábamos tanto de solvente como de reactivos.

Para ambas soluciones se tomó como solvente 20 mL de agua destilada, puede medirse el volumen correspondiente con un matraz aforado o pesar dicha cantidad de agua como se realizó en este experimento. Si conocemos la densidad del agua podemos saber cual es la masa correspondiente a un volumen de 20 mL, en este caso corresponde a 20 g de agua.

Para calcular la masa de los reactivos o solutos de nuestra solución, usamos la siguiente ecuación:

$$M = \frac{m}{P_m V} \quad (1)$$

donde  $M$  es la concentración molar de la solución,  $m$  la masa del reactivo,  $P_m$  el peso molecular y  $V$  el volumen del solvente.

Si nosotros fijamos la concentración molar podemos encontrar la masa necesaria de cada reactivo pues el peso molecular es conocido y el volumen también está dado, para este experimento los valores teóricos son los siguientes:

Cantidades Teóricas				
Reactivo	$M[\text{mol/L}]$	$P_m[\text{g/mol}]$	$V[\text{L}]$	$m[\text{g}]$
$Tb(NO_3)_3$	0.041	435.02	0.02	0.356
$(NH_4)_2C_2O_4$	0.106	142.11	0.02	0.3012

**Tabla II:** Cantidades teóricas para este experimento. Una vez que fijamos la concentración molar se puede conocer la masa de los reactivos a través la ecuación 1, pues el peso molecular y el volumen son conocidos.

La cantidad más importante en la que debemos poner atención es la concentración molar a la que se encontrarán las soluciones pues este valor nos habla de qué tantos centros activadores tendremos por cada molécula de oxalato de amonio. Este valor se fijó de acuerdo a la experiencia experimental previa del Dr. Rodolfo Ezequiel López Romero, además es importante recalcar que los pesos moleculares de ambos reactivos se encuentran sumados con los pesos moleculares de las moléculas de agua que absorben por cada molécula de reactivo. El nitrato de terbio absorbe cinco moléculas de agua, mientras que el oxalato de amonio absorbe una.

Ya que se conocen las masas tanto de solutos como de solventes, se procedió a pesarlos en la báscula, se pesaron los primeros 20 gramos de agua destilada directamente en un vaso de precipitado, posteriormente se pesó la masa del reactivo en turno siguiendo las medidas de seguridad correspondientes (consultar las fichas de seguridad química de cada reactivo antes de comenzar), para esto, se utilizó una espátula que debe limpiarse con acetona antes y después de pesar cada reactivo, el reactivo se colocó en un papel para pesar y una vez que se tiene la cantidad deseada, se colocó directamente en el vaso de precipitado correspondiente con los 20 g de agua. A continuación se introdujo el agitador magnético al vaso de precipitado y se tapó con papel Parafilm para evitar contaminar nuestra solución. Repetimos este procedimiento tanto para el nitrato de terbio como para el oxalato de amonio. En este punto se tenían dos soluciones separadas y tapadas, una con el nitrato de terbio y otra con el oxalato de amonio ambas con un agitador magnético dentro. A la solución con oxalato de amonio se le agregaron 5 mL de hidróxido de amonio para modificar el pH, esta cantidad es empírica y se elige al instante para ir variando pH hasta llegar a un valor de 10 en el cual se ha observado que el tamaño de las partículas disminuye.

En nuestro caso, la concentración molar y las masas de

reactivos y solventes que medimos experimentalmente fueron las siguientes:

Cantidades Experimentales			
Reactivo	$M[\text{mol/L}]$	$V[\text{L}]$	$m[\text{g}]$
$Tb(NO_3)_3$	0.0418	0.02010	0.3576
$(NH_4)_2C_2O_4$	0.105	0.02009	0.30

**Tabla III:** Cantidades experimentales usadas para la síntesis de la fase fotoluminiscente. Considerando que la cantidad más importante es la concentración molar, el error en el valor experimental respecto al teórico se presenta en la tercer cifra significativa.

Ambas soluciones se agitaron moderadamente en las paletas de agitación magnética a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 minutos. Una vez terminados los 30 minutos de agitación se hizo el vertido por goteo procurando verter una gota cada dos segundos. Se vertió la solución de nitrato de europio en la solución de oxalato de amonio que también tiene el hidróxido de amonio usando la pipeta y propipeta, este procedimiento se realizó a temperatura ambiente, una vez finalizado el vertido se midió el pH de nuestra solución y se incrementó la cantidad de hidróxido de amonio al tanteo hasta llegar a 10 de pH. Es importante señalar que no se elevó la temperatura de la solución, pues una temperatura alta favorecería el crecimiento de cristales, lo cual no nos interesa pues buscábamos obtener partículas de tamaño del orden de nanómetros. Si después de los 15 minutos de reposo, se observa que la solución no ha precipitado, es probable que se tengan partículas del orden de nanómetros, en nuestro caso, se observó que la solución no precipitó por lo que se puede pensar en primera instancia que tenemos partículas del tamaño de nanómetros.

Nuestra solución se lavó en 3 ocasiones con agua destilada, posteriormente se dividió en dos partes iguales, una mitad permaneció en solución mientras que la otra se tapó con papel aluminio y se secó en la mufla a 50 °C por una semana.

Terminada la semana de secado se retiró la muestra de la mufla y se colocó en un vial para su manejo y caracterización por espectroscopía de excitación y emisión usando el espectrofluorímetro de luminiscencia, además de caracterización del grupo espacial de la fase por difracción de rayos X usando el difractómetro de rayos X.

## B. Recubrimiento en matriz de silicio

El siguiente paso es recubrir a nuestras partículas fotoluminiscentes en una matriz de óxido de silicio, esto con el objetivo de mimizar la cantidad de tierras raras en este caso el terbio y se busca obtener una emisión similar o mayor en las longitudes de onda de la fase fotoluminiscente.

Esto se realizó de nuevo por el método de precipitación homogénea con dos soluciones por separado, una con TEOS y etanol y otra con agua junto con nuestra segunda mitad de la solución original que anteriormente se había separado y una cantidad de hidróxido de amonio, las cantidades de cada especie química que ocupamos en nuestro experimento fueron

brindadas por el profesor y son el resultado de la experimentación previa. Nuestras cantidades son:

Cantidades Experimentales	
Reactivo	V [mL]
TEOS	0.4
Etanol	20
Agua	5
Hidróxido de amonio	10
Fase luminiscente	15

**Tabla IV:** Cantidades experimentales usadas para el recubrimiento de la fase fotoluminiscente en una matriz de oxido de silicio.

Se realizó de nuevo el vertido de la solución con TEOS en la solución con la fase luminiscente por goteo mientras se tenía una agitación magnética intensa a temperatura ambiente, se procedió a agitar suavemente durante una hora. Previo a realizar el secado de nuestras partículas se procede a lavar con etanol la solución un total de 3 veces para posteriormente secar en la mufla a 60 durante una semana.

#### IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Ambos materiales sintetizado presentaron un color blanco al ser observado con luz de día en el laboratorio y al ser excitado con luz ultravioleta de longitud de onda  $\lambda = 365nm$  y  $\lambda = 254nm$  se observó la emisión de luz en un color verde, por lo que la fase fotoluminiscente que buscábamos está presente en el material sintetizado al igual que en el material recubierto de vidrio.

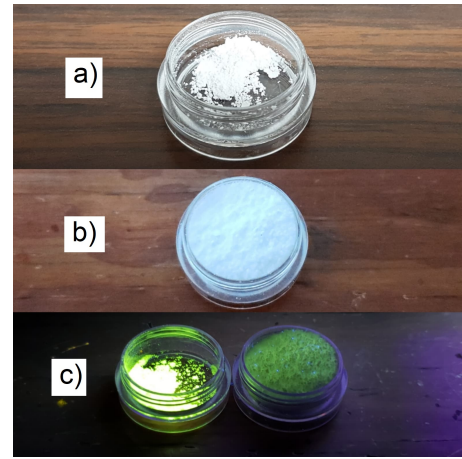
Una vez que observamos a simple vista el color verde de la emisión, pudimos estimar una longitud de onda en la cual el espectrofluorímetro de luminiscencia debía buscar el espectro de excitación del material, la longitud de onda estimada fue de  $\lambda = 369nm$  para la fase pura y  $\lambda = 270nm$  para el material que ya se encontraba en la matriz de vidrio.

##### Espectro de Excitación:

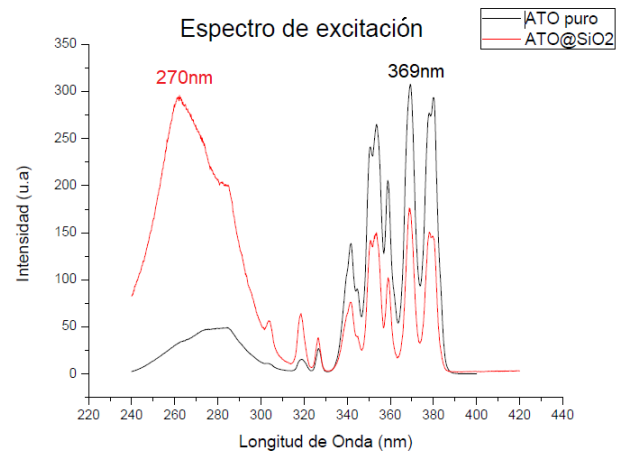
Se midió el comportamiento electrónico de las muestra fijando el sensor del espectrofluorímetro en  $\lambda = 543nm$  variando el estímulo entre  $\lambda = 240nm$  y  $\lambda = 420nm$ , y se encontró en qué región el material tiene una mayor emisión, siendo a  $\lambda = 369nm$  la longitud de onda a la cual se presenta una mayor intensidad luminosa para la fase pura y  $\lambda = 270nm$  para las partículas recubiertas en vidrio, esta referencia nos sirvió para estudiar el espectro de emisión de la fase fotoluminiscente. Fig. 2. También nos damos cuenta de que aumenta la emisión en la banda de transferencia de carga usando mucho menos terbio.

##### Espectro de Emisión:

Fijamos la lámpara del espectrofluorímetro en la longitud de onda de mayor emisión de cada material respectivamente (369nm y 270nm) indicando al sensor que barriera entre



**Fig. 1:** Partículas sintetizadas de la fase fotoluminiscente de Oxalato de Amonio ion Terbio. a) La fase pura siendo excitada con luz blanca, no se observa la fotoluminiscencia. b) La fase pura recubierta con matriz de vidrio siendo excitadas con luz blanca, no se observa emisión de luz. c) ambas muestras siendo excitadas con luz ultravioleta de longitud de onda  $\lambda = 254nm$  se observa emisión de luz en un color verde.

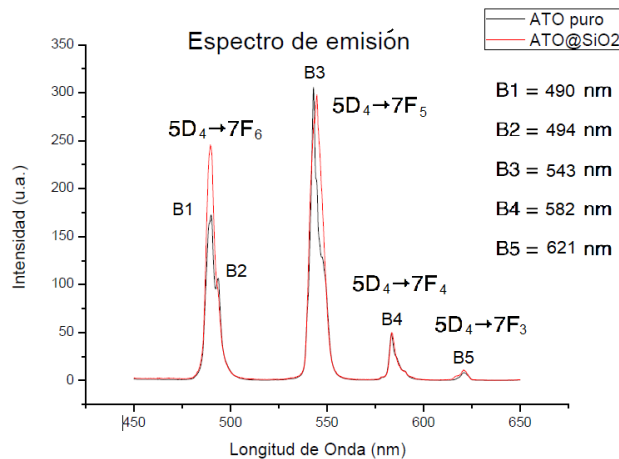


**Fig. 2:** Fijando el sensor a  $\lambda = 543nm$  y variando el estímulo entre  $\lambda = 240nm$  y  $\lambda = 420nm$  se obtuvo la gráfica del espectro de excitación de la cual obtenemos que a  $\lambda = 369nm$  se tiene la mayor emisión de fotones por parte del material fotoluminiscente puro, mientras que para el material recubierto de vidrio se tiene una emisión máxima en  $\lambda = 270nm$ .

$\lambda = 450nm$  y  $\lambda = 650nm$  para obtener la gráfica del espectro de emisión de ambos materiales Fig. 3. Se encontraron 5 bandas de emisión relacionadas con 4 transiciones electrónicas dentro del ion terbio para ambos materiales. Usando la gráfica de los niveles energéticos observados en el ion trivalente del terbio (Apéndice) se pueden indexar las transiciones atómicas correspondientes a cada banda de emisión (Tabla V).

De esta forma, aunque algunas bandas muestran un doblete, están asociadas a la misma transición electrónica, una vez indexadas las transiciones energéticas de cada banda para este

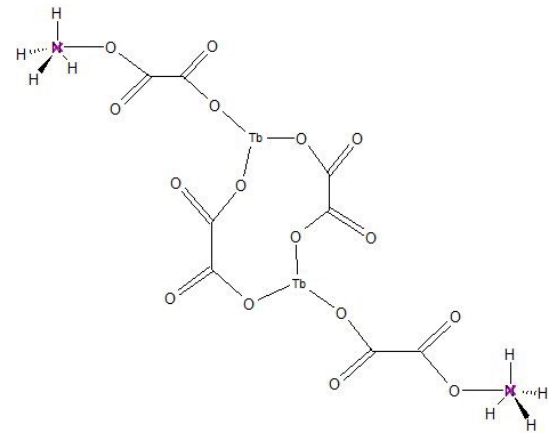
material, se pueden utilizar como referencia por si se introduce una nueva matriz con el mismo compuesto.



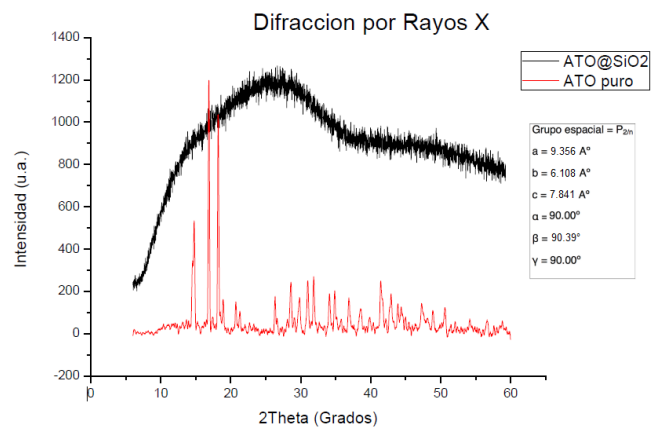
**Fig. 3:** Espectro de emisión de las partículas sintetizadas siendo excitadas en su banda de mayor emisión  $\lambda = 369\text{nm}$  en el caso de la fase pura y  $\lambda = 270\text{nm}$  en el caso de la fase recubierta, cada banda es acompañada de su transición energética indexada.

Transiciones electrónicas del centro activador		
Banda	$\lambda$ (nm)	Transición
B1	490	$5D_4 \rightarrow 7F_6$
B2	494	$5D_4 \rightarrow 7F_6$
B3	543	$5D_4 \rightarrow 7F_5$
B4	582	$5D_4 \rightarrow 7F_4$
B5	621	$5D_4 \rightarrow 7F_3$

**Tabla V:** Transiciones energéticas observadas del ion  $\text{Te}^{3+}$ , centro activador de el material fotoluminiscente sintetizado (Fig. 3.)



**Fig. 4:** Molécula esquemática de nuestro material sintetizado.

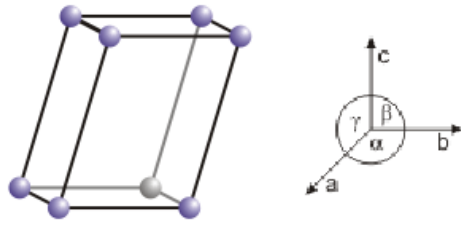


**Fig. 5:** Gráfica de la difracción de rayos X de la fase fotoluminiscente sintetizada, corresponde a celdas unitarias monoclinicas  $P_{21}$  con parámetros de red:  $a=9.356\text{\AA}$ ,  $b=6.108\text{\AA}$ ,  $c=7.841\text{\AA}$ ,  $\alpha=90.00^\circ$ ,  $\beta=90.39^\circ$ ,  $\gamma=90.00^\circ$ . Mientras que la fase recubierta no presenta ningún pico identificable.

### Difracción de rayos X:

En nuestras partículas tenemos 4 moléculas de oxalato, 2 amonios y 2 Tb ligados a 3 oxígenos dentro de nuestras partículas organizados en celdas unitarias (Fig. 4), de los 219 grupos espaciales o 230 si se consideran las variaciones quirales, nosotros queremos saber a cual de estos pertenece nuestra partícula, para esto se obtuvo la gráfica de difracción de rayos X del material puro así como del material recubierto (Fig. 5).

La gráfica corresponde a la difracción de rayos X de un material con celdas unitarias monoclinicas (Fig. 6) del grupo espacial  $P_{21}$ , sus parámetros de red son  $a=9.356\text{\AA}$ ,  $b=6.108\text{\AA}$ ,  $c=7.841\text{\AA}$ ,  $\alpha=90.00^\circ$ ,  $\beta=90.39^\circ$ ,  $\gamma=90.00^\circ$  y esto se observa claramente para el material puro, sin embargo para el material dentro de la matriz de vidrio, no se observa ningún pico identificable y esto es porque el vidrio es un amorfo, no se presentan los picos pronunciados en ninguna reflexión pues este no es un material con una estructura bien definida.



**Fig. 6:** Celda unitara monoclinica.

## V. CONCLUSIONES

Se obtuvo la fase luminiscente de Oxalato de Amonio Terbio que se quería sintetizar logrando también introducir una cierta cantidad de estas partículas en una matriz de vidrio, además se encontró la longitud de onda de mayor emisión en cada caso siendo  $\lambda = 369nm$  para la fase pura y  $\lambda = 270nm$  para la fase recubierta, logrando un incremento de emisión en la banda de transferencia de carga usando menos terbio pues este se encontraba dentro de la matriz, las transiciones energéticas de las bandas de emisión son ( $5D_4 \rightarrow 7F_6$ ,  $5D_4 \rightarrow 7F_5$ ,  $5D_4 \rightarrow 7F_4$  y  $5D_4 \rightarrow 7F_3$ ) para los dos tipos de partículas, el grupo espacial correspondiente a la celda monoclinica ( $P_{2/n}$ ) y los parámetros de red determinados  $a=9.356\text{\AA}$ ,  $b=6.108\text{\AA}$ ,  $c=7.841\text{\AA}$ ,  $\alpha=90.00^\circ$ ,  $\beta=90.39^\circ$ ,  $\gamma=90.00^\circ$ , esto para la fase pura pues la fase recubierta en vidrio no mostró ningún patrón de difracción característico en el estudio de los rayos X, de esta forma las partículas fotoluminiscentes sintetizadas de Oxalato de Amonio Terbio quedaron totalmente caracterizadas, así como las partículas recubiertas en la matriz de silicio.

## VI. BIBLIOGRAFÍA

[1]Guokui L.,Bernard J.,Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Springer,(2006).

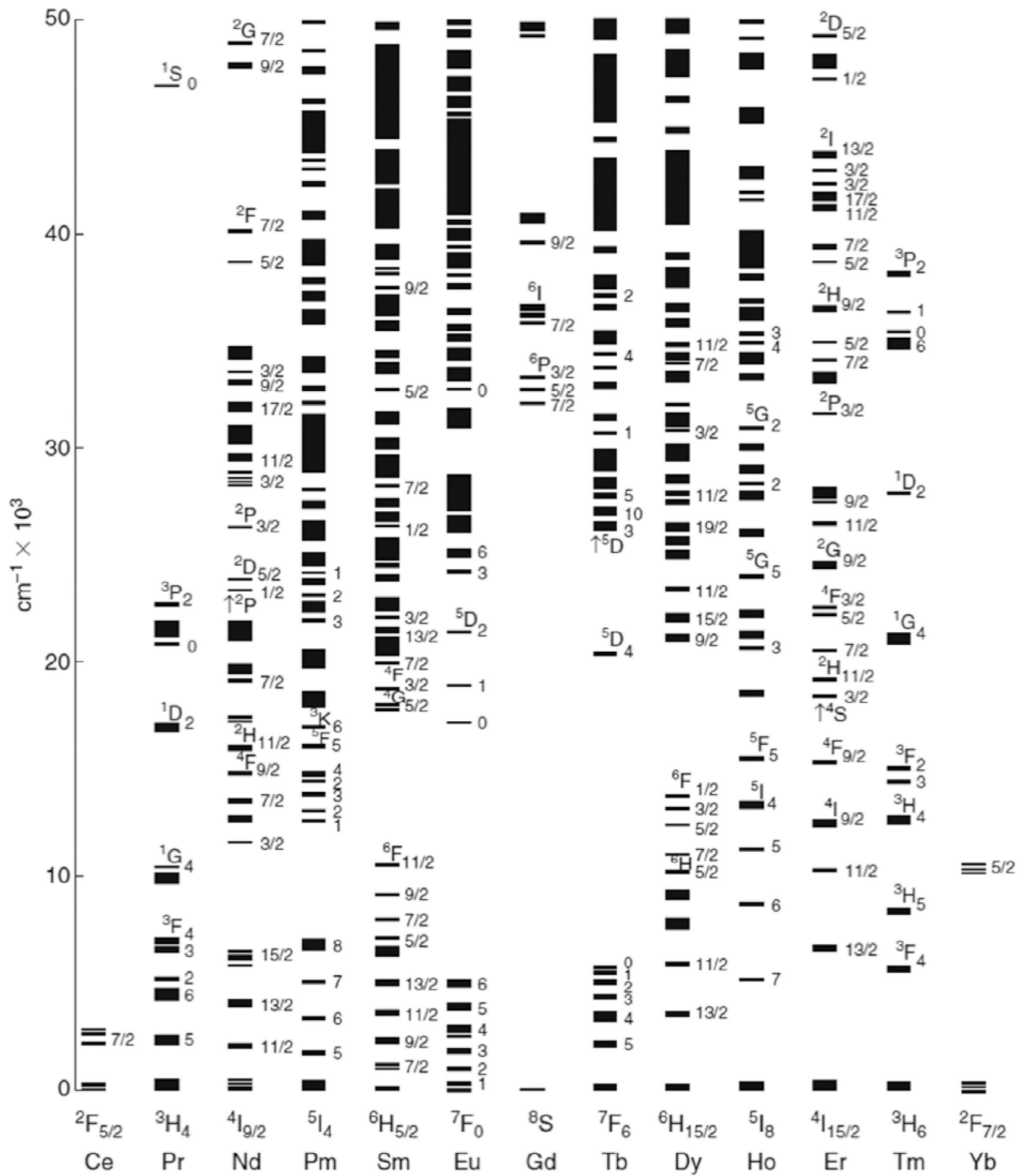
[2]Cees Ronda,Luminescence: From Theory to Applications,J.Wiley-VCH,(2008).

[3]Adrian Kitia,Luminescent Materials and Applications,J.Wiley,(2008).

[4]Eduardo G.,Yukihara, Stephen W.,McKeever,Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and applications,J.Wiley,(2011).

[5]Frederick S.Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems,Chemical Reviews 82,(1982).

## VII. APÉNDICE



**Fig. 7:** Niveles energéticos observados en los iones trivalentes de las tierras raras.