

LUMINISCENCIA DE LaPO_4 : Eu^{3+} SINTETIZADO POR PRECIPITACIÓN

Mendoza, Joana

Química Inorgánica II, Dpto. de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral

Directora: Alconchel, Silvia

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: LaPO_4 , Eu^{3+} , Luminiscencia.

INTRODUCCIÓN

El ion europio trivalente (Eu^{3+}) exhibe una luminiscencia roja intensa al irradiarlo con luz ultravioleta (UV). Esta luminiscencia se puede observar en matrices cristalinas o vítreas dopadas con Eu^{3+} y en complejos de Eu (III) con diferentes ligandos orgánicos. La misma se caracteriza por espectros de emisión con bandas muy angostas, lo que permite obtener coordenadas cromáticas muy puras. Las aplicaciones derivadas de estos materiales son muy variadas e incluyen lámparas fluorescentes, luces de estado sólido, pantallas de color, agentes de contraste para resonancia magnética y tintas para control de falsificación de billetes, entre otras (Binnemans, 2015).

En este trabajo, se aborda la incorporación del ion Eu^{3+} en LaPO_4 sintetizado por precipitación. Este ortofosfato tiene una baja probabilidad de presentar “quenching” a través de la relajación cruzada del ion lantánido (Eu^{3+}), convirtiéndose en un buen material huésped con otras propiedades salientes tales como: baja toxicidad, alta estabilidad térmica, química y ambiental, y alto índice de refracción (Gupta, 2015; Raikwar, 2015). La eficiencia del material luminiscente así formulado (fósforo), resulta muy dependiente del control de la estructura cristalina de la matriz y la concentración del ion activador (Eu^{3+}), como factores importantes.

OBJETIVOS

- Incorporar el ion Eu^{3+} en la matriz LaPO_4 , utilizando el método de precipitación.
- Analizar la luminiscencia del fósforo resultante, con la matriz en su fase monoclinica (m-).

Título del proyecto: MODIFICACIONES QUÍMICAS DE NANOFÓSFOROS ROJOS CON MÚLTIPLES APLICACIONES: HACIA DISEÑOS CON MAYOR EFICIENCIA LUMINISCENTE

Instrumento: CAI+D

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: UNL

Directora: Alconchel, Silvia

METODOLOGÍA

Se prepararon soluciones acuosas de nitrato de lantano (III) hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck 99 %), dihidrógenofosfato de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Merck 99,0 %) y óxido de europio (III) (Eu_2O_3 , Aldrich 99,5 %). La solución de nitrato de lantano se analizó por complejometría. La síntesis de $\text{LaPO}_4: \text{Eu}^{3+}$ (5 %) se llevó a cabo por el método de precipitación (Mendoza, 2019). El sólido así obtenido se calcinó en mufla a 800 °C durante 4 h.

Para la caracterización se utilizaron las siguientes técnicas: difracción de rayos X (XRD, Malvern Panalytical EMPYREAN con $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, Shimadzu Prestige-21) y espectroscopía de fotoluminiscencia (PLS, Hitachi F-7000). Los espectros de PL se procesaron con el software FL Solutions 4.2 (Hitachi, 2014) y JOES 3.0 (Cirić, 2019).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los estudios por XRD y FTIR arrojaron que la incorporación de Eu^{3+} en la matriz $m\text{-LaPO}_4$, fue exitosa y similar a lo informado en la bibliografía (Li, 2010; Raikwar, 2015). El perfil XRD se asignó al patrón PDF 32-0493 y en el espectro FTIR se detectaron cinco bandas en la región de ν_3 ($954\text{-}1093 \text{ cm}^{-1}$) y cuatro bandas en la región de ν_4 ($540\text{-}617 \text{ cm}^{-1}$), típicas de la estructura monacita. En la Figura 1 se muestran los espectros de PL correspondientes al fósforo $\text{LaPO}_4: \text{Eu}^{3+}$ (5 %). En el espectro de excitación se puede observar una banda ancha centrada en 262 nm, la cual se atribuyó a la transferencia de carga (CT) entre los cationes Eu^{3+} y los aniones O^{2-} circundantes. Además, entre 350 y 550 nm aparecen las bandas de absorción angostas típicas del ion Eu^{3+} . La banda de mayor intensidad se registró a 393 nm y corresponde a la transición electrónica ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$.

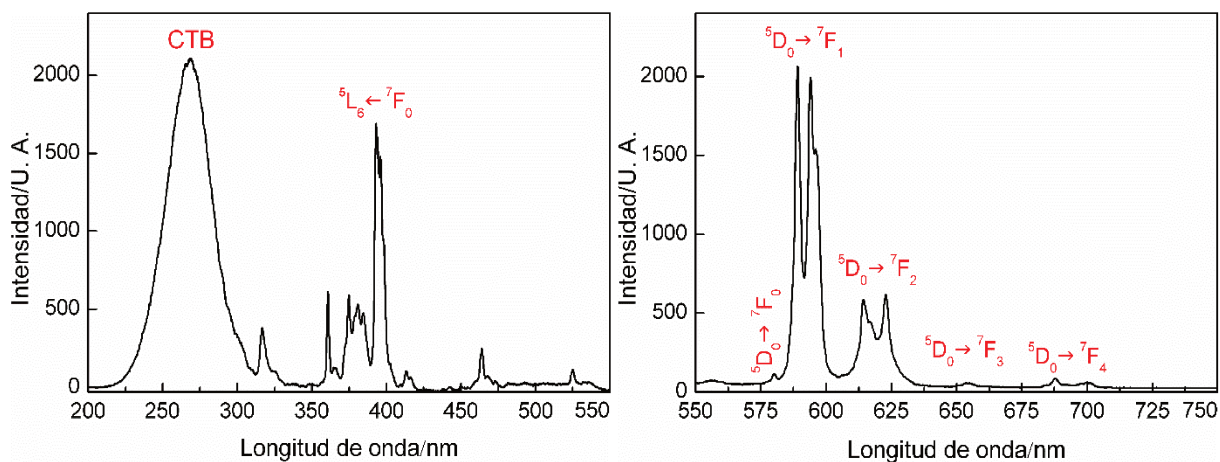


Figura 1: Espectros de excitación ($\lambda_{em} = 594 \text{ nm}$, izq.) y emisión ($\lambda_{ex} = 262 \text{ nm}$, der.) del fósforo $\text{LaPO}_4: \text{Eu}^{3+}$ (5 %).

Con respecto al espectro de emisión, se observan cinco transiciones que fueron identificadas como ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Las transiciones dominantes ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se detectaron con buena resolución en el rango de 583-605 nm y 605-635 nm, respectivamente. La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ es de carácter dipolar magnético, insensible al entorno del ion Eu^{3+} y está asociada a una emisión de luz de color naranja-rojo. En cambio, la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, llamada “transición hipersensible”, es de carácter dipolar eléctrico inducido, con una intensidad influenciada por la simetría local del ion Eu^{3+} y se corresponde con la emisión de luz roja.

En función de los valores de intensidades de emisión integradas se pudo calcular la relación de asimetría o factor R, conforme a la ecuación (1). El valor de este factor para el fósforo $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5 %) fue menor a uno ($R \sim 0,4$), consistente con la mayor intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y un color de emisión más próximo al naranja que al rojo.

$$R = \frac{I(5D_0 \rightarrow 7F_2)}{I(5D_0 \rightarrow 7F_1)} \quad (1)$$

A partir del espectro de emisión con excitación en 393 nm se calcularon las coordenadas cromáticas del fósforo sintetizado, cuya representación se muestra en el diagrama de color CIE (*Comission Internationale de l’Éclairage*) de la Figura 2. Los valores de $x = 0,603$ e $y = 0,397$ obtenidos confirmaron que el fósforo emite luz en la región naranja-rojo.

Finalmente, se registraron las curvas de decaimiento luminiscente de la emisión en 594 nm cuando el fósforo fue irradiado con luz de 262 nm. Se confirmó un descenso exponencial de la luminiscencia, lo cual indicaría una distribución uniforme del ion Eu^{3+} en los sitios del ion La^{3+} (Gupta, 2015).

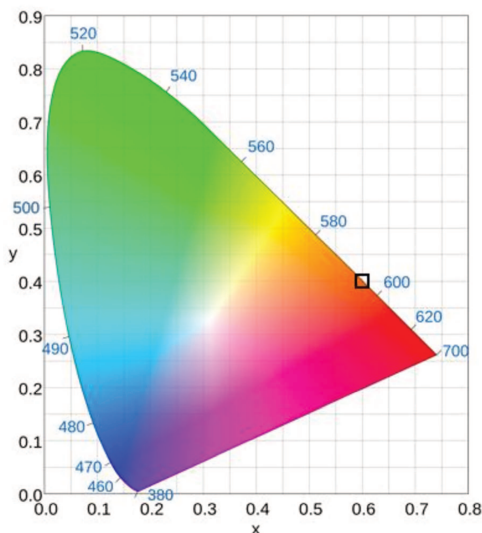


Figura 2: Diagrama CIE del fósforo $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5 %) excitado a 393 nm.

El tiempo de vida (τ) calculado con estos registros fue de 5,84 ms, comparable al informado por algunos autores (Gupta, 2015) y adecuado para aplicaciones del material que requieren valores altos de este parámetro.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se sintetizó exitosamente el fósforo $\text{LaPO}_4: \text{Eu}^{3+}$ (5 %) utilizando el método de precipitación. Mediante las técnicas de caracterización XRD, FTIR y PLS se confirmó la sustitución del ion La^{3+} por el ion Eu^{3+} en la fase monoclinica de LaPO_4 , con estructura monacita. Las coordenadas cromáticas CIE y el tiempo de vida luminiscente obtenidos resultaron adecuados a las potenciales aplicaciones del material. Posiblemente la concentración óptima de Eu^{3+} se encuentre próxima al 5 %, previéndose a futuro su determinación.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Binnemans, K.**, 2015. Interpretation of europium (III) spectra. *Coord. Chem. Rev.*, 295, 1-45.
- Ćirić, A.**, 2019. JOES: An application software for Judd-Ofelt analysis from Eu^{3+} emission spectra. *J. Lumin.*, 205, 351–356.
- Ferhi, M.**, 2008. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of the monophosphate $\text{LaPO}_4: \text{Eu}(5\%)$. *J. Lumin.*, 128, 1777-1782.
- Gupta, S.**, 2015. Intense red emitting monoclinic $\text{LaPO}_4: \text{Eu}^{3+}$ nanoparticles: host-dopant energy transfer dynamics and photoluminescence properties. *RSC Adv.*, 5, 58832-58842.
- Hitachi High Tech Science Corporation**, 2014. Hitachi Fluorescence Spectrophometer, FL Solutions Version 4.2.
- Li, J.**, 2010. Controllable synthesis and photoluminescence of $\text{LaPO}_4: \text{Eu}^{3+}$ nanomaterials. *Mater. Chem. Phys.*, 124, 1172-1176.
- Mendoza, J.**, 2019. Influencia del método de síntesis sobre la estabilización de la fase hexagonal del ortofosfato de lantano. XXI Encuentro de Jóvenes investigadores de la Universidad Nacional del Litoral, Ciencias Exactas, Química.
- Raikwar, V.**, 2015. Facile combustion-derived $\text{LaPO}_4: \text{Eu}^{3+}$ nanosystem and its photoluminescence properties. *Indian J Phys.*, DOI 10.1007/s12648-015-0726-4.