

# NANOPARTICULAS DE HFO<sub>2</sub> OBTENIDAS POR SÍNTESIS HIDROTERMAL PARA APLICACIONES LUMINISCENTES

M. MÉNDEZ-CASTILLO  
M. GARCÍA-HIPÓLITO  
J. HERNÁNDEZ-TORRES  
L. GARCÍA-GONZÁLEZ  
C. FALCONY  
A. BÁEZ-RODRÍGUEZ

## HfO<sub>2</sub> NANOPARTICLES OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS FOR LUMINESCENT APPLICATIONS

### NANOPARTÍCULAS DE HfO<sub>2</sub> OBTENIDAS POR SÍNTESIS HIDROTERMAL PARA APLICACIONES LUMINISCENTES

M. Méndez-Castillo<sup>1\*</sup>, M. García-Hipólito<sup>2</sup>, J. Hernández-Torres<sup>1</sup>, L. García-González<sup>1</sup>, C. Falcony<sup>3</sup> y A. Báez-Rodríguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Calzada Adolfo Ruiz Cortines 455, Fraccionamiento Costa Verde, C.P. 94292, Boca del Río, Veracruz, México.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, CDMX, México.

<sup>3c</sup>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, A.P. 14-740, México, C.P. 07360 CDMX, México.

\*Email: marlen\_aj@hotmail.com

### ABSTRACT

In this work we compare the different morphologies, sizes and properties of the hafnium oxide (HfO<sub>2</sub>) nanoparticles by varying different parameters such as pH, reaction times, and washing using as precursors the hafnium tetrachloride (HfCl<sub>4</sub>) and sodium hydroxide (NaOH) by means of hydrothermal synthesis in order to have a control in the synthesis of said nanoparticles for rare earths (lanthanide ions) to create a luminescent material, which have a wide range of applications from electronic devices, lighting, bioimages for detection of different diseases, or detection of contaminants in water, to name a few. By characterization by Raman spectroscopy we confirmed the formation of Hf<sub>2</sub>O as well as the change of the spectrum by varying the pH, the scanning electron spectroscopy (SEM) gives us the confirmation of the formation of the nanoparticles below 100 nm and the EDS It gives us the atomic percentage corresponding to HfO<sub>2</sub>.

**Keywords:** HfO<sub>2</sub> nanoparticles, hydrothermal synthesis, lanthanide ions, luminescence, pH.

Fecha de aceptación: Noviembre 07, 2020.

## RESUMEN

En este trabajo comparamos las diferentes morfologías, tamaños y propiedades de las nanopartículas de óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) variando diferentes parámetros como son pH, tiempos de reacción y lavados utilizando como precursores el tetracloruro de hafnio ( $\text{HfCl}_4$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) por medio de la síntesis hidrotermal, a fin de tener un control en la síntesis de dichas nanopartículas con tierras raras (iones lantánidos) para crear materiales luminiscentes, los cuales tienen una extensa gama de aplicaciones desde dispositivos electrónicos, iluminación, bioimágenes para detección de diferentes enfermedades, o detección de contaminantes en el agua, por mencionar algunas. La caracterización mediante espectroscopía Raman nos confirmó la formación del  $\text{Hf}_2\text{O}$  así como el cambio del espectro al variar el pH, la Espectroscopia electrónica de barrido (SEM) obtuvimos la confirmación de la formación de las nanopartículas por debajo de los 100 nm y el EDS nos muestra el porcentaje atómico correspondiente al  $\text{HfO}_2$ .

**Palabras clave:** *iones lantánidos, luminiscencia, nanopartículas de  $\text{HfO}_2$ , pH, síntesis hidrotermal.*

## INTRODUCCIÓN

Hablar de nanotecnología es introducirnos al mundo de los nanomateriales, donde al reducir la escala de un determinado material se modifican sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas [1], esta última es la propiedad más importante para un material luminiscente. Un material luminiscente es aquel que al ser irradiado con una fuente de fotones (energía fría) libera energía de menor o mayor intensidad que la irradiada y este fenómeno se debe principalmente a los movimientos subatómicos ocasionados por la interacción de la matriz con el ion lantánido o bien al estrés del cristal [2].

La luminiscencia es un fenómeno con el que vivimos a diario al ver la televisión, los celulares, encender una lámpara, la señalización en carretera, en la toma de radiografías, anuncios publicitarios, luces de neón, series navideñas, etc., podríamos enumerar una infinidad de actividades que realizamos con frecuencia y en las cuales se encuentra involucrado el fenómeno de la luminiscencia[3], sin embargo, este fenómeno se conoce mucho antes de que existieran todas esas aplicaciones que hoy en día hacen nuestra vida más cómoda. La luminiscencia es un fenómeno existente en la naturaleza, por ejemplo, la luz de las luciérnagas, algunos animales marinos, las auroras boreales, la descomposición de la carne, etc[2]. Dada la gran importancia de la

luminiscencia, definamos a ésta como la emisión de luz de un material después de haber sido expuesto a una fuente de energía (campo eléctrico, electrones acelerados, reacciones químicas, rayos UV, IR, etc.) de forma tal que los electrones de los átomos del material son llevados a un estado de excitación y al regresar a su estado basal, estos liberan la energía absorbida por la fuente en forma de fotones o fonones (luz o calor, respectivamente) [1]. También es conocida como “energía fría” ya que no necesariamente necesita ayuda de la incandescencia.

La síntesis hidrotermal es de los métodos de obtención de nanomateriales más utilizados debido a las grandes ventajas que este ofrece, consiste en hacer reaccionar una mezcla de origen heterogéneo en un medio acuoso haciendo que se obtengan una mejor disolución [4]. Para la síntesis hidrotermal se utiliza una autoclave la cual está diseñada de acero inoxidable para soportar grandes presiones y temperaturas; y un recipiente inerte que se utiliza como contenedor, el cual no debe reaccionar con los precursores que participan, en general, el material de este contenedor es de teflón [5].

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se sintetizaron Nanopartículas de  $HfO_2$  a partir de precursores ( $HfCl_4$  y  $NaOH$ ), las cuales se realizaron a diferentes concentraciones de pH

con el fin de analizar el comportamiento del crecimiento de nanopartículas. La síntesis consistió en una solución concentrada de  $HfCl_4$  y se utilizó  $NaOH$  para variar la concentración de pH, después se llevó a tratamiento térmico por 80 min. a una temperatura de 200 °C, posteriormente se realizaron lavados para limpiar la muestra de residuos y finalmente secar a 85 °C (Figura 1).



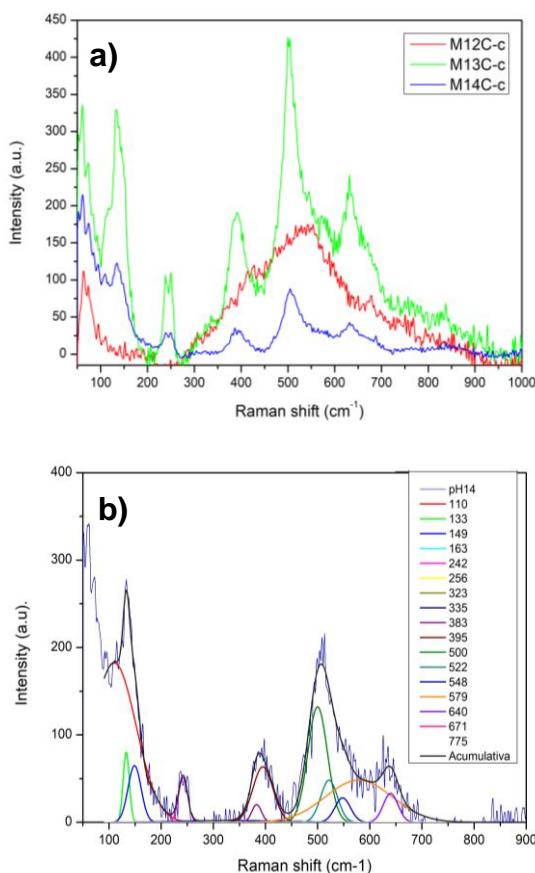
**Figura 1.** Síntesis hidrotermal de nanopartículas de  $HfO_2$  a partir de precursores ( $HfCl_4$  y  $NaOH$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Espectroscopía Raman

En espectroscopía Raman se observó que la variación del pH modifica el ancho de los picos, lo cual indica que la cristalización de las nanopartículas mejora en cuanto se aumenta el pH de la solución (Figura 2a), a medida que el pH aumenta, los picos característicos del  $HfO_2$  son más claros y se pueden observar con mayor

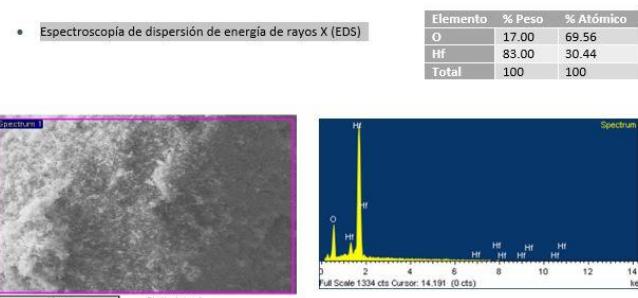
claridad. En el ajuste que se realizó a la muestra a un pH 14 se pudo comprobar la existencia de los modos de vibración característicos de las nanopartículas de  $\text{HfO}_2$  (Figura 2b). La celda unidad del  $\text{HfO}_2$  genera 36 modos vibracionales de los cuales 18 son modos Raman, el pico más intenso es el de 500 nm, el cual se debe a la vibración de la tensión en los enlaces Hf-O.



**Figura 2.** a) Raman: Nanoportículas  $\text{HfO}_2$  pH 12 rojo, Np's  $\text{HfO}_2$  pH 13 verde, Np's  $\text{HfO}_2$  pH 14 azul. b) Ajuste Raman Np's  $\text{HfO}_2$  pH 14.

## Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS)

En el análisis de espectroscopía de dispersión de energía se observa que el porcentaje atómico corresponde a la fórmula molecular del óxido de hafnio, lo cual indica que no existen contaminantes en la muestra y proporciona información sobre las vacancias que puede tener la muestra (Figura 3).

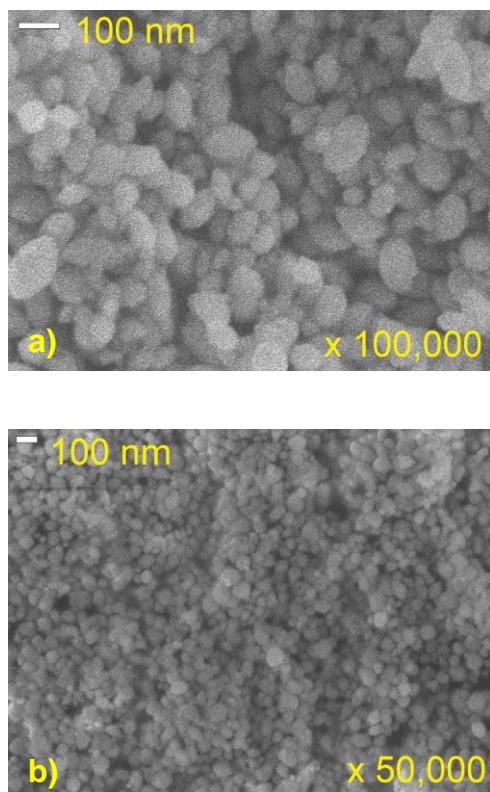


**Figura 3.** Muestra de EDS de Nanopartículas de  $\text{HfO}_2$ .

## Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con espectroscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo observar que en un medio de pH 12 no existe formación de las nanopartículas, en el pH 13 se observan nanopartículas con forma elíptica con un tamaño aproximado de 70 – 90 nm de diámetro (Figura 4a), mientras que en pH 14 las nanopartículas lucen de forma más esférica y con un tamaño aproximado de 40 – 70 nm de diámetro; podemos deducir que conforme se aumenta el pH las nanopartículas se observan más homogéneas respecto al tamaño en toda la muestra

así como la disminución de los diámetros (Figura 4b).



**Figura 4.** a) Imagen SEM de nanopartículas de  $\text{HfO}_2$  con pH 13 b) Imagen SEM de nanopartículas de  $\text{HfO}_2$  con pH 14.

## CONCLUSIONES

La espectroscopía Raman mostró la evolución de la formación del  $\text{HfO}_2$  conforme se incrementa el pH de la solución, lo que confirma lo encontrado en la literatura [4]. La caracterización de la microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró la formación de nanopartículas de óxido de Hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) con un orden menor a 100 nm [8]. Este trabajo es la primer etapa de investigación, de tal

manera que con los resultados obtenidos contamos con el control del tamaño y la morfología de las nanopartículas de  $\text{HfO}_2$ . La siguiente etapa, es la impurificación de las nanopartículas con iones lantánidos. Cabe resaltar que las nanopartículas de  $\text{HfO}_2$  impurificadas tienen aplicaciones de luminiscencia como: bioimágenes, detección de enfermedades, administración de fármacos o de forma terapéutica [3,9] y actualmente su uso se está extendiendo en dispositivos electrónicos [10].

## REFERENCIAS

- [1] E. Montes et al. Thermoluminescent characterization of  $\text{HfO}_2:\text{Tb}^{3+}$  synthesized by hydrothermal route, Applied Radiation and Isotopes, Vol.83 (2014), 196-199.
- [2] A. Báez-Rodríguez, tesis doctoral, IIM-UNAM, 2016.
- [3] E. Montes-Ramírez, tesis maestría, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnológica Avanzada del IPN.
- [4] D.H. Chávez-García, tesis doctoral, CICESE-UNAM, 2016.
- [5] G. Stefanic et al. The crystallization process of  $\text{HfO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  under hydrothermal conditions, Journal of Alloys and Compounds Vol.387 (2005) 300–307.
- [6] S. Komarneni et al. Síntesis hidrotermal de catodos de fosfato de hierro y litio, Electrochemistry Communications Vol.3 (2001), 505-508.
- [7] Sridhar Komameni et al. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders, Materials Research Bulletin, Vol.27 (1992), 1393-1405.

[8] E. Montes, I. et al Effect of pH on the optical and structural properties of  $\text{HfO}_2:\text{Ln}^{3+}$ , synthesized by hydrothermal route. Diario de la luminiscencia Vol.175, (2016), 243-248.

[9] Liam Critchley. An Introduction to Upconversion Nanoparticles and Their Applications. The State of Scientific Marketing Survey, 2018 (AZONANO).

[10] J. Manikantan, et al Physical and optical properties of  $\text{HfO}_2$  NPs – Synthesis and characterization in finding its feasibility in opto-electronic devices. Advanced Powder Technology (2017) 125-129.