



Síntesis y caracterización de partículas nanoestructuradas de óxidos de tierras raras dopados con Eu para propiedades luminiscentes obtenidas mediante técnicas de aerosol

L.S. GÓMEZ¹, K. MARINKOVIC², M.I. MARTÍN¹, I. MENA¹, O. MILOSEVIC², AND M.E. RABANAL¹

¹Universidad Carlos III de Madrid, Avda. de la Universidad, 30, 28911 Leganés, Madrid, España

² Institute of Technical Sciences of SASA, K. Mijajlova 35/IV, 11000 Belgrado, Serbia

Los óxidos de gadolinio y de ytrio dopados con europio ($Gd_2O_3:Eu$, $Y_2O_3:Eu$) presentan propiedades luminiscentes. Dichas propiedades mejoran con la utilización de materiales nanoestructurados, con geometría esférica y estrecha distribución de tamaño de partícula. Además, las propiedades luminiscentes son favorecidas cuando se tiene una distribución homogénea de los centros dopantes en la matriz del material anfitrión. En este estudio se presenta la síntesis y caracterización de óxidos de gadolinio y de ytrio dopados con diferentes proporciones de Eu. Se sintetizaron partículas nanoestructuradas mediante la técnica de Spray Pirólisis en un horno tubular a distintas temperaturas, las cuales fueron sometidas posteriormente a diferentes tratamientos isotérmicos. La caracterización morfológica, química y estructural de las nanopartículas se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos-X (DRX).

Palabras clave: Nanopartículas, Spray Pirólisis, Materiales Fosforescentes, Propiedades Luminiscentes.

Synthesis and characterization of rare earth oxide nanostructured particles doped with Eu for luminescent applications obtained by aerosol method

Gadolinium and Yttrium oxides doped with europium ($Gd_2O_3:Eu$, $Y_2O_3:Eu$) have luminescent properties. Such properties are improved with the use of nanostructured materials with spherical geometry and narrow particle size distribution. Besides, luminescent properties enhance with a homogeneous distribution of dopant centers in the host matrix material. In this paper the synthesis and characterization of gadolinium and yttrium doped with different proportions of Europium are shown. Nanostructured particles were synthesized through Spray Pyrolysis route in a tubular furnace at different temperatures, and subjected to different post-thermal treatments. Scanning electron microscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffractometry (XRD) were used for the morphological, chemical and structural characterization of the nanoparticles.

Keywords: Nanoparticles, Spray Pyrolysis, Phosphor Materials, Luminescent Properties.

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de óxidos de tierras raras en emisores de luz roja luminiscente ha sido altamente eficaz para el desarrollo de dispositivos de emisión de campo y paneles de televisión (1,2). Dentro de ellos, los óxidos de gadolinio que se han utilizado en numerosas aplicaciones (3,4), al ser activados por Eu^{+3} han sido usados como efectivos materiales con propiedades fosforescentes para catodoluminiscencia (5,6) y láseres (7) por su estabilidad en alto vacío. De igual forma, el óxido de ytrio (Y_2O_3) dopado con Eu^{+3} ha atraído mucho la atención debido a su alta estabilidad química y a su alto brillo en materiales fosforescentes de emisión roja y su utilización como componente rojo en lámparas fluorescentes de baja presión, dispositivos de alta resolución, dispositivos para proyección en televisores, dispositivos de bajo voltaje como tubos de rayos catódicos, paneles de dispositivos de plasma y en dispositivos de emisión de campo (8). Diversos autores han estudiado las características de los óxidos de ytrio dopados con europio, correlacionando su estructura con las propiedades luminiscentes (9).

Con el fin de mejorar los resultados de luminiscencia se han sintetizado materiales a partir de diferentes técnicas entre las cuales se mencionan la síntesis química (10), el método de sol-gel (11,12), la condensación de gas, la combustión (13), la precipitación hidrotermal y solvotermal (14) y otras técnicas (15), siendo objetivo fundamental determinar la relación entre las propiedades ópticas y la cristalinidad.

Resultados previos en la síntesis de materiales nanoestructurados en óxidos de gadolinio dopados con europio han demostrado su eficacia como materiales con propiedades termoluminiscentes (16-20). Se ha evaluado la influencia de la concentración del Eu en las características morfológicas, estructurales y en las propiedades funcionales en el sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$.

En el presente trabajo se muestran los resultados de la síntesis y caracterización de óxidos de gadolinio y óxidos de ytrio dopados con diferentes proporciones de Eu mediante el método de Spray Pirólisis. Este método ha sido utilizado con éxito en la síntesis de diferentes materiales con propiedades

funcionales (21,22). En este caso, el método de Spray Pirólisis se ha utilizado para obtener partículas nanoestructuradas, esféricas, con estrecha distribución de tamaño de partícula y homogeneidad composicional (23).

2. PARTE EXPERIMENTAL

La técnica de aerosol por Spray Pirólisis fue utilizada para sintetizar nanopartículas del sistema óxido gadolinio ($Gd_{2-x}Eu_xO_3$) dopadas con Eu en relación atómica Gd:Eu = 50:50 ($GdEuO_3$) y del sistema óxido de ytrio ($Y_{2-x}Eu_xO_3$) dopados con Eu en relación atómica Y:Eu = 95:5 ($Y_{1,9}Eu_{0,1}O_3$). Se han preparado las respectivas disoluciones acuosas precursoras (a pH neutro) con la misma concentración de iones Gd+Eu total (0,1 M) a partir de los correspondientes nitratos hidratados. Para el sistema $Gd_2O_3:Eu$ se utilizaron los nitratos $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y para el sistema $Y_2O_3:Eu$ se usaron los correspondientes nitratos $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$.

La síntesis de los óxidos de gadolinio dopados con europio se realizó mediante un atomizador ultrasónico (de la marca RBI), con tres transductores piezoeléctricos a una frecuencia de trabajo de 2,1 MHz. Las disoluciones precursoras fueron transformadas en un aerosol en atmósfera de aire seco. Un flujo de aire de 1,5 l/s arrastró el aerosol al interior de un horno tubular a una temperatura fija de 700°C. De igual manera, en la síntesis de los óxidos de ytrio dopados con Eu^{3+} , se utilizó un atomizador ultrasónico (RBI) con tres transductores piezoeléctricos a una frecuencia de 1,7 MHz, en atmósfera de aire y un flujo de 1,0 l/s. Posteriormente, las disoluciones precursoras transformadas en aerosol fueron arrastradas a un horno tubular con tres zonas de control de temperatura (200°C, 700°C y 900°C).

Las muestras "as prepared" fueron después sometidas a diferentes tratamientos isotérmicos para mejorar su cristalinidad. En el sistema Gd/Eu se realizaron tratamientos isotérmicos en atmósfera de aire a 800°C/12h, 900°C/12h, 1000°C/12h, 1100°C/12h y 1200°C/12h. En el sistema Y/Eu se realizaron tratamientos isotérmicos a 1000°C/12h, 1100°C/12h y 1200°C/12h.

Se estudiaron los parámetros del proceso que podían influir en la formación de partículas esféricas, no agregadas, con la estructura cristalina deseada, en un tamaño de partícula nanométrico y morfología adecuada, con composición química controlada en cuanto a la concentración del ión dopante, evaluando los resultados finales tanto morfológicos, como estructurales y químicos.

La caracterización incluye un análisis morfológico, por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET), un análisis químico mediante la interpretación de los resultados de energía dispersada de rayos-X (EDS) y un análisis microestructural utilizando las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y difracción de electrones de selección de área (SAED).

Se utilizó un difractómetro Philips X'Pert, operando a 40 kV y 40 mA. La radiación utilizada ha sido la K_{α} del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) filtrada con un monocromador de grafito. La recogida de datos se realizó mediante un barrido automático por pasos entre $2\theta = 10-100^\circ$, con un tamaño de paso goniométrico de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 10 s por paso. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 equipado con detectores de electrones

retrodispersados y electrones secundarios y un detector EDS marca EDAX. Las observaciones en microscopía electrónica de transmisión fueron realizadas en un microscopio JEOL JEM 4000 EX, operado a 400 kV con una resolución de $1,8 \text{ \AA}$ equipado con un dispositivo para difracción de electrones y un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 3000 a 300 kV equipado con detector de EDS y dispositivo para difracción de electrones.

Para el cálculo de los parámetros reticulares se utilizó el método de Rietveld mediante el refinamiento con el programa Fullprof (24). Se evaluaron los diversos factores de confianza, los cuales permiten estimar la validez del ajuste, como son: R_p (Residuo del perfil), R_{wp} (Residuo del perfil ponderado), R_e (Residuo esperado para R_{wp}), el índice de bondad del ajuste (χ^2) y el índice de Bragg (R_B) los cuales obedecen a cálculos estadísticos basados en la intensidad observada (Y_{obs}) y la intensidad calculada (Y_{cal}) para cada posición angular 2θ .

La determinación del Tamaño de Dominio Cristalino (TDC en \AA) se ha calculado a partir de la anchura de los principales máximos de difracción de rayos X, aplicando la fórmula Scherrer y el programa profit (25).

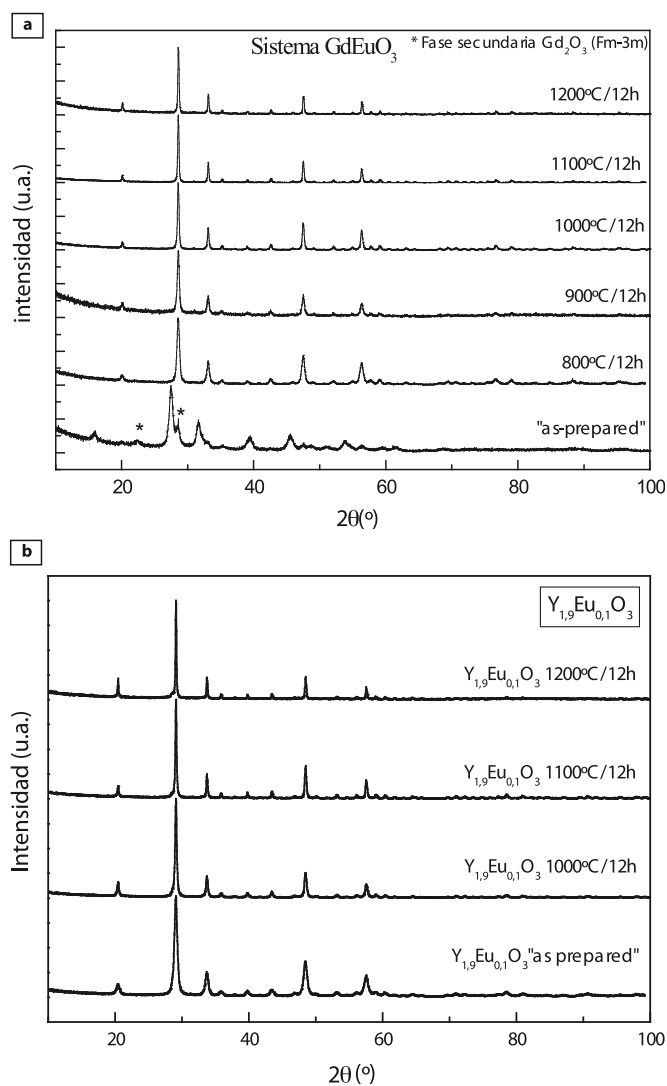


Fig. 1- Evolución de los patrones de difracción de rayos-X (DRX) de las muestras Gd/Eu (a) y de las muestras Y/Eu (b), antes ("as-prepared") y después de los tratamientos isotérmicos.

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran los resultados de los patrones de difracción de rayos-X realizados a las muestras Gd/Eu (Figura 1a) e Y/Eu (Figura 1b) antes y después de los tratamientos isotérmicos. En las muestras de Gd/Eu "as prepared" los máximos de difracción corresponden con la presencia de dos fases cristalográficas diferentes. La fase principal de estructura cúbica del óxido de Gadolinio (Gd_2O_3) con simetría Fm-3m isoestructural al óxido de Gadolinio y Teluro, $Gd_2Te_6O_{15}$ (JCPDS 37-1400, $GE=225$, $a=5,6$ Å) presenta estructura tipo-fluorita desordenada (CaF_2) donde el intercambio de iones es debido al similar radio iónico que tienen los iones en la coordinación cubooctaédrica ($Te^{+4} = 0,111$ nm, $Eu^{+2} = 0,112$ nm, $Eu^{+3} = 0,095$ nm, $Gd^{+3} = 0,094$ nm), donde el Eu^{+2} intercambia al Te^{+4} y el Eu^{+3} al Gd^{+3} (26,27). La fase cristalográfica secundaria Gd_2O_3 cúbica de simetría Ia3 (JCPDS 43-1014, $GE=206$, $a = 10,8$ Å), con una estructura tipo bixbita (Mn_2O_3) en cuya celda unidad los átomos de Mn^{+3} han sido sustituidos por iones de tierras raras (Gd^{+3} , Eu^{+3} , Y^{+3} , etc). Su estructura puede ser derivada de la estructura tipo fluorita (CaF_2) por el doblado del parámetro de red debido a la eliminación de un cuarto de los átomos de oxígeno (28). En las muestras sometidas a posteriores tratamientos térmicos únicamente se ha identificado la presencia de la fase cristalina Gd_2O_3 con simetría cúbica Ia-3. La fase de Gd_2O_3 cúbica de simetría Fm-3m ha sido interpretada como una fase metaestable de baja temperatura (29) que únicamente aparece en las condiciones utilizadas en el proceso experimental.

En las muestras as-prepared y las sometidas a los tratamientos térmicos posteriores del sistema $Y_{1,9}Eu_{0,1}O_3$ (Figura 1b) se identificó únicamente la presencia de la fase cúbica c- Y_2O_3 de simetría Ia-3 (JCPDS 43-1036, $GE=206$ $a=10,6$ Å), con una ligera variación en los valores del parámetro reticular como

consecuencia de los tratamientos isotérmicos. Sin embargo, la fase cúbica Y_2O_3 de simetría Fm-3m no ha sido identificada por haberse utilizado temperatura superior durante las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis (900°C).

La mayoría de los parámetros de ajuste (30) indican un buen acuerdo entre las fases experimentales y las fases calculadas. Sin embargo, tanto en las muestras "as prepared" como en las muestras sometidas a un tratamiento térmico a 1200°C/12h para las muestras del sistema Gd/Eu y asimismo en las muestra de $Y_{1,9}Eu_{0,1}O_3$ sometidas a 1200°C durante 12h, hay una disminución en los índices de bondad del ajuste. Estos valores son muy sensibles a la presencia de defectos estructurales, muy típicos en las muestras "as prepared" tal y como ha sido descrito por diversos autores (31) en muestras obtenidas mediante esta técnica de síntesis. Además, existe cierta influencia debido a la tensión residual derivada de la existencia de las dos fases cúbicas identificadas en el sistema $GdEuO_3$. La disminución en el valor del ajuste de las muestras sometidas a 1200°C durante 12h puede ser atribuida a la existencia de otra fase metaestable que puede estar presente y no fue identificada mediante difracción de rayos X y que puede corresponder con la polimórfica B- Gd_2O_3 (32). Algunos autores han identificado esta fase B monoclinica en microdominios a partir de observaciones de HRTEM y difracción de electrones (33-35).

En la Tabla 1 se resumen los resultados del tamaño de dominio cristalino (TDC) calculado a partir de los datos de difracción de rayos X para los dos sistemas estudiados. En los dos sistemas se observa un incremento en el TDC con la temperatura. En el sistema $GdEuO_3$ se ha determinado un TDC 13 ± 5 nm para la muestra "as prepared" y en la muestra tratada a más alta temperatura (1200°C/12h) se alcanza un valor de 40 ± 6 nm. En el sistema $Y_{1,9}Eu_{0,1}O_3$ el TDC de las muestras "as prepared" es de 14 ± 1 nm y de 45 ± 6 nm para las nanopartículas sometidas a tratamiento térmico a 1200°C/12h.

TABLA I. RESULTADOS DEL AJUSTE RIETVELD REALIZADO PARA LOS SISTEMAS Gd/EU E Y/EU

| Subsistema (relación atómica) | Temperatura de síntesis (°C) - tratamiento isotérmico (°C/h) | Simetría | Parámetro reticular (Å) | Rb | Rf | Rp | Rwp | χ^2 | TDC(nm) |
|-------------------------------|--|----------|-------------------------|------|------|------|------|----------|---------|
| Gd:Eu 50:50 | "as prepared" (700°C) | Ia-3 | 10,858(4) | 15,3 | 6,73 | 15,5 | 20,8 | 3,3 | 13±5 |
| | "as prepared" (700°C) | Fm-3m | 5,641(2) | 6,02 | 4,11 | 32,1 | 20,8 | 3,3 | |
| | 800°C/12h | Ia-3 | 10,840(6) | 4,97 | 4,05 | 10,5 | 14,2 | 1,5 | 20±4 |
| | 900°C/12h | Ia-3 | 10,835(1) | 15,8 | 25 | 12,1 | 16,5 | 1,44 | 23±3 |
| | 1000°C/12h | Ia-3 | 10,837(4) | 4,95 | 4,3 | 9,52 | 13,1 | 1,3 | 30±4 |
| | 1100°C/12h | Ia-3 | 10,836(3) | 4,76 | 6,49 | 9,53 | 13,2 | 1,53 | 39±4 |
| | 1200°C/12h | Ia-3 | 10,836(5) | 14,2 | 21,5 | 13,2 | 17,9 | 1,63 | 40±6 |
| Y:Eu 95:5 | "as prepared" (900°C) | Ia-3 | 10,611(1) | 2,67 | 2,74 | 6,77 | 9,35 | 1,24 | 14±1 |
| | 1000°C/12h | Ia-3 | 10,605(1) | 5,02 | 9,43 | 8,52 | 12,3 | 1,55 | 25±2 |
| | 1100°C/12h | Ia-3 | 10,606(7) | 6,73 | 7,58 | 9,53 | 13,7 | 1,69 | 35±3 |
| | 1200°C/12h | Ia-3 | 10,6075(5) | 10,7 | 19,9 | 12,2 | 16,7 | 1,98 | 45±6 |

R_p (Residuo del perfil), R_{wp} (Residuo del perfil ponderado), R_e (Residuo esperado para R_{wp}), índice de bondad del ajuste (χ^2), índice de Bragg (R_b).

Las observaciones de difracción de electrones de selección de área de la Figura 2 permitieron confirmar la presencia de la fase Gd_2O_3 con simetría Ia3 tanto en las muestras de Gd/Eu (a y b) como en las de Y/Eu (c y d). El aspecto de los patrones de difracción de anillos es indicador del carácter policristalino de los materiales; además, el ancho de cada uno de los anillos indica que se trata de un material nanocrystalino. En la muestra Gd/Eu "as prepared" (a) se identifican anillos tanto de la fase Gd_2O_3 con simetría Ia-3 como de la fase Gd_2O_3 con simetría Fm-3m. En el sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$, únicamente se identifican anillos de la fase Gd_2O_3 con simetría Ia-3 tras el tratamiento isotérmico a $1200^\circ C/12h$ (b). En las muestras Y/Eu (c y d) los anillos corresponden únicamente a la fase Y_2O_3 con simetría Ia-3 tanto en las muestras "as prepared" (c) como en las sometidas a tratamiento isotérmico a $1200^\circ C/12h$ (d).

En la Figura 3 se muestran las imágenes de MEB de las muestras del sistema Gd/Eu (a y b) y del sistema Y/Eu (c y d) por lo que se forman redes tridimensionales que conectan la partículas nanoestructuradas. Los valores promedios de los microanálisis obtenidos por EDS en 10 áreas diferentes de las nanopartículas individuales tanto por MEB como por MET confirman una homogeneidad composicional en ambos sistemas y corroboran la obtención de la solución sólida con la estequiometría esperada de acuerdo con la disolución precursora. En el sistema Gd/Eu los valores promedios obtenidos en porcentaje atómico para el Gd^{3+} son de $50.7 \pm 0.5\%$ y para el $Eu^{3+} = 49.5 \pm 0.6\%$. En el sistema $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$, los valores promedio en porcentaje atómico obtenidos son de $95 \pm 1\%$ y $4.4 \pm 0.3\%$ para el Y^{3+} y el Eu^{3+} respectivamente. Dichos valores promedios se corresponden con la estequiometría de la solución sólida $GdEuO_3$ y $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$.

y una reducción de los defectos estructurales y tensiones residuales con la temperatura.

En la Figura 4 se observan las imágenes de MET realizadas en campo claro a bajos aumentos de las muestras "as prepared" del sistema Gd/Eu (a) y tras un tratamiento isotérmico a $1200^\circ C$ (b) y de las muestras "as prepared" del sistema Y/Eu (c) y tras un tratamiento isotérmico a $1200^\circ C$ (d). Las observaciones realizadas confirman la morfología de partículas esféricas y no aglomeradas, con un tamaño de partícula variable entre 200 y 400 nm para las muestras "as prepared" y que llegan a tamaños entre 300 y 550 nm tras un tratamiento isotérmico a $1200^\circ C$. Las imágenes de MET indican por contraste la presencia de diferencias en densidad indicando que las partículas son huecas. El tratamiento a $1200^\circ C/12h$ muestra los indicios de la sinterización con el desarrollo de cuellos de sinterización entre las partículas (b y d) por lo que se forman redes tridimensionales que conectan la partículas nanoestructuradas.

Los valores promedios de los microanálisis obtenidos por EDS en 10 áreas diferentes de las nanopartículas individuales tanto por MEB como por MET confirman una homogeneidad composicional en ambos sistemas y corroboran la obtención de la solución sólida con la estequiometría esperada de acuerdo con la disolución precursora. En el sistema Gd/Eu los valores promedios obtenidos en porcentaje atómico para el Gd^{3+} son de $50.7 \pm 0.5\%$ y para el $Eu^{3+} = 49.5 \pm 0.6\%$. En el sistema $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$, los valores promedio en porcentaje atómico obtenidos son de $95 \pm 1\%$ y $4.4 \pm 0.3\%$ para el Y^{3+} y el Eu^{3+} respectivamente. Dichos valores promedios se corresponden con la estequiometría de la solución sólida $GdEuO_3$ y $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$.

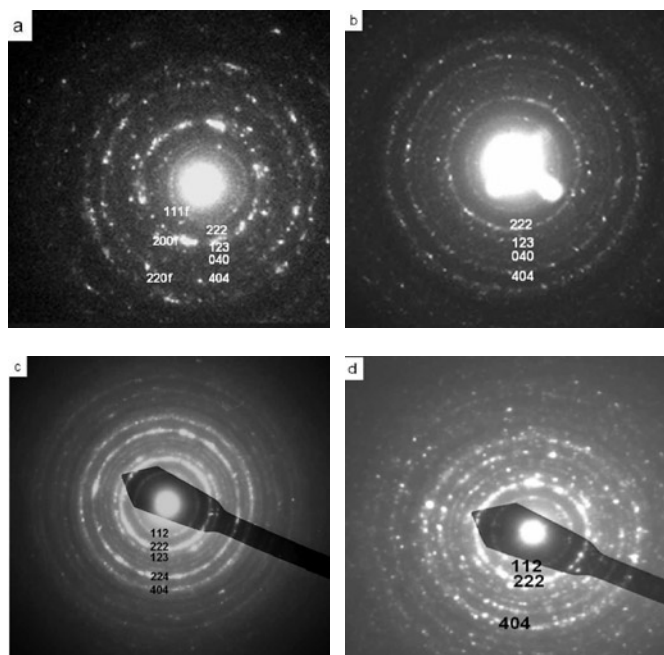


Fig. 2- Patrones de difracción de electrones de selección de área (SAED): de la muestra Gd/Eu: (a) "as prepared", (b) después del tratamiento isotérmico a $1200^\circ C/12h$; y de la muestra Y/Eu, (c) "as prepared", (d) después de tratamiento isotérmico a $1000^\circ C/12h$. La indexación de la fase cristalina Gd_2O_3 con simetría Ia3 se ha señalado en cada uno de los anillos en la figura (a) indicándose igualmente los anillos de la fase cúbica Gd_2O_3 con simetría Fm-3m (con la letra "f").

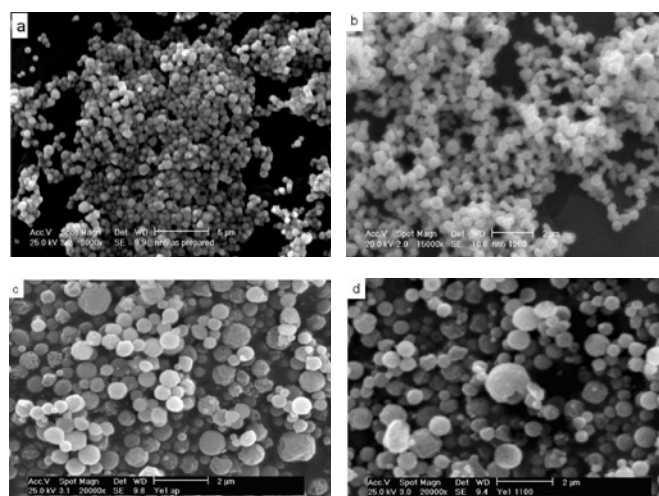


Fig. 3- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) del sistema Gd/Eu, de las partículas (a) "as prepared", (b) después de tratamiento isotérmico a $1200^\circ C/12h$, y del sistema Y/Eu, (c) "as prepared", (d) después de tratamiento isotérmico a $1100^\circ C/12h$.

4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado mediante la técnica de Spray Pirólisis partículas nanoestructuradas, no agregadas, homogéneas composicionalmente, huecas, con estrecha distribución de tamaño y de morfología esférica. Como resultado de los tratamientos isotérmicos realizados a las muestras "as prepared" se han modificado aspectos morfológicos en las partículas obteniéndose partículas no esféricas y el desarrollo de cuellos de sinterización a la temperatura de 1200°C/12h.

Tanto en las muestras Gd/Eu como en las Y/Eu es común la presencia de la fase cristalográfica Ia-3 la cual fue identificada mediante difracción de rayos-X y difracción de electrones. Análisis semicuantitativos realizados mediante SEM en diferentes áreas confirman la obtención de partículas nanoestructuradas con la estequiometría esperada de GdEuO₃. Esta homogeneidad composicional evidencia la formación de la solución sólida de GdEuO₃. El ajuste Rietveld revela que el parámetro reticular de la fase Ia-3 en las muestras "as prepared" del sistema Gd/Eu, presenta un valor intermedio entre el correspondiente parámetro reticular de la fase óxido de Gd y óxido de Eu. Adicionalmente, se ha identificado en las muestras "as prepared" la fase Fm-3m, la cual desaparece con el tratamiento isotérmico a 800°C/12h, sin embargo esta fase no se ha identificado en el sistema Y/Eu, debido posiblemente a que la síntesis se ha realizado a mayor temperatura. Se observa un aumento del tamaño de partícula con los tratamientos térmicos en ambos sistemas, y en el sistema de Y_{1,9}Eu_{0,1}O₃ se puede observar una distribución más ancha en el tamaño de las nanopartículas obtenidas en las condiciones estudiadas.

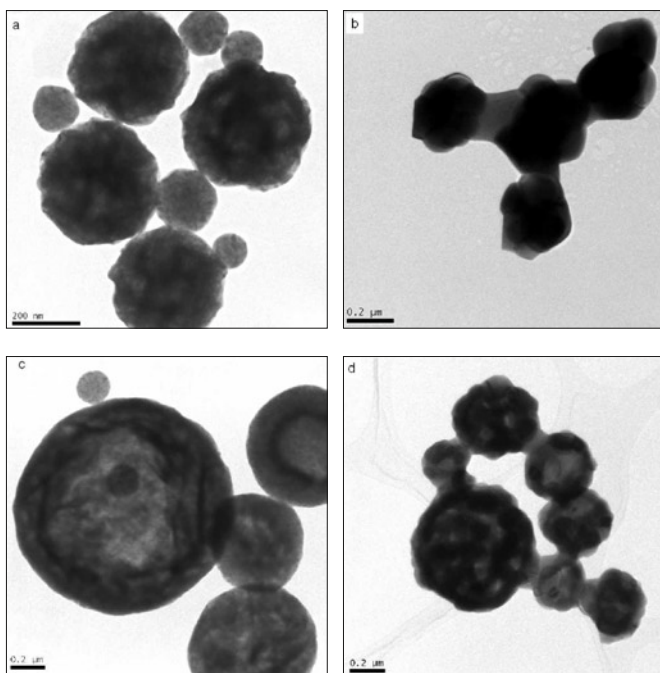


Fig. 4- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) en campo claro a bajos aumentos de las muestras de Gd/Eu, (a) "as prepared", (b) después de tratamiento isotérmico a 1200°C/12h (b) y de la muestra Y/Eu, (c) "as prepared", (d) después de tratamiento isotérmico a 1200°C/12h.

La obtención de nanopartículas huecas es debida a la naturaleza acuosa de las disoluciones precursoras utilizadas durante la síntesis. La sustitución de disoluciones acuosas por disoluciones orgánicas favorece la descomposición, deshidratación y, posterior reacción en volumen dando lugar a nanopartículas densas y compactas. En ambos sistemas estudiados, el tamaño de dominio cristalino aumenta con los tratamientos térmicos como consecuencia del aumento de la cristalinidad y la disminución de las tensiones residuales.

Las características morfológicas, estructurales y químicas de los óxidos nanoestructurados de Gd y de Y dopados con Eu sintetizados mediante el método de aerosol las hacen adecuadas para ser utilizadas como materiales luminiscentes debido a su homogénea distribución de los centros dopantes en la matriz de los óxidos anfitriones, la geometría esférica de las partículas y las fases cristalinas presentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MEC la financiación del Contrato del programa "Juan de la Cierva" de la Dra. M.I. Martín (JCI-2005-1892-13), a la Acción COST 539: Elena, al proyecto del MEC con referencia: CIT-030000-2007-54, y finalmente al Centro de Microscopía y Citometría de la Universidad Complutense de Madrid por el soporte en microscopía electrónica de transmisión.

BIBLIOGRAFÍA

- Jung D.S., Hong S.K., Lee H.J., Kang Y.C., Phosphor particles prepared from spray solution containing boric acid flux and polymer precursor by spray pyrolysis. *Opt. Mater.*, 28(5), 530-535 (2006).
- Bae J.S., Yi S.S., Kim J.H., Shim K.S., Moon B.K., Jeong J.H., Kim Y.S., Crystalline-phase-dependent red emission behaviors of Gd₂O₃:Eu³⁺ thin-film phosphors. *Appl Phys A*, 82(2, 5), 369-372 (2006).
- Kolisch U., Seifert H.J., Aldinger F., Phase relationships in the system Gd[2]O[3]-Al[2]O[3]-SiO[2]. *J. Alloys & Compound*, 257, 104-114 (1997).
- Dosev D., Nichkova M., Liu M., Guo B., Liu G., Xia Y., Hammock B.D., Kennedy I.M., Application of fluorescent Eu:Gd₂O₃ nanoparticles to the visualization of protein micropatterns. *Proceedings of SPIE -- 5699*, 473-481 (2005).
- Ko M.G., Park J.C., Kim D.K. and Byeon S.H., Low-voltage cathodoluminescence property of Li-doped Gd_{2-x}Y_xO₃:Eu³⁺. *J. Luminescence*, 104(3), 215-221 (2003).
- Lee D.C., Kang J.H., Jeon, D.Y. and Yun S.J., Correlation between structural changes and luminescent properties of ZnMgS:Mn thin film phosphor with annealing temperature. *J. Luminescence*, 126(2), 711-716 (2007).
- Brenier A., Boulon G., New criteria to choose the best Yb³⁺-doped laser crystals. *Europhys Lett.*, 55(5), (2001) 647-652.
- Kang Y.C., Seo D.J., Park S.B., Park H.D., Morphological and optical characteristics of Y₂O₃:Eu phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.*, 40-1(6A), 4083-4086 (2001).
- Bhargava R.N., Gallagher D., Welker T., Doped nanocrystals—a new class of luminescent materials. *J. Luminescence*, 61, 275-279 (1994).
- Igarashi T., Ihara M., Kusunoki T., Ohno K., Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer Y₂O₃:Eu phosphor. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1549-1553 (2000).
- Zhang J., Tang Z., Zhang Z., Fu W., Wang J., Lin Y., Synthesis of nanometer Y₂O₃:Eu phosphor and luminescence property. *Mater. Sci. Eng., A* (334), 246-249 (2002).
- García Murillo, A., Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants de Gd₂O₃ et Lu₂O₃ dopés Eu³⁺. Tesis doctoral L'université Claude Bernard Lyon I., 173 (2002).
- Qi. Zeming, Shi. Chaoshu, Local structure and luminescence of nanocrystalline Y₂O₃:Eu. *Appl. Phys. Lett.*, 81(15), 2857- 2860 (2002).
- Guo C.W., Cao Y., Xie S.H., Dai W.L., Fan K-N., Fabrication of mesoporous core-shell structured titania microspheres with hollow interiors. *Chem. Commun.*, 700 - 701 (2003).

15. Chien W.C., Synthesis of $Y_2O_3:Eu$ phosphors by bicontinuous cubic phase process. *J. Crystal Growth*, 290, 554-559 (2006).
16. M.E. Rabanal, C. Moral, J.M. Torralba, L. Mancic, O. Milosevic, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor particles processed through aerosol route. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2023-2027 (2005).
17. Wang Y., Milosevic O., Gómez L., Rabanal M.E., Torralba J.M., Yang B., Townsend P.D., Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 9257-9272 (2006).
18. M.E. Rabanal, J.M. Torralba, L. Mancic and O. Milosevic, Síntesis y evaluación de las propiedades de nanopartículas de Gd_2O_3 dopadas con centros luminiscentes de Eu mediante Spray Pirólisis. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45(2), 103-108 (2006).
19. Wan J., Wang Z., Chen X., Mu L., Qian Y., Shape tailored photoluminescent intensity of red phosphor $Y_2O_3:Eu^{3+}$. *J. Cryst. Growth*, 284, 538-543 (2005).
20. Kwak M., Park J., Shon S., Synthesis and properties of luminescent $Y_2O_3:Eu$ (15-25 wt%) nanocrystals. *Solid State Commun.*, 130, 199-201 (2004).
21. Rossinyol E., Arbiol J., Peiró F., Cornet A., Morante J. R., V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovano V. Evolución de la morfología y facetaje de nanoestructuras de SnO_2 crecidas por pirólisis en fase aerosol sobre sustratos de vidrio. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, (3 2), 510-513 (2004)
22. Kang Y.C., Seo D.J., Park S.B., Park H.D., Morphological and optical characteristics of $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40(1), 4083-4086 (2001).
23. Messing G., Zhang S. Ch., Jayanthi G., Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 76(11b), 2707-2726 (1993).
24. Rodríguez Carvajal, Fullprof program: Rietveld Pattern Matching Analysis of powder pattern. ILLL Grenoble (1990).
25. Sonneveld E.J., Delhez Profit programm, v. 1.0. Philips analytical X-ray. Philips Electronic N.V., (1996).
26. Milosevic O., Maric R., Ohara S., Fukui T., Aerosol synthesis of phosphor based on Eu^{3+} activated gadolinium oxides matrices. *Ceramic transactions, Ceramic Processing Science VI*, Ed. American Society, 112, 101-106 (2001).
27. Dagi, G., Imanaca N., The Binary Rare Earth Oxides. *Chem. Rev.* 98, 1479-1514 (1998).
28. Wyckoff, Ralph W.G, Crystal structures, Robert E Krieger Publishing Company Inc. USA, 1897-1994, (1986).
29. Rabanal M.E., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O., Síntesis y evaluación de las propiedades de nanopartículas de Gd_2O_3 dopadas con centros luminiscentes de Eu mediante spray pirólisis, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45(2), 103-108 (2006).
30. Young R.A., Wiles D.B., A new computer program for Rietveld analysis of x Ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, 14-2, 149-151 (1981).
31. Rabanal M.E., Gómez L.S., Khalifa A., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O., Structural properties of europia doped gadolinia synthesised through aerosol. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 27, 4325-4328 (2007).
32. Shafer M.W., Rustum R., Rare Earth polymorphism and phase equilibria in rare earth oxide-water systems. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42(1), 563-570, (1959).
33. Wang Y., Milosevic O., Gómez L., Rabanal M.E., Torralba J.M., Yang B., Townsend P.D. Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 9257-9272 (2006).
34. Dosev D., Guo B., Kennedy I.M., Thermoluminescence of $Eu^{3+}:Y_2O_3$ as an indication of crystal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis. *Aerosol Sci.*, 37, 402-412 (2006).
35. Camenzind A., Strobel R., Pratsinis E., cubic and Monoclinic $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles by one step flame spray pyrolysis. *Chem. Phys. Letters*, 415, 193-197 (2005).

Recibido: 03/07/2008
 Aceptado: 14/01/2009

