

# Síntesis y Evaluación de las Propiedades de Nanopartículas de $Gd_2O_3$ Dopadas con Centros Luminescentes de Eu mediante Spray Pirolisis

M.E. RABANAL<sup>1</sup>, J.M. TORRALBA<sup>1</sup>, L. MANCIC<sup>2</sup> AND O. MILOSEVIC<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Carlos III de Madrid, Avda. de la Universidad 30, 28911-Leganés, Madrid, España.

<sup>2</sup> Institute of Technical Sciences of SASA, K. Mijajlova 35/IV, 11000 Belgrado, Serbia&Montenegro

En este trabajo se presentan los resultados de la influencia de la concentración de centros luminescentes de  $Eu^{3+}$  en cuanto a los cambios estructurales, morfológicos y propiedades ópticas de nanopartículas de  $Gd_2O_3$  obtenidas mediante técnicas de aerosol. Se ha estudiado la influencia de parámetros experimentales durante el proceso de síntesis (temperatura, caudal del gas portador, tiempo de residencia de las gotas de aerosol en el interior del horno, temperatura del horno y temperaturas isotérmicas de calentamiento posterior). Disoluciones acuosas 0.1M de los nitratos de Gd y Eu fueron las precursoras de la formación, mediante ultrasonidos (1.3 - 1.7 MHz), de un aerosol estequiométrico, que posteriormente fue descompuesto a alta temperatura en un horno tubular. Durante el proceso de descomposición en una sola etapa, las gotas de sufrieron procesos de evaporación, precipitación y reacción. Las partículas iniciales obtenidas presentan geometría esférica, libres de agregados y con un tamaño de dominio cristalino inferior a 20nm. Técnicas experimentales de caracterización, tales como DRX, MEB y EDS se han empleado para la caracterización estructural, morfológica y composicional. Se ha utilizado el programa Koalariet-XFit y la fórmula de Scherrer para la determinación del tamaño de dominio cristalino y las microdeformaciones. Se han establecido las correspondientes relaciones entre las propiedades luminescentes medias y las condiciones experimentales de la síntesis.

*Palabras clave: Spray pirólisis, métodos de aerosol, nanopartículas fosforescentes, propiedades luminescentes.*

## Synthesis and properties evaluation of $Gd_2O_3$ nanoparticles doped with Eu luminescence centres by Spray Pyrolysis

Influence of the  $Eu^{3+}$  luminescence center concentration on the structural, morphological and spectroscopic properties of the powders obtained in accordance to the aerosol method was studied in this work. The processing route includes aerosol formation ultrasonically (resonant frequency 1.7MHz) from common gadolinium and europium nitrate solutions and control over the aerosol decomposition in a high-temperature (up to 1473K) tubular flow reactor. During decomposition, the aerosol droplets undergo evaporation/drying, precipitation and thermolysis in a dispersed phase and in a single-step process. Consequently, spherical, solid, agglomerate-free, submicron-sized particles with the crystallite sizes below 20nm were obtained. In order to control the particles crystal structure and to establish the conditions for the stabilization of the low-temperature gadolinia cubic phase, the process parameters like synthesis temperature, droplet/particle residence time and annealing temperatures were adopted. The particle morphology, phase and chemical structure were revealed in accordance to various analysis methods (XRD, SEM and EDS). Structural changes (crystallite size and microstrains) after powders thermal treatment were carried out using Koalariet-XFit program as the profile-matching tools. The results obtained and the mechanisms of ultrafine phosphor particles generation were discussed in terms of precursor chemistry, process parameters and luminescence properties.

*Keywords: Synthesis, spray pyrolysis, crystallite size, phosphor*

## 1. INTRODUCCIÓN

Las excelentes propiedades de los nanomateriales fosforescentes (eficiencia de la luz emitida) con distribuciones homogéneas de centros activadores (1) en el material anfitrión y con un tamaño nanométrico impulsan la investigación hacia nuevos métodos de síntesis de nanopartículas. Las propiedades luminescentes son mejoradas cuando las nanopartículas poseen forma esférica y distribuciones de tamaño de partícula estrechas (2, 3). Es por esta razón que el método de "spray pirolisis", permite la síntesis de nanopartículas a partir de la formación de un aerosol de composición homogénea (4) con estas propiedades. Las propiedades finales de las nanopartículas dependen de las condiciones de preparación y descomposición del aerosol, como frecuencia del generador

del aerosol, temperatura horno, tamaño de las gotas, gas portador y caudal empleado, tiempo de residencia en el horno, etc. (5).

El óxido de gadolinio cuando está dopado con elementos de tierras raras (Eu o Nd) presenta luminiscencia y acción láser (6). Continuando con previos estudios sobre  $Gd_2O_3:Eu$  (7, 8) nuestro trabajo está basado en el estudio y evaluación de la influencia de la concentración de centros activadores de Eu sobre las propiedades estructurales, morfológicas y espectroscópicas de las nanopartículas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El equipo experimental de "Spray pirolisis" consiste en un atomizador ultrasónico que opera a 1.7 MHz, un tubo de cuarzo colocado en el interior de un horno tubular de alta temperatura. Un gas portador, cuyo flujo es controlado, traslada las finas gotas del aerosol generadas en el atomizador hasta el interior del horno. En el interior del horno tubular se produce en una sola etapa de deshidratación, descomposición y reacción originándose nanopartículas esféricas. Se han preparado dos disoluciones precursoras con la misma concentración total (0.1M) a partir de los correspondientes nitratos hidratados,  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , pero con diferentes relaciones molares Gd:Eu 0.95:0.5 y 0.90:0.10. A partir de las dos disoluciones precursoras y de acuerdo con las condiciones experimentales indicadas en la Tabla I se han obtenido nanopartículas denominadas S0, utilizando un horno tubular de tres zonas de calentamiento, y S1, empleando un horno tubular con una temperatura fija. Las nanopartículas "iniciales" obtenidas se han sometido a un posterior calentamiento isotérmico en atmósfera de aire a diferentes temperaturas durante 12h tal y como se muestra en la Tabla II.

TABLA I. CONDICIONES DE SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE  $Gd_2O_3$ .

Muestra inicial	Tiempo de residencia en el horno / a la máxima temperatura (s)	Temperatura horno (°C)
S0	34/16	200/600/900
S1	84/31	700

TABLA II. CONDICIONES DEL CALENTAMIENTO POSTERIOR AL QUE FUERON SOMETIDAS LAS NANOPARTÍCULAS DE  $Gd_2O_3$ :EU.

Muestras sometidas a posterior tratamiento isotérmico	Temperatura (°C) / tiempo (h)	Parámetro reticular (Å)	TDC (nm)-microdeformaciones (%)
S0-1	800/24	10.8214	27.9-0.079
S0-2	1200/8	10.8293	49.5-0.001
S1	--	10.8040	16.2-1.183
S1-800	800/12	10.8212	60.7-0.233
S1-900	900/12	10.8244	54.4-0.214
S1-1000	1000/12	--	--

La estructura cristalina de las muestras iniciales y después del tratamiento isotérmico a diferentes temperaturas se ha determinado mediante técnicas de difracción de rayos-X a temperatura ambiente, utilizando un difractómetro automático Philips X'Pert. La fuente utilizada es Cu ( $\lambda=1.5418\text{Å}$ ) y el intervalo de barrido en  $2\theta$  es de  $15-60^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 5 y 18s. Mediante el programa de ajuste Rietveld (Koalariet-XFit) (9) se han realizado los refinamientos estructurales para todas las muestras. Además, se ha utilizado el programa de ajuste PROFIT (10) y la fórmula de Scherrer (11) para la determinación del Tamaño de Dominio Cristalino (TDC) (12). La composición y homogeneidad de las muestras iniciales y después del posterior tratamiento térmico, se ha medido mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS). La morfología se ha evaluado utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, Hitachi S-800 y SEM S-4500). Las propiedades luminiscentes de las muestras iniciales y después del tratamiento térmico durante 12h se han evaluado empleando una longitud de excitación del láser de Argón (10mW) de 366nm en el intervalo de 500 a 700nm.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1-a se muestra como las condiciones de síntesis de las nanopartículas de  $Gd_2O_3$  descritas en la Tabla I producen partículas independientes, con forma esférica y lisa, partículas densas, desaglomeradas y todas con un tamaño de partícula semejante. En la Figura 1-b) se observa que no hay diferencia de contraste entre las nanopartículas iniciales, y al ser analizadas mediante el detector BSE se mide una elevada homogeneidad composicional de las nanopartículas. Después del tratamiento isotérmico posterior se observa en todos los casos independientemente de la temperatura máxima que las nanopartículas presentan una superficie mucho más rugosa como consecuencia del proceso de cristalización y densificación promovido por los tratamientos térmicos. Sólo para la muestra que ha sido tratada a la más alta temperatura (1200 °C) se observa la aparición de uniones entre nanopartículas como consecuencia de las primeras etapas de la sinterización entre las partículas.

Se ha determinado el tamaño de partícula de las muestras iniciales y tratadas isotérmicamente mediante MEB. Se han ido midiendo el tamaño de partículas elegidas aleatoriamente en diferentes áreas y zonas y se ha realizado la media aritmética. El tamaño de partícula medio de la muestra inicial (S1) es de 800nm; y después del tratamiento térmico se observa una ligera y continua disminución de éste (S1-800: 700nm; S1-900: 560nm; S1-1000: 500nm) como consecuencia del proceso de densificación, proceso que no produce cambios en la forma esférica de las nanopartículas.

En las todas las muestras antes y después del tratamiento isotérmico, mediante técnicas de difracción de RX, se ha determinado la presencia de la fase cúbica  $Gd_2O_3$  (JCPDS 43-1014). Además, en la muestra inicial (S1) se ha detectado la presencia de otra fase secundaria de simetría cúbica estructuralmente similar a  $Gd_2Te_6O_{15}$  (SS1) (JCPDS 37-1400) (7). Dicha fase secundaria se corresponde a una solución sólida intermedia con estructura tipo  $CaF_2$  desordenada, en la cual  $Eu^{2+}$  pueden intercambiarse por  $Te^{4+}$ , e iones  $Eu^{3+}$  pueden sustituir a iones  $Gd^{3+}$ . El intercambio de iones es posible debido al similar radio iónico, para una coordinación octaédrica, que tienen los iones ( $Eu^{2+}$ : 0.112nm,  $Te^{4+}$ : 0.111nm,  $Eu^{3+}$ : 0.095nm,  $Gd^{3+}$ : 0.094nm). La presencia de esta fase secundaria que aparece según las condiciones experimentales de síntesis podría ser debida a una fase "transitoria" de baja temperatura en la cual existen iones reducidos de  $Eu^{3+}$  como consecuencia de la reducción del contenido de oxígeno superficial debida al elevado contenido de nitrógeno adsorbido (gas portador es aire) durante el proceso de deshidratación, descomposición y reacción de los nitratos acuosos en el interior del horno tubular. Mediante análisis de EDS se ha corroborado la presencia de nitrógeno en las muestras iniciales (Figura 3). En las muestras tratadas isotérmicamente no se detecta la presencia de  $N_2$  en la superficie de las nanopartículas. La relación entre el máximo de difracción (111) de la fase secundaria solución sólida SS1 ( $2\theta=27.5^\circ$ ) y el (222) de la fase cúbica  $Gd_2O_3$  ( $2\theta=28.5^\circ$ ) es de 4.7 y 0.33 para las muestras iniciales S0 y S1. Esto parece indicar que las condiciones de síntesis para las nanopartículas de S1 tienen a reducir la formación de la fase secundaria posiblemente debida a que en estas condiciones de síntesis, el tiempo de residencia de las partículas de aerosol es mas del doble que en el caso de la muestra S0 (Tabla I). En todos los casos, e independientemente de la temperatura máxima alcanzada en el tratamiento isotérmico posterior, se observa la desaparición de la fase secundaria (?). Se ha identificado la

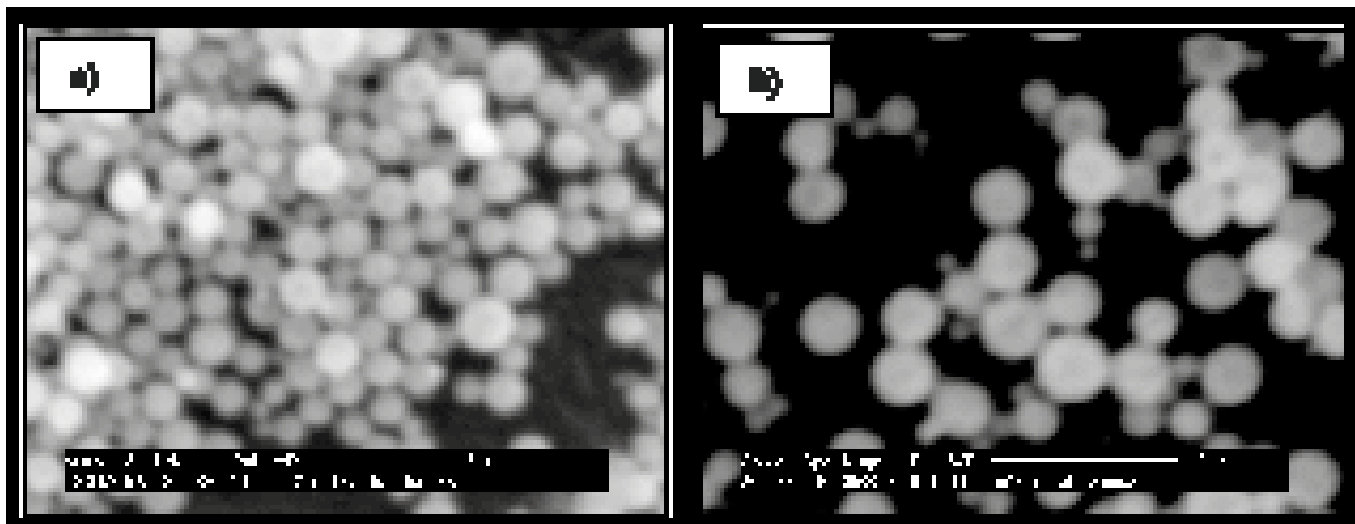


Fig. 1- Micrográficas de las nanopartículas de  $Gd_2O_3:Eu$  (muestra S1) preparadas según las condiciones experimentales detalladas en la Tabla I. Figura 1-a) se corresponde con una micrografía de electrones secundarios (SE) y b) con electrones retrodispersados (BSE) en la cual podemos apreciar la alta homogeneidad de las nanopartículas en la forma, tamaño y composición.

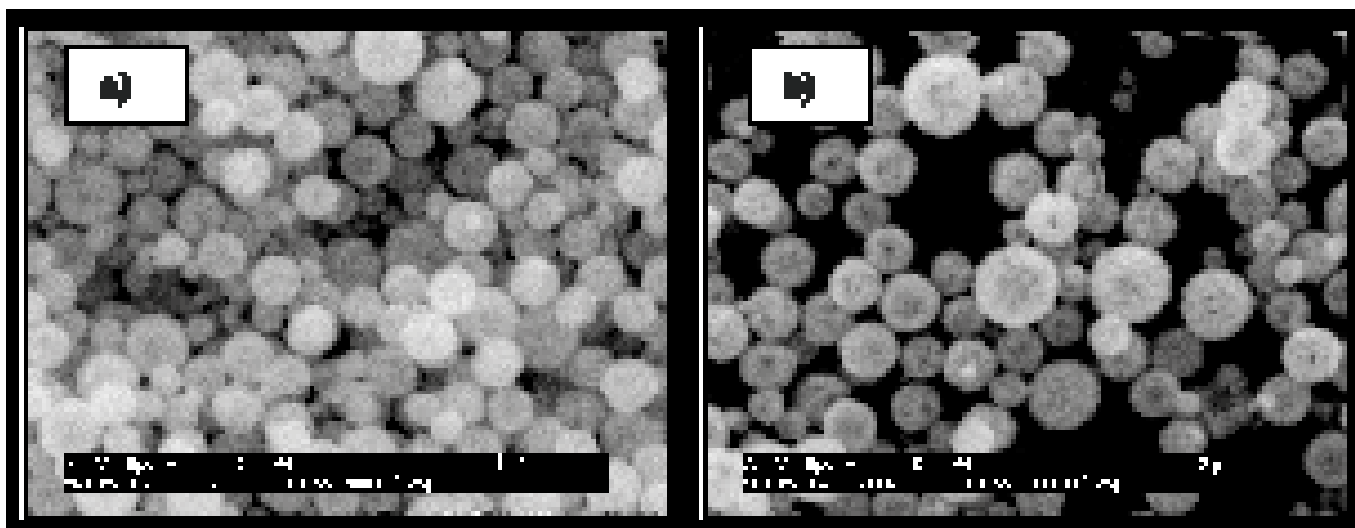


Fig. 2- Micrografía de las nanopartículas de  $Gd_2O_3:Eu$  después del tratamiento térmico,  $900^\circ C$  (a) y  $1000^\circ C$  (b) al que se han sometido durante 12h. Los procesos de cristalización que tienen lugar durante el calentamiento posterior producen en las nanopartículas superficies más rugosas debidas al crecimiento de TDC, densificación y aglomeración de las partículas primarias para formar clusters.

presencia de una única fase cúbica  $Gd_2O_3$  para ambas series (S0 y S1) después de los tratamientos isotérmicos.

Se han determinado los parámetros reticulares mediante el programa Rietveld de la fase cúbica principal de  $Gd_2O_3:Eu$  tanto para las muestras iniciales como para las muestras sometidas a tratamientos isotérmicos. En la Figura 4 se muestra el ajuste del patrón de difracción de la muestra "inicial" S1 y después de 12h a  $800^\circ C$  (S1-800). En la Tabla II se muestran los valores obtenidos de los parámetros de celdilla de todas las muestras. Se puede observar una ligera tendencia a un aumento de los parámetros reticulares con un aumento de la temperatura de los tratamientos isotérmicos. En relación con el tamaño de dominio cristalino (TDC) y las microdeformaciones se puede observar un aumento de la cristalinidad y una disminución de las microdeformaciones con la temperatura del tratamiento isotérmico. La principal característica de las muestras "iniciales" es la presencia de partículas primarias, tal y como confirma el valor del TDC

para la muestra S1 de 16.2nm. Hecho que no es observado mediante MEB ya que se observa partículas superficialmente uniformes, pero que deben estar formadas por estructuras compuestas de muy pequeñas partículas primarias. Para las muestras de la serie S0 y S1 sometidas a tratamientos isotérmicos se observa un crecimiento de TDC más evidente para la serie S0 debida a la mayor diferencia de temperatura, tal y como se muestra en la Tabla II.

Mediante el método de Scherrer (M-S), se ha determinado el TDC para la serie S1 antes y después de los tratamientos isotérmicos considerando todos los máximos de difracción de la fase cúbica  $Gd_2O_3$  (JCPDS 43-1014). En la Figura 5 se muestra la evolución del TDC medio obtenido mediante M-S observándose como el TDC medio es inferior en todos los casos al obtenido mediante el ajuste del perfil por el método de Rietveld. Se observa como en la muestra "inicial" el TDC es inferior a 20nm independientemente del método de determinación del TDC. En las muestras tratadas

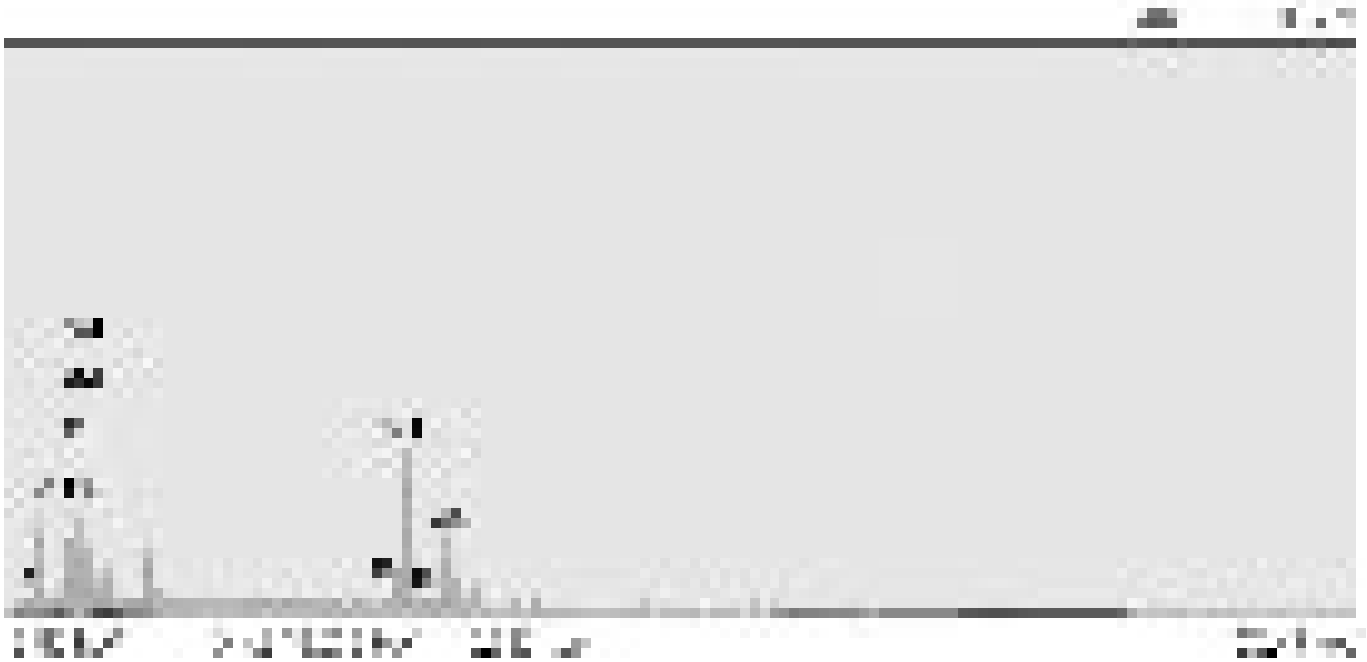


Fig. 3- Espectro obtenido después del análisis semicuantitativo mediante EDS de un área de la muestra de  $Gd_2O_3:Eu$  inicial (SO).

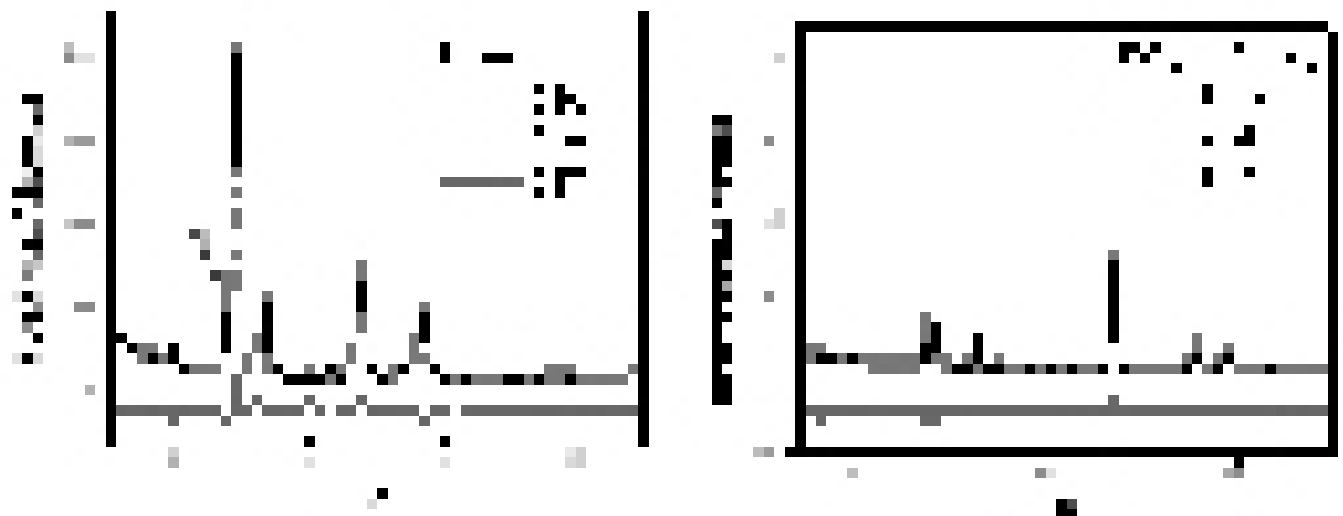


Fig. 4- Ajuste del patrón de difracción de rayos-X para la muestra S1 "inicial" de  $Gd_2O_3$  y para la muestra S1-1 después del tratamiento isotérmico a  $800^\circ C$  durante 12h

isotérmicamente, el TDC medio experimenta un progresivo aumento, mayor cuanto mayor es la temperatura del tratamiento isotérmico, manteniéndose que el TDC mediante M-S es casi la mitad del determinado por Rietveld.

Si analizamos el TDC independientemente del método de cálculo y el tamaño de las nanopartículas obtenidas antes y después de los tratamientos isotérmicos podemos afirmar que las nanopartículas preparadas son partículas policristalinas, en las cuales existen diferentes "dominios cristalinos" en una misma partícula. Este hecho podrá ser confirmado mediante análisis de microscopía electrónica de transmisión en futuros trabajos.

En la Figura 6 se puede observar la rugosidad superficial de las nanopartículas como consecuencia del crecimiento de TDC, colisión y agregación en clusters inducidos por los tratamientos isotérmicos.

La relación entre los parámetros reticulares, la temperatura

de los tratamientos isotérmicos y el contenido en ion Eu (determinado mediante análisis de EDS puntuales en partículas elegidas al azar) se muestra en la Figura 7. Se observa un ligero aumento del parámetro de red tanto con aumentos del % atómico de Eu como con la temperatura de los tratamientos térmicos. Esto podría ser debido al proceso de difusión e incorporación de iones Eu dentro de la matriz de  $Gd_2O_3$  que estaría favorecido al alcanzarse más altas temperaturas. En la Figura 8-a) se muestra el espectro de emisión de las nanopartículas "iniciales" de  $Gd_2O_3:Eu$ . Se puede observar la presencia de dos dominantes máximos de emisión de similares intensidades, uno a 615nm y otro a 624nm. Ésta debe ser debida a emisiones de la fase secundaria SS1, ya que en las muestras sometidas a tratamientos isotérmicos, la banda de emisión desaparece. La banda de emisión a 615nm debida al  $Gd_2O_3:Eu$  aumenta en intensidad con la temperatura de los tratamientos térmicos como se muestra en la Figura 8-b).

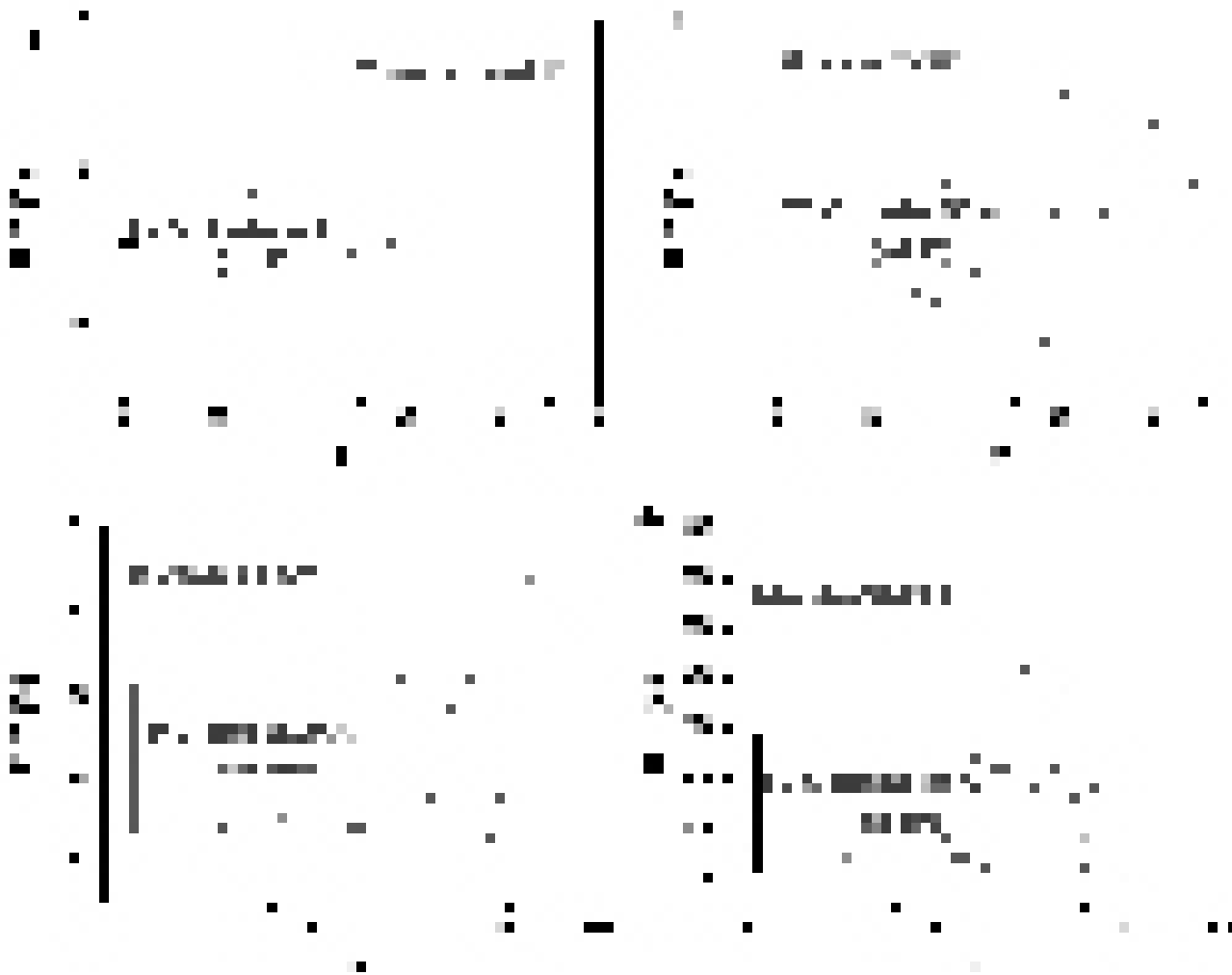


Fig. 5- Evolución del Tamaño de Dominio Cristalino

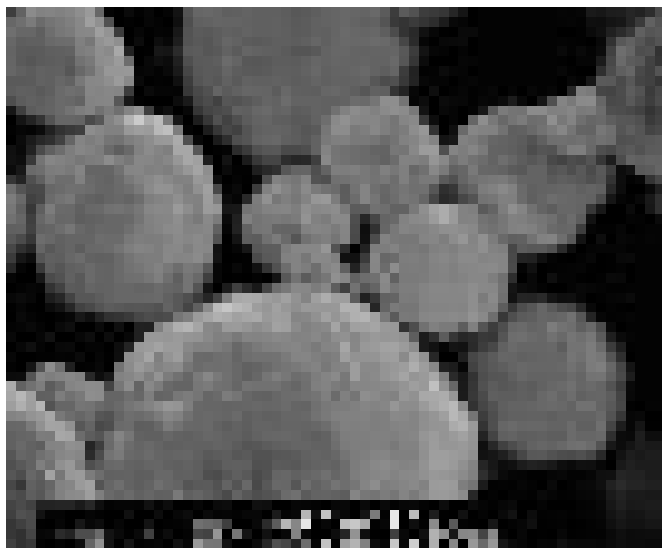


Fig. 6- Micrografía obtenida por MEB de partículas de  $Gd_2O_3$  preparadas mediante Spray Pirólisis en la que se aprecia la rugosidad superficial.

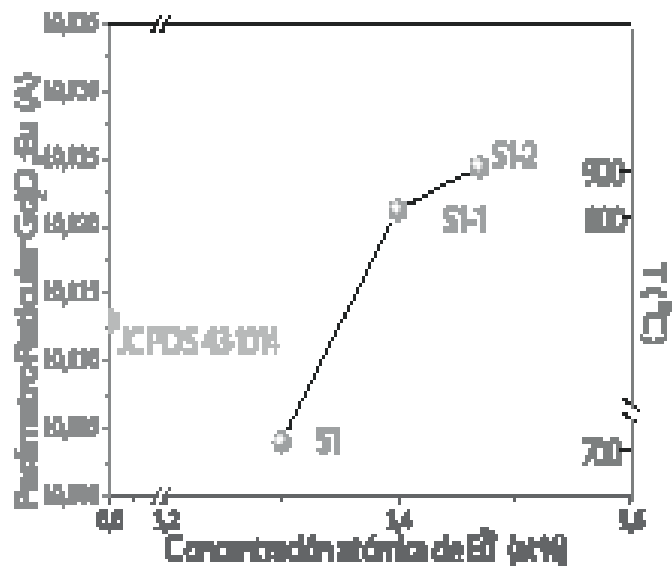


Fig. 7- Relación entre el Parámetro de Red para la muestra "inicial" de  $Gd_2O_3:Eu$  y para las muestras después de los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas

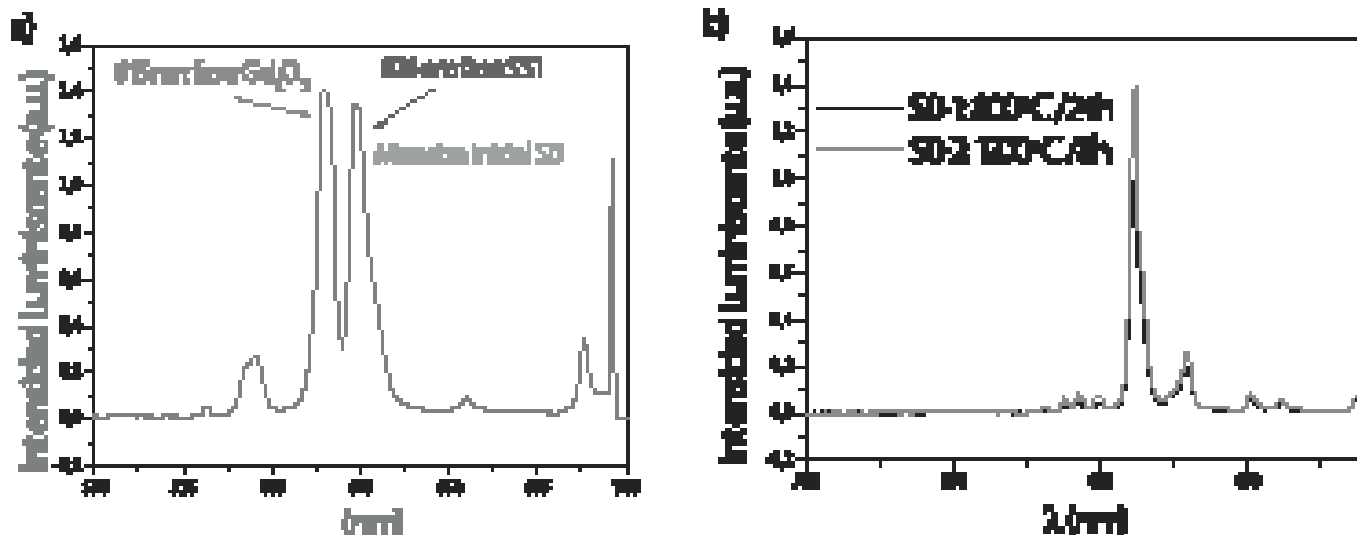


Fig. 8- Intensidades luminiscentes de las partículas de  $Gd_2O_3:Eu$  para la muestra "inicial" (a); y para las muestras S0-1 y S0-2 después de los tratamientos térmicos.

La banda de emisión es debida a la transición del ion Eu en la posición cristalográfica  $C_2$  desde un estado  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  en la matriz de óxido de gadolinio (13).

El porcentaje atómico de Eu medido en partículas "iniciales" de S1 de  $1.64\mu m$  al analizar un área es de 5.46 %. Después del calentamiento, el porcentaje atómico semicuantitativo de Eu medido es de 2.99% en partículas (S1-3) de tamaño de  $1.1\mu m$ . Se han realizado análisis puntuales cualitativos y semicuantitativos mediante EDS sobre diferentes partículas elegidas al azar de S1, observándose ligeras diferencias en el la concentración del ion activador Eu en partículas de diferentes tamaños, pero siempre en un intervalo de 2.1 a 4.4 % en relación atómica.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante el método de Spray pirolisis se han preparado nanopartículas fosforescentes de  $Gd_2O_3:Eu$  con óptimas propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. Todas las nanopartículas obtenidas tienen forma esférica, no forman agregados y tienen una estrecha distribución de tamaño de partícula. El Tamaño de Dominio Cristalino (TDC) determinado por diferentes métodos para las muestras iniciales es inferior a 20nm. En las muestras tratadas con posteriores tratamientos térmicos se observa un aumento del TDC con la temperatura. Comparando el TDC y el tamaño de las nanopartículas obtenidas se puede afirmar que se obtienen nanopartículas policristalinas. En las muestras iniciales, se ha detectado la presencia de la fase cúbica de  $Gd_2O_3$ , además de otra fase secundaria cúbica de estructura tipo  $CaF_2$  desordenada, cuya descomposición en la fase cúbica de  $Gd_2O_3$  es total después de tratamientos isotérmicos superiores a  $400^\circ C$ . La presencia de esta fase desordenada de  $CaF_2$  es confirmada por la existencia de una banda de emisión a 624nm. Esta banda de emisión desaparece en las muestras después de los tratamientos isotérmicos, aumentando en intensidad la banda de emisión correspondiente a la fase cúbica de gadolinia a 612nm. La intensidad de ésta última aumenta con la temperatura del tratamiento isotérmico como consecuencia del mayor número de iones Eu que difunden y ocupan posiciones reticulares del

anfitrión, resultando más efectiva la interacción entre centros activadores y mejorando las propiedades fosforescentes finales. En resumen, el método de síntesis de Spray pirolisis resulta muy adecuado para la obtención de nanopartículas policristalinas fosforescentes de  $Gd_2O_3$  dopadas con Eu.

#### BIBLIOGRAFÍA

- E.J.Kim, Y.C.Kang, H.D.Park and S.K.Ryu, "UV and VUV characteristics of  $(Y,Gd)_2O_3:Eu$  phosphor particles prepared by spray pyrolysis from polymeric precursors", *Mat.Res.Bull.*, 38, [3] 515-524 (2002)
- T.Hirai, T.Hirano, I.Komasawa, "Preparation of  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  and  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system", *J.Colloid Interf. Sci.*, 253 62-69 (2002).
- Y.Q.Zhai, Z.H.Yao, M.D.Qiu, B.S.Liu and X.L.Dai, "Synthesis and luminescent properties of  $Gd_2O_3:Eu$  nanocrystalline using EDTA complexing sol-gel process", *Indian J. Chem. A* 43, [1] 71-75 (2004).
- T.L.Ward, T.T.Kodas, A.H.Carim, "Powder characteristics and sintering behaviour of Ag-doped  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  produced by aerosol decomposition", *J.Mater.Res.*, 7 827-835 (1992).
- H.E.Esparza-Ponce, A.Reyes-Rojas, W.Antúnez-Flores and M.Miki-Yoshida, "Synthesis and characterization of spherical calcia stabilized zirconia nanoparticles obtained by spray pyrolysis", *Mat.Sci.Eng. A*, 343 82-88 (2003).
- A.Brenier and G.Boulon, "Laser heated pedestal growth and spectroscopic investigations of Nd<sup>3+</sup>-doped  $Gd_2O_3$  single crystal fibres", *J.Lumin.* 82 285-289 (1999).
- O.Milosevic, L.Mancic, B.Jordovic, R.Maric, S.Ohara & T.Fukui "Processing of  $Gd_2O_3:Eu$  phosphor particles through aerosol route" *J. Mar. Proc. Tech.*, 143-144 501-505 (2003)
- O.Milosevic, R.Maric, S.Ohara and T.Fukui, Aerosol synthesis of phosphor based on  $Eu^{3+}$  activated gadolinium oxide matrices, *Ceramic Transactions* 112, *Ceramic Processing Science VI*, ed. American Ceramic Society, 101-106 (2001)
- J. Rodríguez-Carbajal, "A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstract of the Satellite Meeting of the XV<sup>th</sup> Congress of the Matching Analysis, 127, Toulouse, Francia (1990)
- Software suministrado por PHILIPS Analytical X-Ray. E.J. Sonneveld and R. Delhez. Versión 1.0c. Philips Electronic N.V. (1996)
- A. Guinier, X-Ray Diffraction, Ed. Freeman 124 (1963)
- Tesis Doctoral "Efecto de la Molienda Mecánica en la Síntesis y en las Propiedades Magnéticas de Ferritas  $MFe_2O_4$  (M=Mg y Ni)" defendida por María Eugenia Rabanal Jiménez en Septiembre de 2002 en la Universidad Carlos III de Madrid.
- M.Buijs, A.Meyernik and G.Blasse, "Energy transfer between  $Eu^{3+}$  ions in a lattice with two different crystallographic sites:  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  and  $Eu_2O_3$ ". *J. Lumin.*, 37 9-20 (1987).

Recibido: 14.02.05

Aceptado: 10.06.05