



# Preparación de nanopartículas y nanoestructuras luminiscentes de $Y_2O_3: Eu^{3+}, Tb^{3+}$ usando el método polioliol

M. A. FLORES-GONZÁLEZ<sup>1</sup>, M. VILLANUEVA-IBÁÑEZ<sup>1</sup> and R. BAZZI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Nanotecnología – Universidad Politécnica de Pachuca, Carretera Pachuca-Cd. Sahagún, km 20, Hidalgo. MÉXICO

<sup>2</sup>Liquides Ioniques et Interfaces Chargées UMR 7612 – Université Pierre Marie Curie, Site Jussieu Bat.74 5ème étage, 75252, Paris. FRANCE

Los materiales a escala nanométrica presentan en general propiedades diferentes a las que presentan las mismas composiciones en estado masivo, motivo por el cual, se incrementa cada día el interés por su estudio fundamental y sus aplicaciones en sistemas de nueva tecnología. Utilizando el método polioliol se obtuvieron materiales nanométricos de  $Y_2O_3$  dopado con  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ . Este documento presenta un panorama general de la síntesis de las nanopartículas y la agregación de las mismas para formar nanoestructuras con propiedades luminiscentes. Los dos tipos de nanomateriales fueron evaluados por espectroscopia de luminiscencia y las observaciones de sus espectros de emisión muestran una gran similitud entre ellos, con lo cual se confirma por un lado que los iones de Tb y Eu se han integrado en la matriz de  $Y_2O_3$  y por otro lado, que el material agregado está constituido de nanopartículas con un tamaño semejante (5 nm).

*Palabras clave: Nanomateriales, método polioliol, luminiscencia.*

## Preparation of luminescent $Y_2O_3: Eu^{3+}, Tb^{3+}$ nanoparticles and nanostructures by polyol mediated synthesis

The materials on nanosized dimension exhibit properties that can be significantly different from their massive counterpart, for this reason the increasing investigation developed in this domain continues advancing.  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  in the nanoscale size were obtained by the polyol mediated synthesis. This work presents a general view of nanoparticle synthesis and the aggregation of the same, in order to form nanostructured materials with luminescent properties. Nanometric and nanostructured materials were evaluated by luminescence spectroscopy where the emission spectra observations for the two materials show high similarity. These observations confirm on the one hand that  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  ions are located in the  $Y_2O_3$  matrix, on the other hand that the aggregate material are constituted by nanoparticles with resembling size (5 nm).

*Keywords: Nanomaterials, polyol method, luminescence.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Las partículas nanométricas y los materiales nanoestructurados constituyen una nueva clase de materiales que presentan no solamente ventajas en el plano fundamental, sino que también ofrecen la perspectiva de realizar materiales con propiedades controlables, las cuales son extremadamente atractivas desde un punto de vista tecnológico. Este último aspecto, es particularmente interesante para el desarrollo de nuevos materiales o dispositivos para aplicaciones con tecnología de punta. Debido a las diversas aplicaciones que estos materiales pueden tener (médicas, electrónicas, catalíticas, ópticas, magnéticas, etc.) su estudio se visualiza como uno de los de mayor proyección tecnológica en la actualidad y en los años por venir.

Numerosos trabajos de investigación han sido desarrollados para sintetizar partículas nanométricas y polvos minerales nanoestructurados que presenten mejores propiedades. Particularmente, se debe resaltar la importancia y aplicación que tienen los materiales luminiscentes en esta escala. Los procedimientos actuales que permiten la elaboración de nanomateriales son clasificados en tres categorías: procedimientos mecánicos, físicos y químicos.

Entre los métodos mecánicos existe la mecanosíntesis, que consiste en una reducción de tamaño de polvos de orden sub-micrométrico ( $<1\mu m$ ) por molienda de alta energía de algunos precursores tratados con anterioridad a temperaturas elevadas y tiempos muy prolongados (1,2). Con este método, la obtención de partículas del orden nano y sub- $\mu m$  resulta relativamente complicado, ya que a los materiales obtenidos difícilmente se les puede controlar su morfología, y la distribución de tamaños resultante varía entre 500 y 1000 nm. Por lo tanto, esta técnica se considera inadecuada para la obtención de materiales en la "verdadera" escala nanométrica (1-100 nm).

Los procedimientos físicos incluyen la elaboración de nanopartículas a partir de una fase vapor que es obtenida de un material inicial y que posteriormente es enfriado por colisión con un gas neutro, algunos de éstos son la evaporación/condensación, ablación láser o pirólisis en spray, los cuales utilizan en general grandes y sofisticados equipos e instalaciones (3,4). Otro método físico es el uso de las microondas, en donde se tiene como principal ventaja el que no resulta ser contaminante.

Entre los métodos químicos se tienen las reacciones en fase vapor en donde los materiales precursores vaporizados son introducidos en un reactor CVD (Chemical Vapor Deposition), en el que las moléculas de los precursores son depositadas en la superficie de un sustrato. También existen las reacciones en medio líquido, en donde se parte de una solución acuosa u orgánica que contiene a los reactantes y la precipitación de nanopartículas es obtenida modificando condiciones físico-químicas, como lo son los métodos denominados de "química suave" del tipo sol-gel o precipitación en medios acuosos u orgánicos que han sido fuertemente explorados en esta última década obteniendo resultados originales (5-7).

De la mayoría de los métodos anteriormente descritos, podemos decir que su principal desventaja es el costo de manufactura de los materiales, es decir, el elevado costo de los reactivos, el costo de operación de los equipos y sobre todo la fuerte inversión que se necesita para comprar estos últimos, hace que otros métodos se muestren más atractivos para la producción de nanomateriales a una mayor escala y con mejores propiedades.

En los últimos años, se ha implementado el método poliol para la elaboración de nanopartículas y materiales nanoestructurados, este método está basado en una precipitación directa a baja temperatura. Con este método de síntesis, ya han sido reportados algunos metales en forma de polvos sub-micrométricos, en el cual la preparación de los polvos fue llevada a cabo por reducción en fase líquida de algunos componentes metálicos, tal es el caso de cobre, plata, níquel, cobalto, plomo y cadmio (8). Más recientemente, se ha empleado esta síntesis en la preparación de partículas de diferentes tipos de óxidos, tales como:  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Eu}$ ,  $\text{ZnO-CoO}$ ,  $\text{M-Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Tb}$ , etc (9-13).

En este documento se presenta el procedimiento de síntesis usando el método poliol para elaborar partículas nanométricas del orden de 5 nm, así como la agregación de las mismas para obtener nanoestructuras inferiores a 500 nm, en donde el control de la agregación está basado en la elección de los materiales precursores. De igual manera, se presentan los estudios de luminiscencia para los materiales nanométricos y nanoestructurados dopados con iones de terbio y europio en su valencia 3+ obtenidos por este método, en donde los espectros de emisión entre los diferentes materiales corroboran la similitud en su tamaño cristalino nanométrico.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis

Algunas síntesis que frecuentemente se utilizan para la obtención de óxidos simples están basadas en una reacción por precipitación homogénea entre sales metálicas y un compuesto alcalino (14). Sin embargo, la evidente formación del hidróxido motiva a que este gel sea tratado térmicamente a una temperatura próxima a los 600° C para poder observar la fase cristalina; esto origina un cambio en las propiedades físico-químicas del material inicialmente obtenido. Una alternativa a este problema puede ser la precipitación directa de los materiales precursores en forma de óxidos

utilizando soluciones alcohólicas tales como el di-etilen glicol (DEG). Este tipo de síntesis alcohólica, comúnmente llamada método poliol, está basada en una precipitación directa a baja temperatura de un sólido nanométrico o sub-micrométrico en el seno de una solución poli-alcohólica, en la cual, la formación de compuestos del tipo hidróxido se ve limitada.

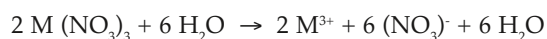
De manera más específica, podemos decir que inicialmente un precursor metálico (bajo la forma de acetato, carbonato, nitrato, cloruro, etc) puede ser disuelto en un reactivo de tipo poliol (etilen glicol, di-etilen glicol, poli-etilen glicol, etc). Durante el procedimiento existen varias etapas para obtener ya sea nanopartículas o polvos nanoestructurados y esto depende de la elección del material precursor. A continuación, de manera general se describen los procedimientos para obtener diferentes nanomateriales.

**Partículas nanométricas.** La primera etapa del procedimiento, consiste en la completa disolución de las sales precursoras a temperatura de 60° C durante 1 hora, por ejemplo,  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) o bien un homólogo como el  $\text{YCl}_3$  en una solución de DEG. Luego de la disolución de las sales, la solución es llevada a una temperatura de 120° C durante una hora adicional; en esta segunda etapa, cierto volumen de NaOH debe ser adicionado para la formación de un óxido estable. Luego de efectuar las dos primeras etapas, la solución es calentada a una temperatura de al menos 180° C en reflujo y con agitación vigorosa; la finalidad de esta etapa es favorecer la máxima germinación de las partículas.

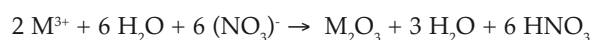
**Polvos nanoestructurados.** Básicamente para la obtención de éstos, se llevan a cabo las dos primeras etapas anteriormente descritas. La concentración en este caso puede ser establecida entre 0.1 y 0.5 mol de precursor por litro de solvente y una cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  puede ser o no adicionada. Esta cantidad de agua puede provenir del solvente mismo, de los precursores hidratados o de la adición de una solución acuosa. Al final de esta etapa, la solución se muestra transparente y se supone la formación de complejos intermedios. Finalmente, una vez que la temperatura es superior a 170° C, una suspensión blanca aparece de manera espontánea, indicando la presencia de partículas dispersas en el solvente DEG.

Esta parte de la síntesis puede recapitularse en las siguientes etapas:

- 1) Disolución de las sales metálicas (M):



- 2) Precipitación a baja temperatura de un óxido luego de llevarse a cabo una reacción entre los cationes metálicos y el agua:



### 2.2 Técnicas de caracterización

Dependiendo de las dimensiones de los materiales obtenidos, principalmente se emplearon tres técnicas para verificar el tamaño y la distribución de las nanopartículas y agregados:

Espectroscopía de Fotocorrelación utilizando un granulómetro MALVERN Zetasizer 3000HS, cuya gama de medición está comprendida de 2 a 3000 nm, para verificar el tamaño y la distribución de las partículas precipitadas aún suspendidas en el DEG.

La confirmación del tamaño y morfología son efectuadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un equipo Hitachi S-800 con cátodo de  $LaB_6$ .

En el dominio de tamaño  $<100$  nm, es utilizado un Microscopio Electrónico en Transmisión (MET) JEOL 2010 con una aceleración de 200 kV (resolución de 1.5 Å).

La naturaleza estructural de los polvos nanoestructurados es seguida por difracción de rayos X (DRX). El difractómetro utilizado es un SIEMENS D-5000 con un monocromador  $Cu-K\alpha_1$  ( $\lambda=0.15406$  nm) y  $Cu-K\alpha_2$  ( $\lambda=0.15444$  nm). Las adquisiciones se hacen en continuo entre 15 y 70° ( $2\theta$ ), 0.06° por etapa en un tiempo de acumulación de 6s/etapa.

La caracterización de los materiales luminiscentes elaborados se lleva a cabo por medio de un análisis por espectrometría ultravioleta, que consiste en excitar las muestras con ayuda de una lámpara de xenón 450 W. Para todas las muestras, los espectros de emisión fueron obtenidos luego de ajustar la excitación a 280 nm en un monocromador JobinYvon H10D. La fluorescencia es colectada por una fibra óptica y focalizada sobre la entrada de un monocromador (J.Y. TRIAX 320 y cámara CCD). Finalmente y dependiendo de las características de las muestras, dos resoluciones fueron usadas: 1200 espacios  $mm^{-1}$  para una resolución de 0.25 nm y 300 espacios  $mm^{-1}$  para resoluciones de 1.0 nm).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 Caracterización estructural.

De manera ilustrativa, se presentan algunos de los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica en transmisión para una serie de muestras obtenidas en diferentes etapas durante un estudio cinético. Las observaciones fueron efectuadas por medio de los equipos descritos en la sección anterior.

En la **Figura 1** se pone en evidencia la obtención de materiales del orden de 5 nm sintetizados con este método polioliol. En esta imagen se observa la presencia de nanopartículas dispersas que contrastan con el fondo de la rejilla. Adicionalmente, en la imagen insertada se observa la presencia de una nanopartícula en la cual se revela una periodicidad de sus planos cristalográficos y una apariencia esférica con tamaño muy cercano a los 5 nm. En las **Figuras 2** y **3** se muestra que estas nanopartículas pueden o no agregarse entre ellas para formar entidades secundarias con tamaños comprendidos entre 200 y 400 nm. Esta agregación, depende en gran medida de las condiciones de síntesis previamente establecidas y del tipo de sales precursoras utilizadas.

La **Figura 2** muestra dos tamaños de partículas: una de ellas en tamaño aproximado de 50 nm y algunas otras con tamaños próximos a los 5 nm. Esta imagen conduce a pensar que las partículas están en proceso de agregación. Si bien este efecto aún no ha sido reportado, este comportamiento puede estar gobernado por las fuerzas de atracción y repulsión entre las mismas partículas, es decir, que el tamaño

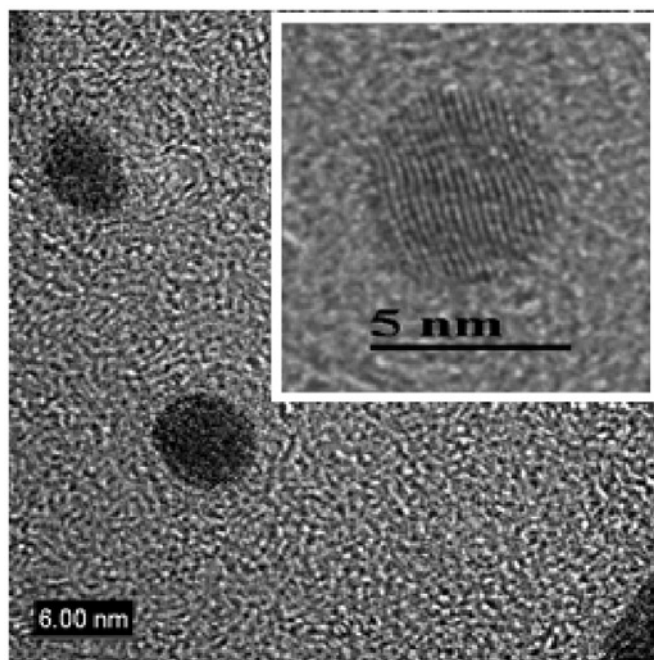


Figura 1. Imagen de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución. Partículas esféricas 5-6 nm, observándose una excelente dispersión. Inserto, observación de la periodicidad de los planos cristalográficos en una partícula esférica monocristalina  $\sim 5$  nm.

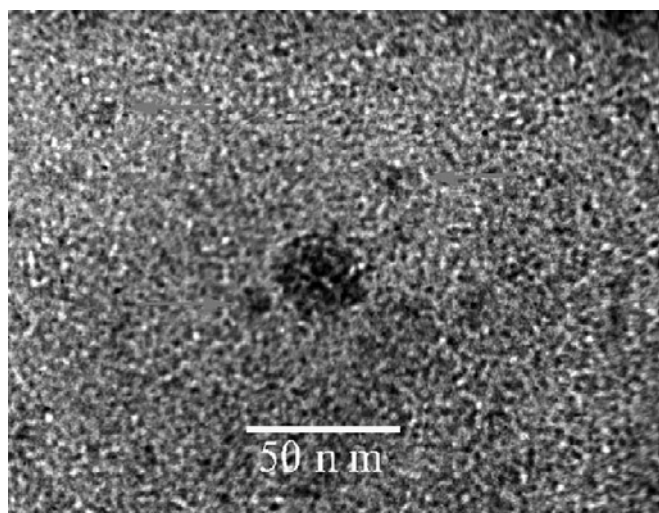


Figura 2. Imagen MET. Partículas esféricas 5-6 nm (indicadas con las flechas) agregándose a una partícula de aproximadamente 50 nm.



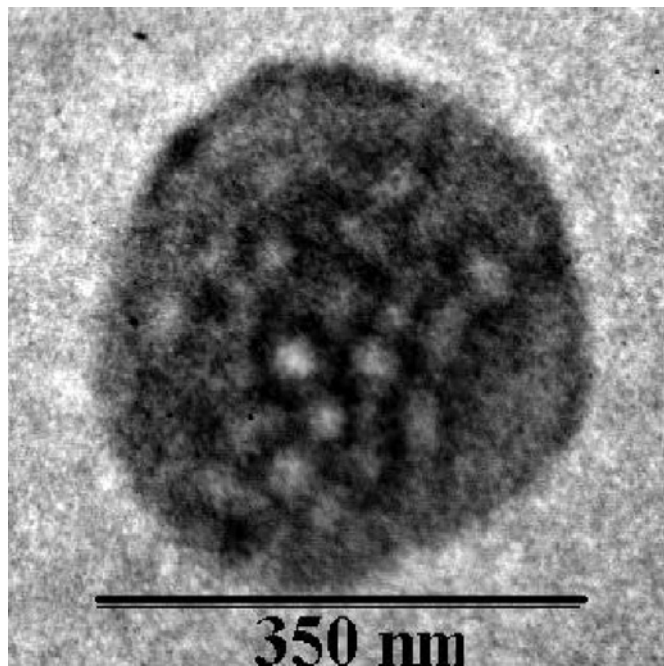


Figura 3. Imagen MET de un agregado de partículas primarias (5-6 nm), este agregado de morfología esférica muestra un tamaño aproximado de 350 nm.

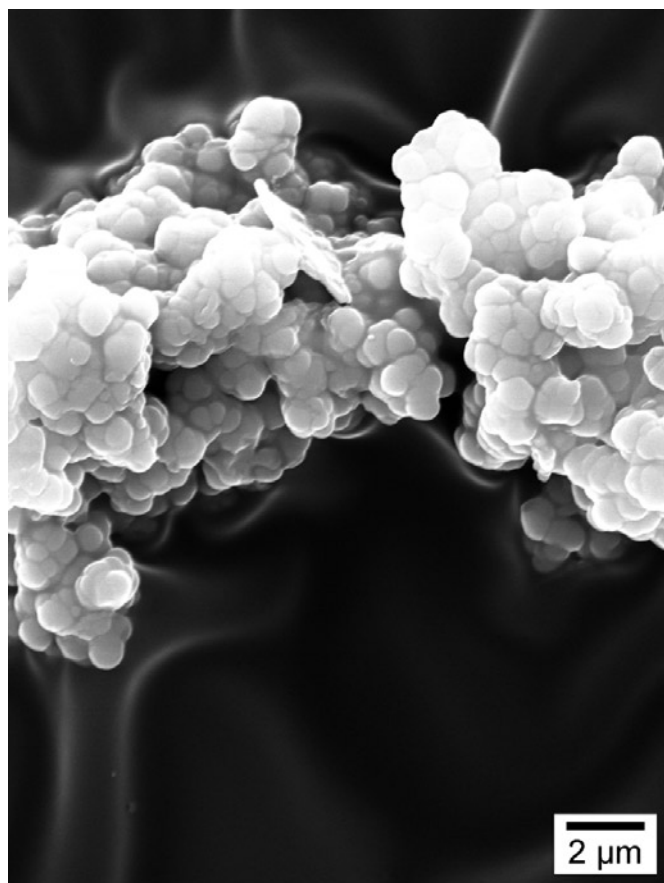


Figura 4. Imagen MEB. Aglomeración de las entidades esféricas; materiales en forma de polvos recuperados por un sistema de filtración en vacío.

nanométrico de las partículas conduce a una preponderancia de los efectos interfaciales. Por otro lado, en la **Figura 3**, se presenta un agregado final con un tamaño aproximado de 350 nm. Para este caso, la imagen ilustra un solo agregado con morfología esferoideal, el cual se ha demostrado que está constituido de nanopartículas primarias de aproximadamente 5 nm (13). Estos materiales agregados pueden entonces ser considerados como materiales nanoestructurados.

En la **Figura 4** se muestra una imagen obtenida por MEB en la cual se observa la aglomeración de los agregados esferoidales. Esta aglomeración resulta considerablemente benéfica ya que los materiales pueden ser fácilmente recuperados por medio de un simple filtrado en vacío, pero sobre todo, porque las propiedades estudiadas, como por ejemplo las ópticas, se efectúan sobre las nanopartículas primarias que constituyen a los agregados.

Si bien los resultados obtenidos por DRX no son presentados en este documento, es importante mencionar que para el caso de los materiales nanoestructurados recién sintetizados se observan solamente tres picos característicos de la fase cúbica del óxido de ytrio ((222), (440) y (622), esto es debido a que las nanopartículas primarias presentan tamaños de cristal de ~3 nm. Además, para el caso de los materiales tratados térmicamente (900° C) se observan los picos característicos correspondientes a la estructura cristalina bcc del óxido de ytrio con grupo espacial  $Ia\bar{3}$ . Para este caso el tamaño de cristal calculado fue de ~60 nm (13).

### 3.2 Caracterización óptica

Entre la amplia gama de tierras raras, el terbio y el europio fueron seleccionados para dopar al óxido de ytrio y observar sus propiedades luminiscentes. Como es bien sabido, estos dos iones emiten en la región visible cuando actúan en su valencia 3+. El ión  $Tb^{3+}$  por ejemplo, emite una luz verde debida a su transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ . Esta emisión está generalmente centrada en 545 nm y varias matrices ya han sido ampliamente estudiadas (15-17). Para el caso del ión  $Eu^{3+}$ , la emisión de luz roja es debida a su transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  la cual está centrada en 610 nm (18). Las transiciones de los dos iones pueden generarse bajo la influencia de una luz ultravioleta, de rayos X ó de un haz de electrones.

A continuación se presentan los resultados de luminiscencia observados para muestras que presentan una matriz de óxido de ytrio dopado 5% mol con iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ . El equipo utilizado se ha descrito en la sección anterior. La **Figura 5**, muestra tres espectros de emisión obtenidos a una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{exc}$ ) de 280 nm para diferentes tipos de materiales sintetizados con la adición de terbio en 5% mol: i) nanopartículas primarias (5 nm), ii) agregados de nanopartículas en forma de polvos y iii) un material de referencia con tamaño de cristal aproximado de 60 nm obtenido después de un tratamiento térmico a 700° C de los mismos materiales nanoestructurados. En estos espectros se pueden observar las diferentes transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j = 6, 5, 4, 3$ ), que son características de los niveles electrónicos del ión  $Tb^{3+}$ . De igual manera, se observa que el pico de mayor intensidad corresponde a la transición  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  centrada en 542.5 nm. Además, las tres transiciones complementarias fueron también claramente observadas;  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  a 488 nm,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  a 583 nm y  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  a 621 nm.

Para el caso del  $Y_2O_3$  dopado con  $Eu^{3+}$  (**Figura 6**),

los espectros de emisión están constituidos de picos relativamente anchos tanto para los agregados como para las nanopartículas, se puede apreciar junto con el espectro de emisión del material masivo que todas las bandas corresponden a las transiciones  $f-f$  del nivel  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ), en donde el pico de emisión más intenso es la transición dipolar eléctrica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  centrada en 615 nm, la cual es responsable de la emisión de color rojo como ya se ha mencionado.

En las Figuras 5 y 6, los seis espectros de emisión fueron normalizados a la unidad para el pico de mayor intensidad, derivado de esto, se puede observar que para las transiciones  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  del terbio (Figura 5) y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  del europio (Figura 6) existe una diferencia espectral entre los nanoagregados y las nanopartículas; así también, podemos observar que para los dos casos las bandas observadas se muestran claramente más anchas que las reportadas para los

materiales masivos (13,19). En general, este comportamiento poco usual en donde se presenta un incremento en la intensidad de las bandas de emisión en las longitudes de onda menores con respecto a la emisión principal así como también el ensanchamiento de las bandas de emisión es calificado como una in-homogeneidad en su estructura cristalina, es decir, que la posición del catión aún no está bien definida en alguno de los dos sitios de simetría  $C_2$  o  $S_6$  de la estructura cúbica del óxido. Por otra parte, para los espectros de emisión correspondientes a los materiales masivos se puede observar en los dos casos, múltiples emisiones para cada transición; esto puede ser debido a que el método de síntesis genera materiales completamente cristalizados a baja temperatura ( $< 900^\circ C$ ), con lo que se evitan defectos usualmente generados por tratamientos térmicos a alta temperatura.

#### 4. CONCLUSIÓN

Este trabajo muestra la síntesis y caracterización de nanopartículas y materiales nanoestructurados de  $Y_2O_3$  dopados con  $Eu^{3+}$  y  $Tb^{3+}$  por el método polioli. Se ha demostrado que usando este método es posible sintetizar nanopartículas con tamaños aproximados a 5 nm y, de acuerdo a la aplicación que más convenga, estas nanopartículas pueden ser agregadas para formar nanoestructuras que conserven las mismas propiedades luminiscentes. Los materiales aquí presentados evidencian la completa integración de los iones  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  en una matriz de óxido de ytrio para formar nanomateriales con propiedades luminiscentes atrayentes.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Tsuzuki, E. Pirault and P. G. McCormick. Mechanochemical synthesis of gadolinium oxide nanoparticles. *Nanostructured Materials* 11, 125-131 (1999).
- [2] C.-S. Lee, J.-S. Lee and S.-T. Oh. Dispersion control of  $Fe_2O_3$  nanoparticles using a mixed type of mechanical and ultrasonic milling. *Materials Letters* 57, 2643-2646 (2003).
- [3] I. Ozerov, D. Nelson, A. V. Bulgakov, W. Marine and M. Sentis. Synthesis and laser processing of ZnO nanocrystalline thin films. *Applied Surface Science* 212-213, 349-352 (2003).
- [4] Z. V. Marinkovic, L. Manci, R. Maric and O. Milosevic. Preparation of nanostructured Zn-Cr-O spinel powders by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society* 21, 2051-2055 (2001).
- [5] M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, S. Paraola, O. Marty and J. Mugnier. Structural and optical properties of  $Eu^{3+} : HfO_2$  nanothick-sol-gel waveguiding films. *Reviews in Advanced Materials Science* 5, 34-40 (2003).
- [6] C. Louis, R. Bazzi, Marco A. Flores, W. Zheng, K. Lebbou, O. Tillement, B. Mercier, C. Dujardin and P. Perriat. Synthesis and characterization of  $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$  phosphor nanoparticles by a sol-lyophilization technique. *Journal of Solid State Chemistry* 173, 335-341 (2003).
- [7] M. Tanaka, Y. Nishisu, M. Kobayashi, A. Kurita, H. Hanzawa and Y. Kanematsu. Optical characterization of spherical fine particles of glassy  $Eu^{3+}$  doped yttrium basic carbonates. *Journal of Non-Crystalline Solids* 318, 175-185 (2003).
- [8] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina and M. Figlarz. Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape. *Journal of Solid State Chemistry* 100, 272-280 (1992).
- [9] a) R. Bazzi, M. A. Flores-González, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, P. Perriat. Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles. *Journal of Luminescence* 102-103, 445-450 (2003). b) R. Bazzi, Marco A. Flores, C. Louis, K. Lebbou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat and O. Tillement. Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale:  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3 : Eu$ , and  $Y_2O_3 : Eu$ . *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 191-197 (2004).

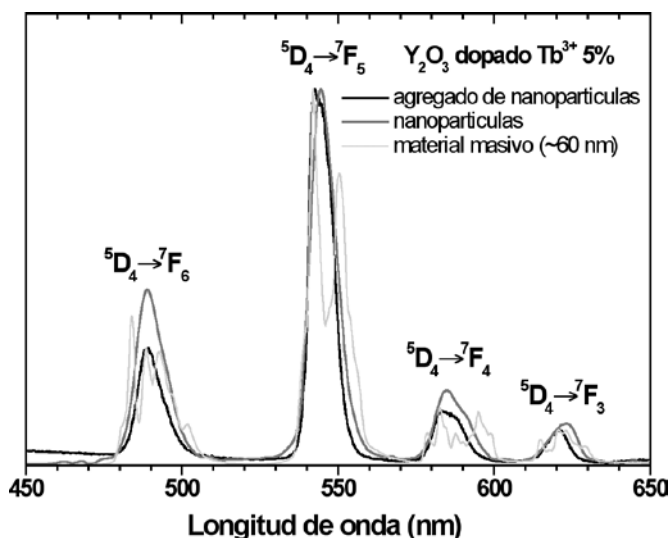


Figura 5. Comparación de espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 280$  nm) de  $Y_2O_3$  dopado  $Tb^{3+}$ : nanopartículas (~5 nm), agregados de nanopartículas y material masivo (~60 nm).

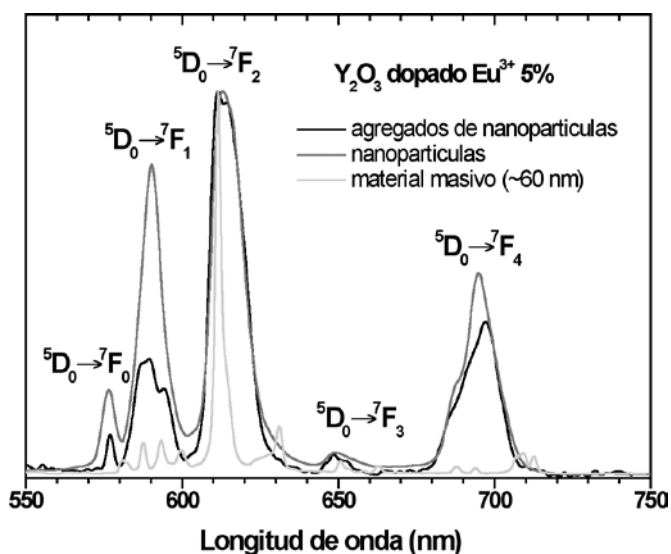


Figura 6. Comparación de espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 254$  nm) de  $Y_2O_3$  dopado  $Eu^{3+}$ : nanopartículas (~5 nm), agregados de nanopartículas y material masivo (~60 nm).

- [10] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet and F. Villain. Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristic. *Solid State Sciences* 3, 31-42 (2001).
- [11] D. Caruntu, Y. Remond, N. H. Chou, M.-J. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, C. O'Connor and V. Kolesnichenko. Reactivity of 3d Transition Metal Cations in Diethylene Glycol Solutions. Synthesis of Transition Metal Ferrites with the Structure of Discrete Nanoparticles Complexed with Long-Chain Carboxylate Anions. *Inorganic Chemistry* 41, 6137-6146 (2000).
- [12] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fievet, I. Rozenman, F. Villain, Ph. Molinie and M. Danot. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *Journal of Materials Chemistry* 11, 166-192 (2001).
- [13] a) M. A. Flores-González, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement. Preparing nanometer scaled Tb-doped  $Y_2O_3$  luminescent powders by the polyol method. *Journal of Solid State Chemistry* 178, 989-997 (2005). b) M. A. Flores-González, C. Louis, R. Bazzi, G. Ledoux, K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement. Elaboration of nanostructured  $Eu^{3+}$ -doped  $Gd_2O_3$  phosphor fine spherical powders using polyol-mediated synthesis. *Applied Physics A. Materials Science & Processing* 81-87, 1385-1391 (2005).
- [14] B. Allieri, L. E. Depero, A. Marino, L. Sangaletti, L. Caporaso, A. Speghini, M. Bettinelli. Growth and microstructural analysis of nanosized  $Y_2O_3$  doped with rare-earths. *Materials Chemistry and Physics* 66, 164-171 (2000).
- [15] S. Chatterjee, V. Shanker and H. Chander. Thermoluminescence of Tb doped  $Gd_2O_2S$  phosphor. *Materials Chemistry and Physics* 80, 719-724 (2003).
- [16] M.D. Faucher, R. Morlotti and O.K. Moune. The effects of added foreign ions in  $Gd_2O_2S : Tb^{3+}$ ; crystal field calculations, lifetimes, photoluminescence and absorption spectra. *Journal of Luminescence* 96, 37-49 (2002).
- [17] E. Zinch, J. Trojan-Piegza, D. Hreniak and W. Streck. Properties of Tb-doped vacuum-sintered  $Lu_2O_3$  storage phospho. *Journal of Applied Physics* 94, 1318-1324 (2003).
- [18] R.G. Pappalardo and R.B. Hunt. Dye-Laser Spectroscopy of Commercial  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Phosphors. *Journal of Electrochemical Society* 132, 721-730 (1985).
- [19] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue and H.B. Yuan. Dependence of fluorescence lifetimes of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanoparticles on the surrounding medium. *Physical Review B* 60, 14012-14015 (1999).

Recibido: 23-01-09  
 Aceptado: 08-06-09

