

# Evaluación de las propiedades luminiscentes y detección de $\text{Eu}^{2+}$ en partículas nanoestructuradas del sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ ( $x= 0.05, 0.10$ y $0.30$ )

I. BARROSO<sup>1</sup>, I. MENA<sup>1,2</sup>, L.S GOMEZ<sup>3</sup>, O. MILOSEVIC<sup>4</sup>, M.E. RABANAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>- Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. Universidad Carlos III de Madrid. Av. de la Universidad,30. 28911- Leganés, Madrid

<sup>2</sup>- Departamento de Inorgánica. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009 España

<sup>3</sup>- Instituto de Geociencias (CSIC-UCM). Calle Jose Antonio Novais 2,. 28040-Madrid

<sup>4</sup>- Institute of Technical Sciences of SASA, K. Mihailova 35/IV, 1100 Belgrado, Serbia

Mediante el método de Spray Pirólisis (SP) operando a 700°C y en atmósfera de aire seco, se obtuvieron partículas nanoestructuradas de composición  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$  ( $x= 0.05, 0.10$  y  $0.30$ ) partiendo de las respectivas disoluciones acuosas de nitratos (0.1M). En el presente trabajo, se estudiaron tres muestras con distinta concentración de europio correspondiente al 1, 2 y 6% atómico. Posteriormente, las partículas nanoestructuradas obtenidas se sometieron a distintos tratamientos térmicos comprendidos entre 800 y 1000°C/12h en atmósfera de aire.

Las partículas obtenidas se caracterizaron mediante técnicas de DRX, SEM, dispersión láser y medidas de fluorescencia en estado estacionario.

Se ha podido identificar la existencia de dos fases cristalinas cúbicas con distinta simetría (Ia-3 y Fm-3m) en las muestras "as-prepared". Además, se ha demostrado la presencia de una fase de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  monoclinica ( $C_{2/m}$ ), la cual desaparece con los tratamientos térmicos posteriores. En todas las muestras tratadas térmicamente se observa la estabilización de la fase cúbica más estable con simetría Ia-3.

Mediante medidas de emisión de fluorescencia se ha podido detectar en todas las muestras estudiadas la presencia de  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda=430\text{nm}$ ), independientemente del porcentaje de  $\text{Eu}^{3+}$ .

*Palabras clave:*  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$  fluorescencia,  $\text{Eu}^{2+}$ , Spray Pirólisis

**Evaluation of luminescent properties and detection of  $\text{Eu}^{2+}$  in nanostructured particles of  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$  system ( $x= 0.05, 0.10$  and  $0.30$ )**

Spray Pyrolysis (SP) is performed at 700°C in dry air atmosphere using common nitrate aqueous solutions (0,1M) as precursor in order to obtain nanostructured particles with the composition  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$  ( $x= 0.05, 0.10$  and  $0.30$ ). In this work, three samples with different atomic europium concentration (1, 2 and 6%) were studied. After, the obtained particles were subjected to different thermal treatments with varying temperatures between 800 and 1000°C/12 h in dry air atmosphere.

The obtained particles were characterized by XRD, SEM techniques, laser dispersion and steady state fluorescence spectroscopy.

The existence of two cubic phases with different symmetry cubic phases (Ia-3, Fm-3m) was identified within the "as-prepared" samples. Moreover, the presence of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  monoclinic phase ( $C_{2/m}$ ) which disappears during the thermal treatments was proved. In all thermally treated samples, it was observed the stabilization of an only Ia-3 phase.

Fluorescence emission measurements in all studied samples the presence of  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda= 430\text{nm}$ ), whose intensity increases as long as the content of the monoclinic phase decreases of the  $\text{Eu}^{3+}$  percentage.

*Keywords:*  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$  fluorescence,  $\text{Eu}^{2+}$ , Spray Pyrolysis

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el estudio de los óxidos a escala nanométrica dopados con tierras raras ha cobrado gran relevancia dadas sus posibles aplicaciones en dispositivos de emisión de campo (FEDs), paneles de plasma (PDPs) y tubos de rayos catódicos (CRT) (1), así como por sus nuevas propiedades luminiscentes, magnéticas y catalíticas (2,3).

Como consecuencia de estas aplicaciones se han desarrollado numerosas técnicas de síntesis para este tipo de materiales, entre las cuales destacan: métodos sol-gel (4-7), métodos de co-precipitación (8,9) y deposición láser (10,11). Si bien este tipo de síntesis suelen conducir a nanocristales con numerosos defectos, baja cristalinidad y bajas propiedades luminiscentes

(12) en comparación con el método de Spray Pirólisis (13-16), el cual permite obtener partículas de alta homogeneidad en cuanto a tamaño de partículas secundarias y composición se refiere, geometría esférica, así como también libres de efectos de aglomeración.

Por otro lado, el uso de elementos lantánidos como agentes dopantes a modo de sondas fluorescentes presenta ciertas ventajas, tales como espectros de emisión estrechos, largos tiempos de vida media y altos rendimientos cuánticos (17,18). Dentro de este contexto, en el presente trabajo se ha empleado el europio como huésped en el óxido de gadolinio, constituyendo el sistema  $Gd_{2-x}Eu_xO_3$  ( $x=0.05, 0.10$  y  $0.30$ ) y estudiándose su respuesta fluorescente. En todos los casos se aprecia una emisión del europio en la región correspondiente al rojo en el espectro, como consecuencia de las transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_i$  debidas a la presencia de europio trivalente ( $Eu^{3+}, 4f^6$ ) (19,20), así como también una banda ubicada en la región espectral correspondiente al azul debida a la presencia de  $Eu^{2+}$  (21-23). Este fenómeno de reducción del europio en presencia de aire ha sido estudiado en sulfatos ( $BaSO_4:Eu$ ) (24), fosfatos ( $Ba_3(PO_4)_2$ ) (25), borofosfatos ( $MBPO_5:Eu$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ )) (26), silicatos ( $BaMgSiO_4:Eu$ ) (27) y boratos ( $SrB_4O_7:Eu, SrB_6O_{10}:Eu$  y  $BaBO_{13}:Eu$ ) (28-31), si bien en la bibliografía no se ha podido encontrar ningún trabajo similar para el óxido de gadolinio dopado con europio. Por ello en el presente trabajo se ha estudiado la influencia de la concentración en el ion dopante, las condiciones de síntesis y los tratamientos térmicos en el sistema  $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ , tratando de encontrar la razón por la cual el ión dopante ( $Eu^{3+}$ ) se reduce a  $Eu^{2+}$  en las condiciones experimentales estudiadas.

Para ello, las partículas nanoestructuradas sintetizadas mediante SP se sometieron a una caracterización morfológica, estructural y química mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) en modo BSE y mediante la sonda EDS para la realización de los análisis semicuantitativos. Por su parte, la determinación del tamaño de partícula se obtuvo por medio de medidas de dispersión láser. Finalmente es preciso decir que la utilización de medidas de emisión de fluorescencia en estado estacionario ha jugado un papel fundamental en la caracterización total de las muestras estudiadas, dado que la concentración de europio, y sus correspondientes óxidos, se encuentra en todos los casos por debajo de los límites de detección de otras técnicas de caracterización más habituales como la difracción de rayos X.

## 2.- PROCESO EXPERIMENTAL

El proceso de síntesis se basó en la preparación de las respectivas disoluciones acuosas en concentración total 0.1M de los precursores empleados:  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, CAS:19-598-90-4, 99.9% de pureza) y  $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (Aldrich, CAS:63-026-01-7, con una pureza del 99.9%), para obtener  $Gd_{1.95}Eu_{0.05}O_3$ ,  $Gd_{1.9}Eu_{0.1}O_3$  y  $Gd_{1.7}Eu_{0.3}O_3$  (nn0.25, nn0.50 y nn1.7 en lo sucesivo, respectivamente), para su posterior atomización en atmósfera de aire seco empleando para ello un atomizador ultrasónico (marca RBI) con tres transductores piezoeléctricos a una frecuencia de trabajo de 2,1MHz. La temperatura del reactor fue de 700°C. El caudal de flujo de aire empleado fue de 1.5 l/min, siendo el tiempo de residencia de la gota-partícula dentro del horno tubular inferior a 75s.

Las partículas sólidas así obtenidas ("*as prepared*") fueron sometidas a distintos tratamientos isoterms en atmósfera de aire (800°C/12h, 900°C/12h y 1000°C/12h) con la finalidad de aumentar su cristalinidad.

La caracterización y asignación de las fases cristalinas presentes se llevó a cabo con un difractómetro automático Philips X'PERT empleando un barrido por pasos ( $0.02^\circ$ ), con una tensión de 40kV y una corriente de 40 mA, con un intervalo de barrido del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) comprendido entre  $10^\circ$  y  $100^\circ$  y un tiempo de conteo de 10 segundos por paso. El microscopio electrónico de barrido empleado fue un microscopio Philips XL30 equipado con detectores de electrones retrodispersados (BSE) y electrones secundarios (SE), así como también un detector de Energía dispersiva de rayos X (EDS) EDAX-dx4.

La distribución del tamaño de partículas se llevó a cabo con el analizador Zetasizer Nanoparticles empleando suspensiones en metanol ( $10^{-6}M$ ) sometidas durante diez minutos a un baño de ultrasonidos. La caracterización de las propiedades luminiscentes se efectuó con un espectrofluorímetro Edinburg Instruments Co., empleando un cable de fibra óptica para excitar las muestras y recolectar su respuesta fluorescente. La excitación de los cromóforos se llevó a cabo con una lámpara de xenon ( $\lambda_{exc.}=369nm$ ), con las rendijas de excitación y emisión abiertas a 5 mm y tiempo de adquisición (duel time) de 0.2s. Los espectros de emisión de fluorescencia en estado estacionario se registraron en el intervalo comprendido entre 400-715nm a temperatura ambiente.

## 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Propiedades luminiscentes

La figura 1 muestra la asignación de bandas correspondientes a los espectros de emisión de fluorescencia obtenidos de las muestras nn0.25, nn0.5 y nn1.7 "*as prepared*". En todos los casos, independientemente de la concentración en europio que presenten, se observan dos regiones espectrales claramente diferenciadas.

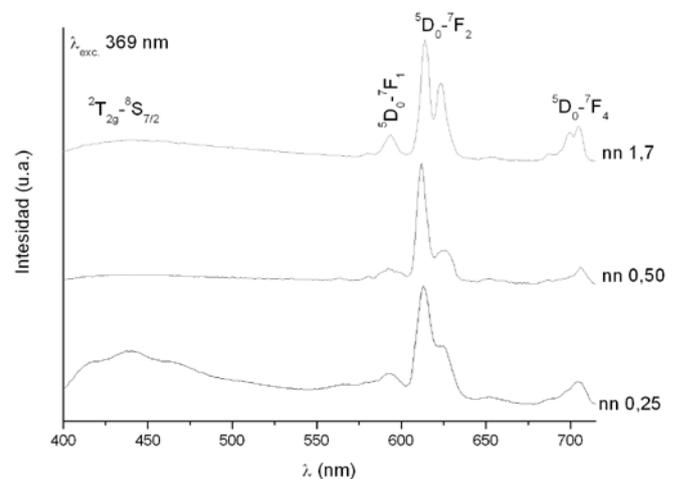


Figura 1. Espectros de emisión fluorescente en estado estacionario de las partículas "*as prepared*" de las muestras estudiadas.

En el intervalo de 580-700nm se aprecian 3 máximos que se corresponden con las transiciones <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J= 1, 2, 4) debidos a las transiciones electrónicas del Eu<sup>3+</sup> (9,8,32).

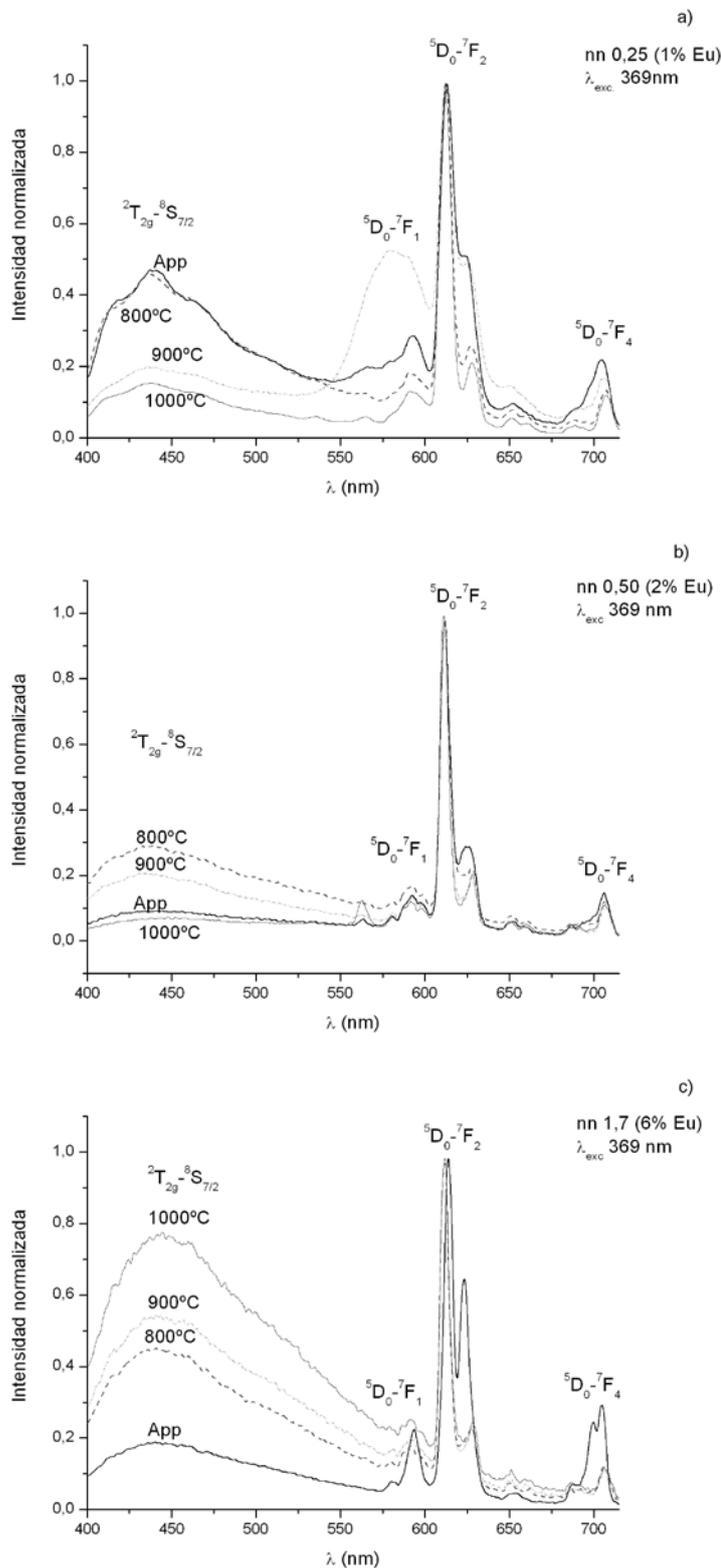


Figura 2. Variación de la respuesta fluorescente de las muestra nn0.25 (a), nn0.50 (b) y nn1.7(c) en función de la temperatura de los tratamientos isoterms efectuados en atmósfera de aire.

La presencia de dos picos para la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> centrados en 610 y 629nm indica la presencia de dos entornos cristalinos diferentes. El pico a 610nm se corresponde con una fase cristalina cúbica, en la cual el Eu<sup>3+</sup> sustituye al Gd<sup>3+</sup> ocupando posiciones con una coordinación 6, de simetría C<sub>2</sub> sin centro de inversión, y el máximo centrado en 629nm se corresponde con las transiciones electrónicas del Eu<sup>3+</sup> de la fase monoclinica C2/m (19,20,33).

Por último en la región centrada en torno a 430nm, se puede apreciar una banda ancha debida a la emisión correspondiente al Eu<sup>2+</sup> (35). Teniendo en cuenta que la presencia de este ión no aparece en los estudios previos en el sistema Gd<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> se ha propuesto su existencia como consecuencia de posibles vacantes de oxígeno en la estructura, o determinadas regiones donde en Eu<sup>3+</sup> ha sido reducido a Eu<sup>2+</sup> debido a la existencia de remanente de NO<sub>x</sub> superficial debido a la descomposición parcial de la disolución precursora de nitratos (véanse Figuras 2a), b) y c)).

Por otro lado, de acuerdo con la figura 1, se puede apreciar cierto desplazamiento hacia el rojo en la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> de la muestra dopada con mayor porcentaje en europio (nn1.7). Este comportamiento puede ser debido a que al aumentar el contenido en europio, fenómeno que se manifiesta con espectros de emisión con mejores relaciones ruido/señal, la celda anfitrión de Gd<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> se vea parcialmente distorsionada, siendo esta distorsión la responsable de los desplazamientos espectrales apreciados.

Teniendo en cuenta lo dicho en el párrafo anterior se integraron los picos de emisión correspondientes a la transición <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>-<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> correspondiente al Eu<sup>2+</sup> y a la <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> debida a la fase cristalina cúbica (λ=610nm) realizándose a continuación el cociente:

$$\frac{I_{int.}^{Eu(II)}}{I_{int.}^{cúbica}} \quad [1]$$

En la figura 3 se puede apreciar la evolución de este cociente en función de la temperatura.

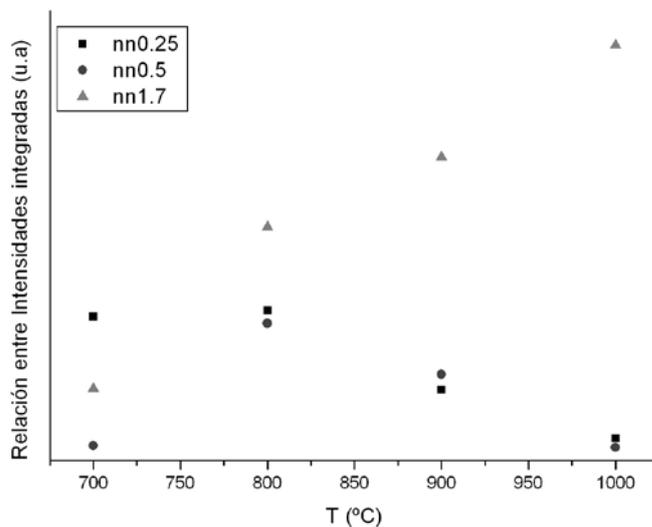


Figura 3. Variación del cociente entre las intensidades de emisión fluorescente correspondientes a la transición debida al Eu<sup>2+</sup> y al Eu<sup>3+</sup> en el entorno cúbico (Ia-3) de las muestras "as-prepared" y tratadas térmicamente en atmósfera de aire.

En las muestras nn0.25 y nn0.50, se puede ver cómo al aumentar la temperatura de los tratamientos térmicos efectuados, el cociente disminuye. Este hecho puede deberse a que durante el tratamiento térmico el  $\text{Eu}^{2+}$  se oxide a  $\text{Eu}^{3+}$  ya que los tratamientos térmicos se realizaron en atmósfera de aire.

Por su parte en las muestras nn1.7 la relación entre las intensidades integradas sigue un comportamiento ascendente. Este fenómeno podría ser debido a que el  $\text{Eu}^{2+}$  no entre a formar parte de la red cúbica del sistema  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$  a las temperaturas estudiadas. Esto podría ser debido a que al haber un mayor porcentaje atómico no se alcance la temperatura necesaria como para que todo el  $\text{Eu}^{2+}$  se reduzca a  $\text{Eu}^{3+}$  y difunda hacia la fase cúbica de simetría Ia-3, o que el  $\text{Eu}^{2+}$  esté formando una fase lo suficientemente estable como para seguir existiendo aún a temperaturas superiores. Este hecho podría explicar el mecanismo de incorporación del dopante dentro de la red, el cual consistiría en una primera migración hacia la red cristalina, y una posterior oxidación para mantener la electroneutralidad del mismo.

### 3.2 Caracterización estructural

En la Figura 4 se muestran los patrones de DRX de las muestras "as-prepared" con las composiciones estudiadas, así como también los correspondientes a una muestra de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sin dopar preparada mediante SP en las mismas condiciones. En todas las muestras se ha podido identificar la presencia de dos fases cristalinas cúbicas. Una fase cristalina principal cúbica de simetría Ia-3 (JCPDS 43-1014,  $GE=206$ ,  $a=10.80\text{Å}$ ) y otra fase cúbica secundaria de simetría Fm-3m, isoestructural con el  $\text{Gd}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$  (JCPDS 37-1400,  $GE=225$ ,  $a=5.60\text{Å}$ ). Mediante experimentos de DRX no ha sido posible determinar la existencia de otras fases cristalinas como son la fase monoclinica de  $\text{Gd}_2\text{Eu}_x\text{O}_3$  de simetría  $C_{2/m}$  (JCPDS 42-1465,  $GE=12$ ,  $a=14.09\text{Å}$ ,  $b=3.58\text{Å}$ ,  $c=8.77\text{Å}$ ;  $\beta=100.08^\circ$ ) y/o a la fase cristalina con  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{EuO}$ ) (JCPDS 18-0507,  $GE=225$ ,  $a=5.142\text{Å}$ ).

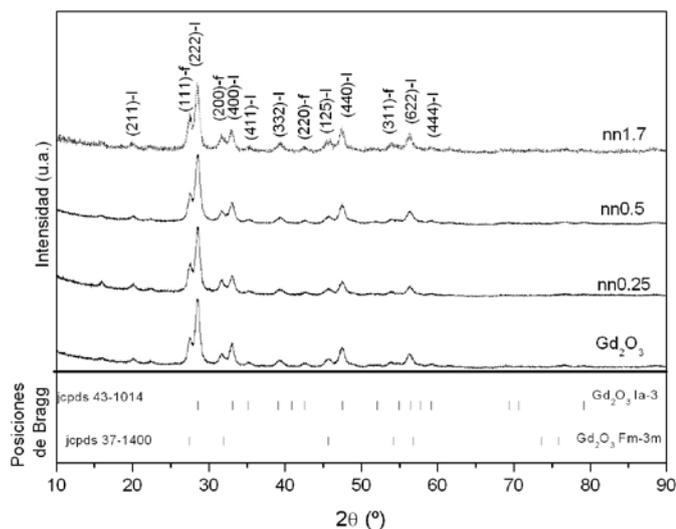


Figura 4. Evoluciones de los patrones de difracción para las muestras "as prepared" de las muestras con distinta composición, así como el correspondiente a una muestra de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sin dopar obtenida en las mismas condiciones experimentales por el método de Spray Pirólisis.

En la Figura 5 se muestra la evolución de los patrones de DRX de la muestra nn0.5 con los tratamientos térmicos. En este caso, al igual que en todos los casos estudiados, puede observarse cómo a temperaturas superiores a  $700^\circ\text{C}$ , la fase cúbica secundaria de simetría Fm-3m desaparece, identificándose únicamente los máximos correspondientes a la fase cúbica de simetría Ia-3. Este comportamiento ha sido descrito por Rabanal et al (34) como consecuencia del comportamiento metaestable de la fase cúbica Fm-3m a baja temperatura. Durante los tratamientos térmicos tampoco se ha podido identificar la aparición de nuevos máximos de difracción debidos a la estabilización y crecimiento de la fase cristalina de simetría monoclinica o fases cristalinas estables de  $\text{Eu}^{2+}$ . Relacionando los resultados obtenidos mediante los espectros de emisión de fluorescencia con los resultados de DRX resulta imposible poder afirmar la presencia tanto de la fase monoclinica como de la fase  $\text{EuO}$ , debido a que pudieran estar presentes en un porcentaje inferior al límite de detección de la técnica de DRX.

### 3.3 Análisis morfológico. Distribución de tamaños de partícula secundaria

En la Figura 6 se muestra la variación del tamaño de partícula secundaria en función de la temperatura del tratamiento isoterma para la muestra nn1.7. En este caso, al igual que en las otras dos composiciones estudiadas, se pueden diferenciar dos distribuciones de tamaño de partícula. Uno comprendido entre 100 y 400nm. El otro dominio, que parece corresponderse con el tamaño de las partículas de simetría cúbica, está comprendido entre 450 y 750nm.

Finalmente el análisis por SEM de las muestras "as-prepared" obtenidas por SP independientemente de la concentración del ión Eu muestran partículas con una geometría esférica, densas, no aglomeradas y de superficie rugosa. La Figura 7 muestra la influencia de los tratamientos isotermos en la evolución de la morfología de las partículas. En las muestras "as-prepared" puede verse la existencia de dos grupos de tamaño de partículas secundarias de distinto tamaño los cuales entran

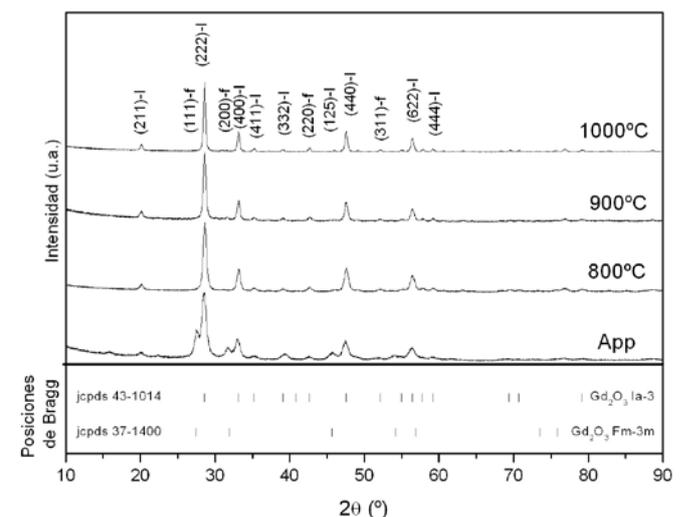


Figura 5. Evolución de los patrones de difracción con la temperatura para la muestra nn0.50

dentro de los márgenes obtenidos mediante el análisis del tamaño de partícula por técnicas de dispersión láser. Las partículas "as-prepared" tras ser sometidas a un tratamiento isoterma de  $800^\circ\text{C}$  durante 12h muestran un mayor porcentaje de partículas de mayor tamaño, y tras 12h sometidas a  $900^\circ\text{C}$  puede apreciarse cómo el tamaño general de las partículas aumentan considerablemente.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante el método de Spray Pirólisis se han sintetizado partículas nanoestructuradas del sistema  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ , con geometría esférica, no aglomeradas, densas y homogéneas composicionalmente. En las muestras "as prepared" se han podido identificar dos estructuras cúbicas (Ia-3, Fm-3m). De las fases cristalinas de simetría cúbica, Ia-3 y Fm-3m, tras los sucesivos tratamientos isotermos a los que sometieron las muestras "as-prepared" únicamente se identificó la Ia-3.

A través de medidas de emisión de fluorescencia en estado estacionario se ha podido detectar la presencia de  $\text{Eu}^{2+}$ , cuya existencia parece estar ligada a la reducción parcial de  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ , por la existencia de  $\text{NO}_x$  adsorbido superficialmente o a la desaparición de la fase  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  C2/m en los tratamientos térmicos efectuados. Igualmente se ha podido comprobar que en las muestras con menor contenido en europio, el pico de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  disminuye con los tratamientos térmicos, lo cual parece apuntar a la oxidación de éste en presencia de aire, pasando a ocupar las posiciones cristalográficas del Gd en la red cristalina del  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ .

Las medidas de tamaño de partícula mediante técnicas de dispersión láser han demostrado la existencia de dos intervalos de distribución de tamaño de partícula secundaria.

Esto último se ha podido corroborar al estudiar la influencia que la temperatura de los tratamientos isotermos presenta sobre el tamaño de las partículas nanoestructuradas mediante SEM y fluorescencia, pudiéndose ver cómo a media que aumenta la temperatura el tamaño de partícula crece y la intensidad de emisión fluorescente de la fase monoclinica disminuye.

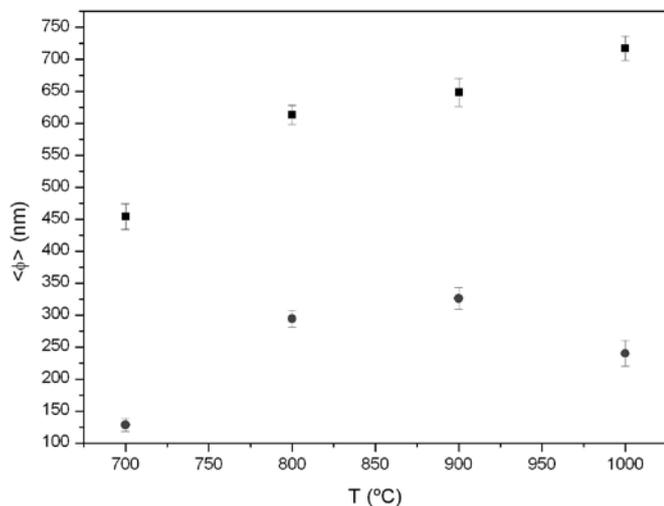


Figura 6. Variación de la distribución de tamaño de partículas secundarias para la muestra nn1.7 en las muestras "as-prepared" y las tratadas térmicamente en atmósfera de aire

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la CAM-Consejería Educación Dir. Gral. Universidades e Investigación por su financiación a través del proyecto "ESTRUMAT -Ref. S2009/MAT-1585". Igualmente al Ministerio de Ciencia y Tecnología de Serbia por su financiación (Project #142010).

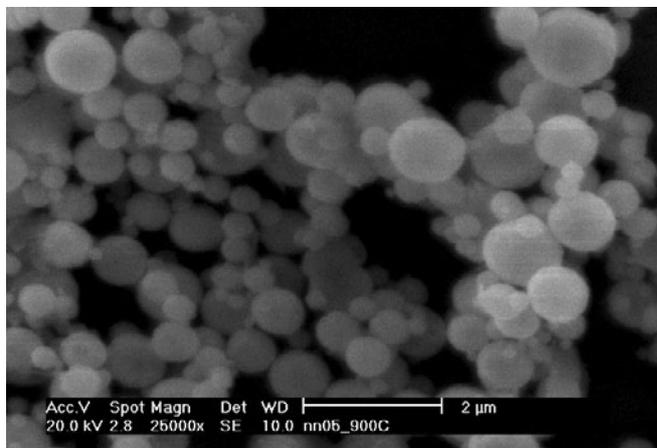
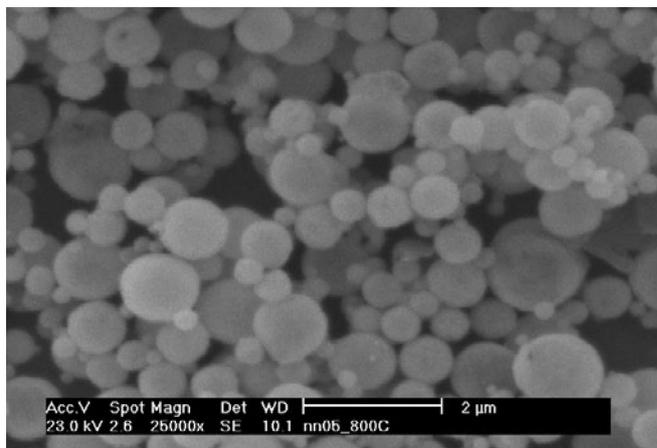
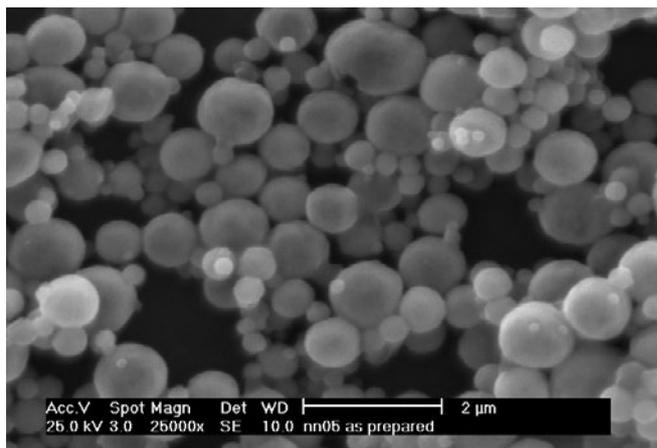


Figura 7. Evolución de la morfología y tamaño de las partículas nanoestructuradas del sistema nn0.50 en función de la temperatura. "as prepared" (a),  $800^\circ\text{C}$  (b) y  $900^\circ\text{C}$  (c)

## REFERENCIAS

- (1) L. Chih-Cheng, L. Kuo-Min, L. Yuan-Yao, "Sol-gel synthesis and photoluminescence characteristics of Eu<sup>3+</sup>-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors" *Journal of Luminescence* 126 (2007) 795-799.
- (2) L. Guixia, H. Guanyan, D. Xiangting, W. Jinxian, "Preparation and characterization of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> luminescence nanotubes" *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 512-516.
- (3) S. S. h, K. Kumar, S. B. Rai, "Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-phosphor for optical thermometry" *Sensors and Actuators A* 149 (2009) 16-20.
- (4) A. García-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, J. Mugnier, "Elaboration and characterization of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguiding thin films prepared by the sol-gel process" *Optical Material* 16 (2001) 39-46.
- (5) A. de J. Morales Ramírez, A. García Murillo, F. de Carrillo Romo, M- García Hernández, D. Jaramillo Viguera, G. Chaderyron, D. Boyer, "Properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> nanopowders obtained by sol-gel process" *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 40-45.
- (6) J. Zhang, Z. Tang, Z. Zhang, W. Fu, J. Wang, Y. Lin, "Synthesis of nanometer Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor and its luminescence property" *Materials Science and Engineering A* 334 (2002) 246-249.
- (7) A. García-Murillo, C. Le Luyer, C. Garapon, C. Dujardin, E. Bernstein, C. Pedrini, J. Mugnier, "Optical properties of europium-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguiding thin films prepared by the sol-gel process" *Optical Materials* 19 (2002) 161-168.
- (8) R. Bazzi, M. A. Flores, C. Louis, K. Lennou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat, O. Tillement, "Synthesis and properties of europium-based phosphor on the nanometer scale: Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu" *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (2004) 191-197.
- (9) C. Chang, F. Kimura, T. Kimura, H. Wada, "Preparation and characterization of rod-like Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor through a hydrothermal routine" *Materials Letters* 59 (2005) 1037-1041.
- (10) M. B. Korzenski, Ph. Lecoeur, B. Mercey, P. Camy, J. L. Doualan, "Low propagation losses of an Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> planar waveguide grown by alternate-target pulsed laser deposition" *Applied Physics Letters* 78 (2001) 1210-1212.
- (11) O. Pons-Y-Moll, J. Perriere, E. Millon, R. M. Deforneau, D. Deforneau, B. Vincent, A. Essahlaoui, A. Boudrina, W. Selier, "Structural and optical properties of rare-earth-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguides grown by pulsed-laser deposition" *Journal of Applied Physics* 92 (2002) 4885-4890.
- (12) W. Di, X. Wang, P. Zhu, B. Chen, "Energy transfer and heat-treatment effect of photoluminescence in Eu<sup>3+</sup>-doped TbPO<sub>4</sub> nanowires" *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 467-473.
- (13) D. S. Jung, S. K. Hong, H. J. Lee, Y. C. Kang, "Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor particles prepared from spray solution containing boric acid flux and polymeric precursor by spray-pyrolysis" *Optical Materials* 28 (2006) 530-535.
- (14) Y. Wang, O. Milosevic, L. Gómez, M. E. Rabanal, J. M. Torralba, B. Yang, P. D. Townsend, "Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide" *Journal of Physics-Condensed Matter* 18 (2006) 9257-9272.
- (15) M. E. Rabanal, L. S. Gómez, A. Khalifa, J. M. Torralba, L. Mancic, O. Milosevic, "Structural properties of europium-doped-gadolinium synthesized through aerosol" *Journal of European Ceramic Society* 27 (2007) 4325-4328.
- (16) M. E. Rabanal, C. Moral, J. M. Torralba, L. Mancic, O. Milosevic, "Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor particles processed through aerosol route" *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2023-2027.
- (17) Y. Bae, K. Lee, S. Byeon, "Synthesis and Eu<sup>3+</sup> concentration-dependent photoluminescence of Gd<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nanowires" *Journal of Luminescence* 129 (2009) 81-85.
- (18) M. A. Flores-González, K. Lebbou, R. Bazzu, C. Louis, P. Perriat, O. Tillement, "Eu<sup>3+</sup> addition effect on the stability and crystallinity on fiber single crystal and nanostructured Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu oxide" *Journal of Crystal Growth* 277 (2005) 502-508.
- (19) S. Seo, H. Yang, P. H. Holloway, "Controlled shape growth of Eu- or Tb-doped luminescent Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> colloidal nanocrystal" *Journal of Colloid and Interface Science* 331 (2009) 236-242.
- (20) A. M. Pires, M. R. Davolos, E. B. Stucchi, "Eu<sup>3+</sup> as spectroscopic probe in phosphor based on spherical fine particle gadolinium compounds" *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 785-790.
- (21) T. Hayakawa, M. Nogami, "Dynamical Faraday rotation effects of sol-gel derived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass containing Eu<sup>2+</sup> ions" *Solid State Communications* 116 (2000) 77-82.
- (22) J. G. Kang, J. P. Hong, S. J. Won, C. O. Kim, "Photophysics of RbCl co-doped with Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup>" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 631-639.
- (23) "Europio: naturaleza, luminiscencia y propiedades" *Anales de Química* 102 (4) (2006) 40-45.
- (24) U. Madhusoodanan, M. T. Jose, A. R. Lakshmanan, "Development of BaSO<sub>4</sub>:Eu thermoluminescence phosphor" *Radiation Measurements* 30 (1999) 65-72.
- (25) I. Täle, P. Külis, V. Kronghauz, "Recombination luminescence mechanism in Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>" *Journal of Luminescence* 20 (1979) 343-347.
- (26) H. Q. Jing, G. Q. Wu, B. S. Du, "Preparation of phosphors MBPO<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> and MBPO<sub>3</sub>:Yb<sup>2+</sup> in air" *Chemical Journal of Chinese Universities* 18 (1997) 1425-1432.
- (27) M. Peng, Z. Pei, G. Hong, Q. Su, "Study on the reduction of Eu<sup>3+</sup>-Eu<sup>2+</sup> in Sr<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>25</sub>:Eu prepared in air atmosphere" *Chemical Physics Letters* 371 (2003) 1-6.
- (28) Z. Pei, Q. Su, J. Y. Zhang, "The valence change from RE<sup>3+</sup> (RE=Eu, Sm, Yb) in SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:RE prepared in air and the spectral properties of RE<sup>2+</sup>" *Journal of Alloys and Compounds* 198 (1993) 51-53.
- (29) Q. H. Zeng, Z. W. Pei, S. B. Wang, Q. Sui, "The reduction of Eu<sup>3+</sup> in SrB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> prepared in air and the luminescence of SrB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>:Eu" *Journal of Alloys and Compounds* 275 (1998) 238-241.
- (30) H. B. Liang, T. Hu, S. Wang, "XANES and Eu-L-3 edge and valence of europium in SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Eu and BaB<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:Eu" *Chinese Journal of Chemistry* 18 (2000) 294-296.
- (31) Q. Su, Q. H. Zeng, Z. W. Pei, "Preparation of borates doped with divalent rare earth ions (RE<sup>2+</sup>) in air and spectroscopy of divalent rare earth ions (RE<sup>2+</sup>= Sm, Eu, Tm, Yb)" *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 16 (2000) 293-298.
- (32) G. Liu, G. Hong, X. Dong, J. Wang, "Preparation and characterization of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> luminescence nanotubes" *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 512-516.
- (33) K. Marinkovic, L. Mancic, L.S. Gomez, M.E. Rabanal, M. Dramicanin, O. Milosevic, "Photoluminescent properties of nanostructured Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> and (Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders obtained by aerosol synthesis" *Optical Materials* 32 (12) (2010) 1606-1611.
- (34) M. E. Rabanal, J. M. Torralba, L. Mancic, O. Milosevic, "Síntesis y evaluación de las propiedades de nanopartículas de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con centros luminiscentes de Eu mediante spray pirólisis" *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 45(2) (2006) 103-108.
- (35) D. K. Patel, A. Sengupta, B. Vishwanadh, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, R. Kadam, S. K. Kulshreshtha, "Local environments around of Eu<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> ions in dual Light-emitting BaSnO<sub>3</sub>:Eu nanomaterials" <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201101240>

Recibido: 10/02/2011  
 Aceptado: 24/09/2012