



## **TESIS DOCTORAL**

# ***Síntesis y caracterización de sistemas híbridos metal-óxidos de tierras raras con propiedades ópticas por Spray Pirólisis y Síntesis asistida por microondas de soluciones sólidas de tierras raras.***

### ***Parte III***

**Autor:**

Ignacio Barroso Benavente

**Directora:**

María Eugenia Rabanal Jiménez

**Tutora:**

María Eugenia Rabanal Jiménez

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E  
INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés Febrero 2016



# Capítulo

# 5

## Síntesis de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (1%at) asistida por microondas

*“En el campo de la ciencia aprendemos  
cuán grande es la extrañeza del mundo”*

R. Oppenheimer



## **5.1 SÍNTESIS DE $Gd_2O_3:Eu$ (1%at.) ASISTIDA POR MICROONDAS**

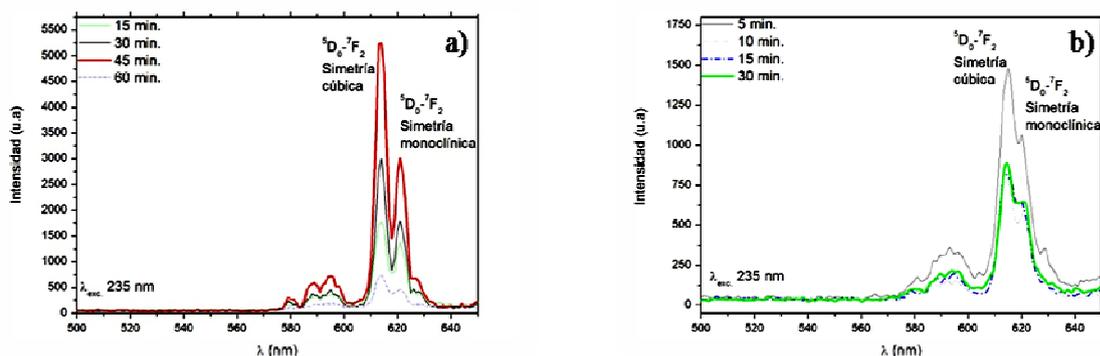
De acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el apartado 3.3.2 (*página 76*) se procedió a llevar a cabo la síntesis del sistema  $Gd_2O_3:Eu$  (1% at) mediante dos rutas de síntesis en estado sólido asistidas por microondas (*Tabla IX página 79*) empleando diferentes tiempos de irradiación y dos concentraciones diferentes de carbono activado (5 y 10% en peso).

### **5.1.1 Muestras app**

La síntesis se llevó a cabo en un microondas convencional operando a 2450 MHz y 800 W (*Tabla IX, página 79*), estudiándose la eficiencia del proceso mediante medidas de emisión de fluorescencia en estado estacionario de los productos de reacción obtenidos. Pudiéndose apreciar (*fig.5.1*) que las muestras estudiadas presentan dos entornos cristalinos distintos. Una fase cúbica del  $Gd_2O_3$  de simetría Ia-3 en la cual  $Eu^{3+}$  ha sustituido parcialmente al  $Gd^{3+}$  en la estructura cristalina ocupando una posición C2 (610 nm) y otra monoclinica (620 nm)<sup>1,2,3,4</sup>

Otra información preliminar que se obtiene a partir de la figura 5.1, es que un 5%C conduce a mejores respuestas fluorescentes que un 10%C, de la misma manera que cuanto menores son los tiempos de irradiación en este último caso, mejor es la señal emitida.

Por su parte, para la muestra con menor contenido en carbono (5%C) presenta una mayor intensidad de emisión hasta un tiempo de irradiación de 45 minutos.



**Fig.5.1:** Espectros de emisión de fluorescencia de las muestras app con un 5%C a) y 10%C b) en función de distintos tiempos de irradiación de los precursores por microondas.

Teniendo en cuenta este fenómeno, así como también que el aumentar el contenido en carbono conduce a peores respuestas fluorescentes para los mismos tiempos de irradiación, cabría considerar que las causas de estos resultados radica en la interfase carbono activado-precursores.

De hecho, según Prado-Gonjal<sup>5,6</sup> la adición del carbono activado se hace en base a su alta capacidad de elevar el poder calorífico de las microondas incidentes. Por ello, cabría esperar que sea en esta región interfacial donde inicialmente tendría lugar la obtención de los productos de síntesis; y una vez que la superficie específica del carbono se viera saturada por los óxidos resultantes se estableciera un proceso competitivo de desorción de los productos de reacción y la propia reacción química.

### 5.1.1.1 Áreas superficiales

Para estudiar los fenómenos que tienen lugar en la región interfacial carbono-precursores, se procedió a realizar un estudio del área BET tanto de la mezcla de precursores como de las muestras sintetizadas.

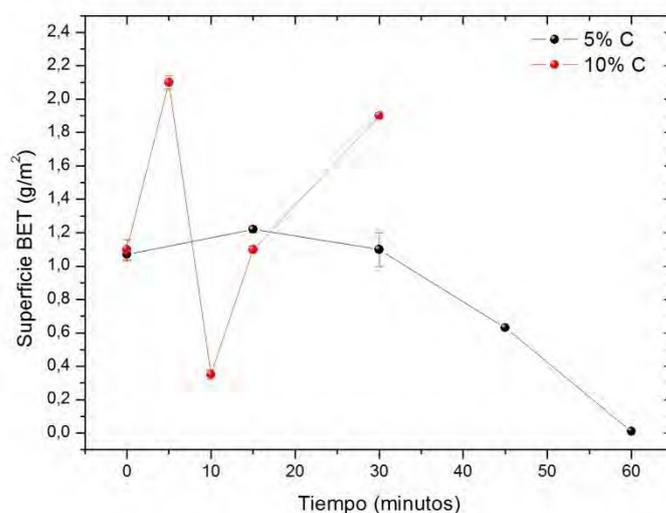
Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.2, pudiéndose ver que en el caso de las muestras obtenidas con un 5% C, el área BET decrece con el tiempo de irradiación por microondas. Este hecho permite comprender cómo a medida que avanza la reacción, los productos de reacción obtenidos saturan el área superficial del carbono.

Ahora bien, este hecho por sí solo no permite justificar las pobres intensidades de emisión de fluorescencia observadas en el apartado anterior. La explicación a este fenómeno tal vez radique en el propio procedimiento experimental utilizado. Es decir, la

saturación del área superficial del carbono activado, acompañado de la dificultad de renovación de reactivos en esta región interfacial, puede forzar a que la reacción química se detenga, estableciéndose fenómenos de desexcitación no radiativa por transferencia de energía ente el  $Gd_2O_3:Eu$  obtenido y los precursores.

Por su parte, en la misma figura 5.2 se puede ver que para la muestra con un alto contenido en carbono (10%) a bajos tiempo de irradiación (5 y 10 min.) presenta una elevada área BET, si bien alcanza un mínimo de  $0.30 \text{ g/m}^2$  tras 10 min. Pasado este tiempo, en las otras dos muestras estudiadas (15 y 30 min.), se puede apreciar que de nuevo el área superficial del carbono activado aumenta, alcanzando  $1.0 \text{ g/m}^2$  y  $1.9 \text{ g/m}^2$  respectivamente..

Poniendo de manifiesto este hecho que, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, efectivamente se producen dos fenómenos competitivos: la desorción de los productos de reacción de la superficie del carbono activado y la reacción química propiamente dicha.



**Fig.5.2:** Evolución del área superficial BET de las muestras estudiadas tras distintos tiempos de irradiación por microondas.

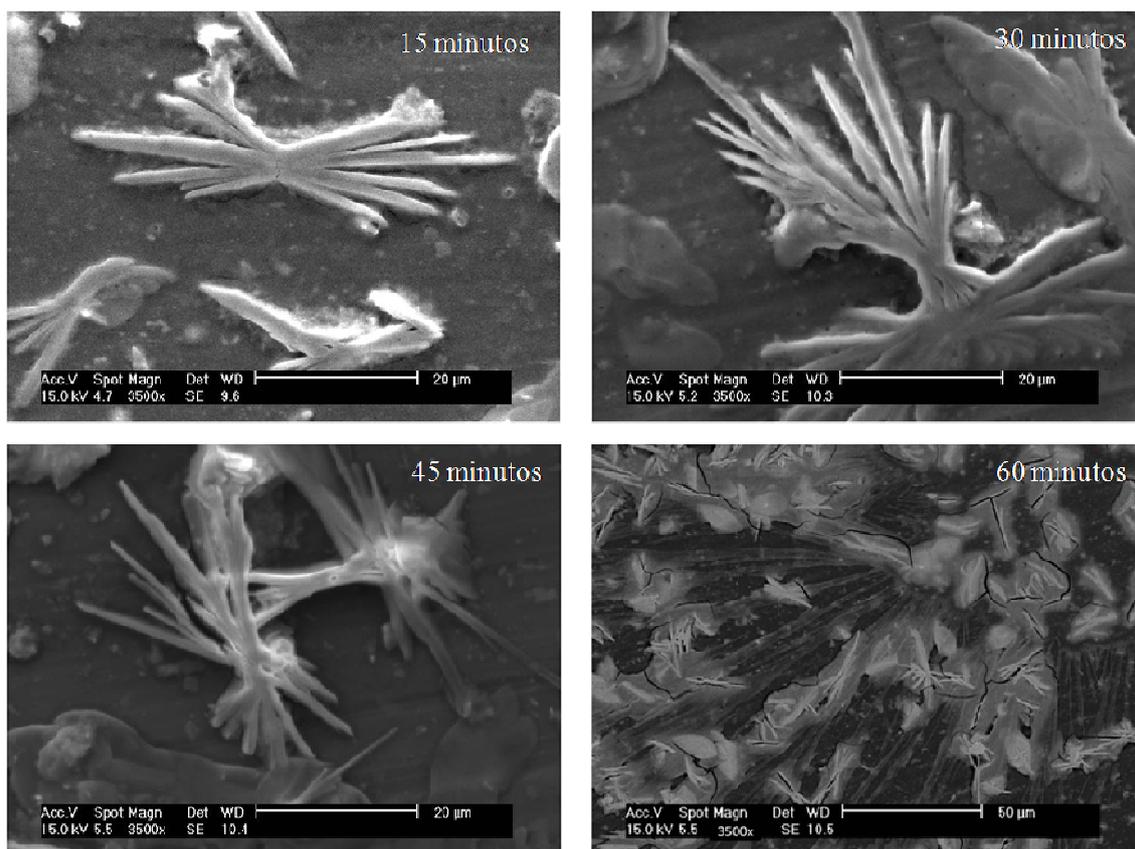
#### 5.1.1.2 Caracterización morfológica y composicional

En la figura 5.3 se muestran las imágenes tomadas por SEM (x3500) de las muestras obtenidas con un 5% C, pudiéndose apreciar que los productos de reacción obtenidos tras diferentes tiempos de irradiación (15, 30, 45 y 60 min.) presentan una morfología

## Capítulo 5. Síntesis de $Gd_2O_3:Eu$ (1%at) asistida por microondas

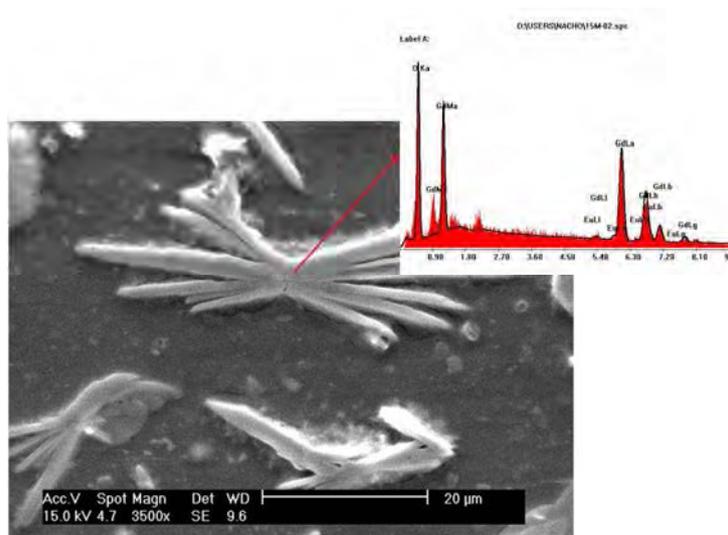
en forma de agujas radiales con un mismo origen similares a las descritas por Moura<sup>7</sup>.

Este hecho podría ser consecuencia de que la reacción comience en el punto en cual convergen como consecuencia de ser un punto de unión entre reactivos y el carbono activado; y el crecimiento acicular observado se corresponda con el enfriamiento de los productos de reacción, en cuyo caso, la punta de cada aguja se correspondería con el punto más frío del gradiente térmico establecido.



**Fig.5.3:** Imágenes SEM correspondientes a las muestras 5%C tras distintos tiempos de irradiación por microondas.

Por otro lado, en la figura 5.4 se muestra el análisis EDS llevado a cabo sobre la muestra irradiada durante 15 min., la cual pone de manifiesto la presencia del óxido de gadolinio deseado. En la tabla XXXIV se recogen los valores de los análisis composicionales llevados a cabo sobre todas las muestras estudiadas.



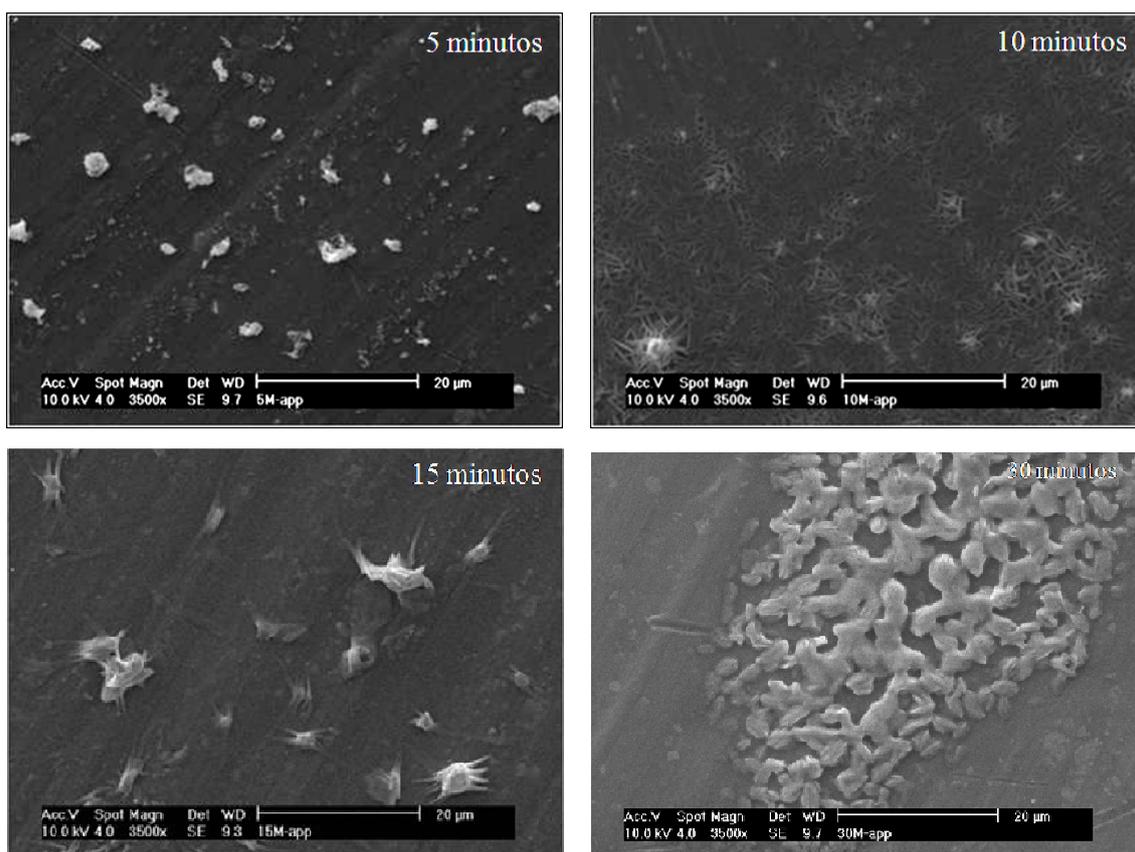
**Fig.5.4:** Análisis EDS correspondiente a la muestra 5%C irradiada durante 15 minutos.

En relación a los valores recogidos en la tabla XXXIV, se puede apreciar que indistintamente del tiempo de irradiación (15, 30, 45 y 60 min.), todas las muestras valores composicionales próximos entre sí tanto para el Gd ( $\approx 96\%$ ) como para el Eu ( $\approx 4\%$ ).

**Tabla XXXIV:** Análisis composicional de las muestras 5%C en función del tiempo de irradiación.

Muestra	Eu (%atómico)	Gd (%atómico)
<b>15 min</b>	3,7 $\pm$ 0,7	96,3 $\pm$ 0,5
<b>30 min</b>	4,0 $\pm$ 0,4	96,0 $\pm$ 0,4
<b>45 min</b>	4,6 $\pm$ 0,8	95,3 $\pm$ 0,4
<b>60 min</b>	4,6 $\pm$ 0,2	95,4 $\pm$ 0,2

Por su parte, en la figura 5.4 se muestran las micrografías de SEM (x3500) correspondientes a las muestras con un 10% C. Pudiéndose apreciar que tras cinco minutos de irradiación, las partículas resultantes presentan una morfología distinta, sin presencia de estructuras aciculares como ocurre en las muestras irradiadas tras 10 y 15 min. con el mismo contenido en carbono activado (10% C). Mientras que la muestra con 10%C irradiada durante 30 minutos parece estar constituida por fibras entrecruzadas.



**Fig.5.5:** Imágenes SEM correspondientes a las muestras 10%C tras distintos tiempos de irradiación por microondas.

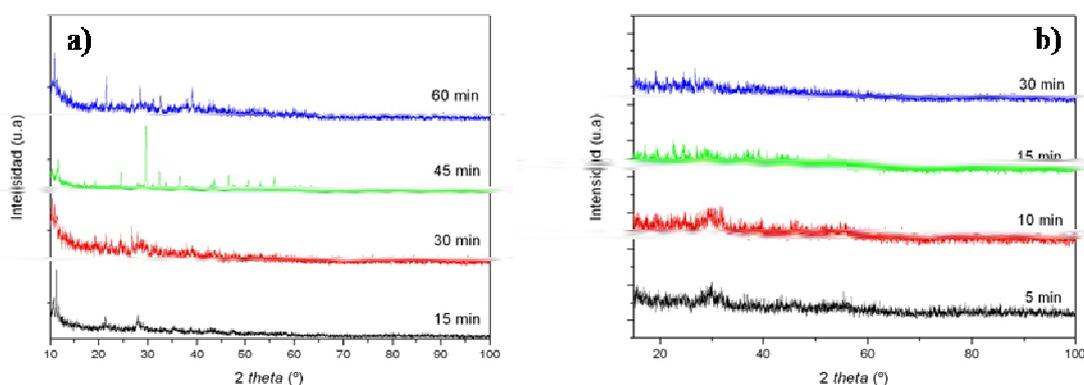
Los valores obtenidos de los análisis composicionales a las muestras con un 10%C irradiadas durante 5, 10, 15 y 30 minutos se muestran en la tabla en la tabla XXXV viéndose que los contenidos en Eu e Y son similares a los obtenidos para las muestras 5%C (Tabla XXXIV) independientemente de los tiempos de irradiación.

**Tabla XXXV:** Análisis composicional de las muestras 10%C en función del tiempo de irradiación.

Muestra	Eu (%atómico)	Gd (%atómico)
<b>5 min</b>	6,0±0,9	94,0±0,7
<b>10 min</b>	6,0±0,7	94,0±0,6
<b>15 min</b>	4,4±1,5	95,6±1,5
<b>30 min</b>	5,6±0,8	94,4±0,6

**5.1.1.3 Caracterización estructural**

En la figura 5.6 se muestran los patrones de difracción obtenidos tanto para las muestras 5%C (fig.5.6 a) como para las 10%C (fig.5.6 b). Pudiéndose apreciar que para las muestras con un 5%C (fig.5.6 a) salvo en la muestra irradiada durante 45 minutos con un 5%C, se obtienen productos amorfos, sin que haya evidencia de la formación de la fase  $Gd_2O_3:Eu$ . Si bien, en el caso de la muestra irradiada durante 60 minutos, aparecen unos máximos de difracción que podrían ser debidos a la fase cúbica Ia-3 del  $Gd_2O_3:Eu$  (JCPDS 43-1014).



**Fig.5.6:** Difractogramas obtenidos para las muestras 5%C (a) y 10%C (b) en función de los tiempos de irradiación.

Por otro lado, la única fase cristalina identificable presente en las muestras estudiadas se pudo identificar como el  $GdONO_3$  (JCPDS 27-1147) de simetría tetragonal (G: E P4/mmm), llevándose a cabo el correspondiente refinamiento Rietveld a partir del difractograma obtenido, cuyos resultados se muestran en la tabla XXXVI.

Sin embargo es imposible identificar las fases  $Gd_2O_3:Eu$  cúbica (Ia-3) y monoclinica (C2/m) detectadas por medidas de emisión de fluorescencia en estado estacionario. La razón de este hecho puede ser que ambas fases se encuentren por debajo de los límites de detección del difractómetro empleado.

**Tabla XXXVI:** Parámetros estructurales obtenidos para la fase  $GdONO_3$  por Fullprof.

TDC (nm)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$40 \pm 4$	$3,926$	$3,926$	$9,512$
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	$R_p$	$R_{wp}$	$R_f$
90	19,2	29,5	4,07
	$R_b$	$\chi^2$	
	4,89	1,75	

A la vista de los resultados obtenidos, cabe pensar que los perfiles de difracción observados, independientemente de los tiempos de irradiación y el contenido en carbono, sean debidos a la presencia del carbono activado añadido, siendo por ello necesario la introducción de una etapa de tratamientos térmicos posteriores.

### 5.1.1.3 Eliminación térmica del carbono activado.

La eliminación del carbono activado añadido se llevó a cabo mediante análisis termogravimétricos, para de esta manera poder considerar la eficiencia de las reacciones estudiadas en función del contenido en carbono y de los tiempos de irradiación de los precursores (5%C, 15, 30, 45 y 60 min. y 10%C 5, 10, 15 y 30 min.).

Como puede apreciarse tanto en la figura 5.7 a (5% C) como en la 5.7 b (10% C), en ningún caso se ha logrado completar la reacción de obtención de los  $Gd_2O_3:Eu$  deseados con un rendimiento próximo al 100%.

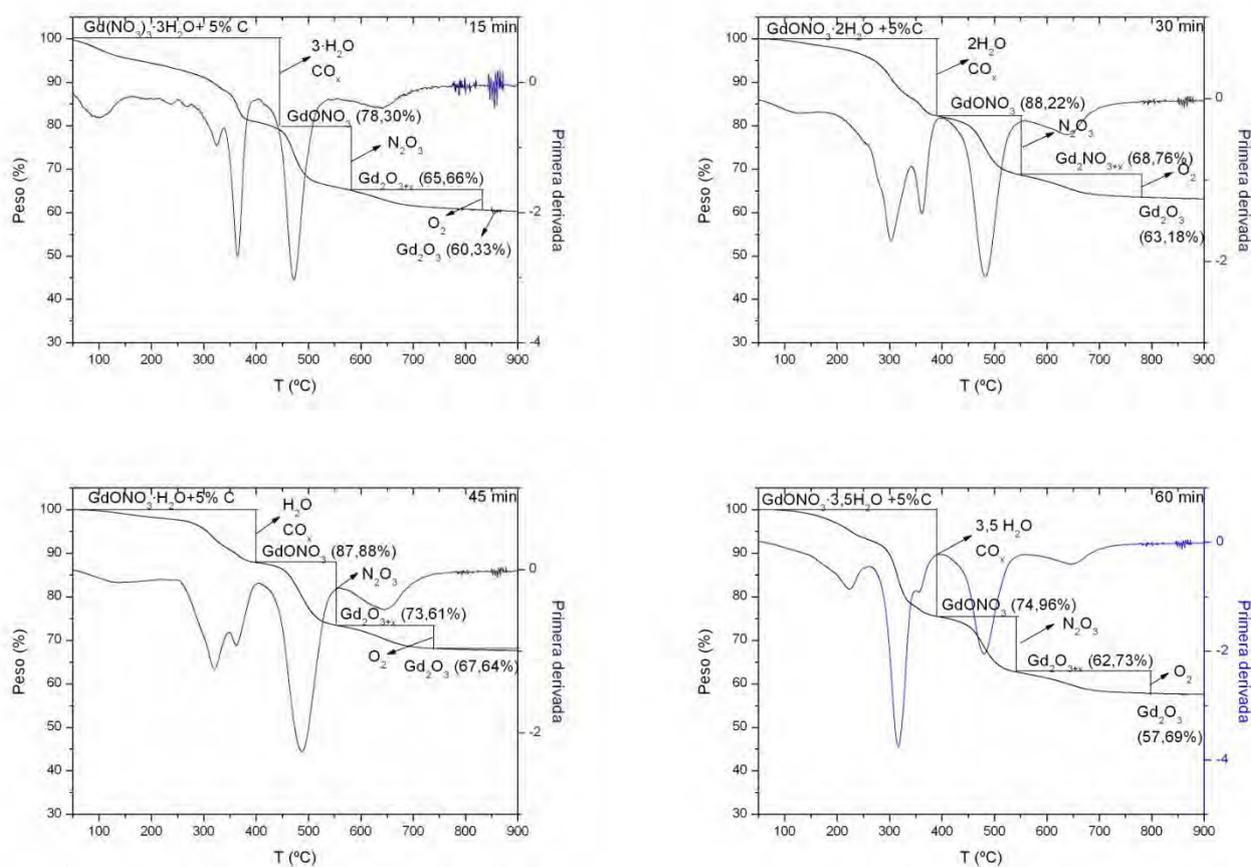
Esto pone de manifiesto que las síntesis efectuadas no consiguen aportar el suficiente poder calorífico como para descomponer en su totalidad los reactivos empleados, siendo necesaria una segunda etapa de calcinación tanto para conducir a los fases cristalinas deseadas como para poder eliminar el resto de carbono activado.

Por otro lado, cabe destacar el comportamiento observado en todos los casos estudiados independientemente del contenido en carbono y los tiempos de irradiación. En primer lugar, en el rango de 50 a 270°C se aprecia la pérdida de masa asociada a la eliminación del agua presente en las muestras, si bien en este caso la pérdida de masa depende de los tiempos de irradiación. La segunda etapa de descomposición de las muestras estudiadas tiene lugar en torno a los 325°C debida a la eliminación del carbono activado. Completándose la descomposición de las muestras app con una última etapa,

comprendida entre 400y 700°C, que se corresponde con la descomposición de los nitratos precursores.

En relación a esta última etapa, llama la atención que en todos los casos estudiados el último estadio de la descomposición pasa por la eliminación del  $GdONO_3$  estudiado por difracción de rayos X (Tabla XXVI, página 176).

Este último hecho parece indicar que, si bien la reacción deseada no se completa en ninguno de los casos estudiados, la irradiación durante 45 min con un 5% C conduce a una mayor eficiencia de la ruta de síntesis llevada a cabo.



**Fig.5.7 a:** Termogramas resultantes de la descomposición térmica en corriente de aire de las muestras app sintetizadas con un 5%

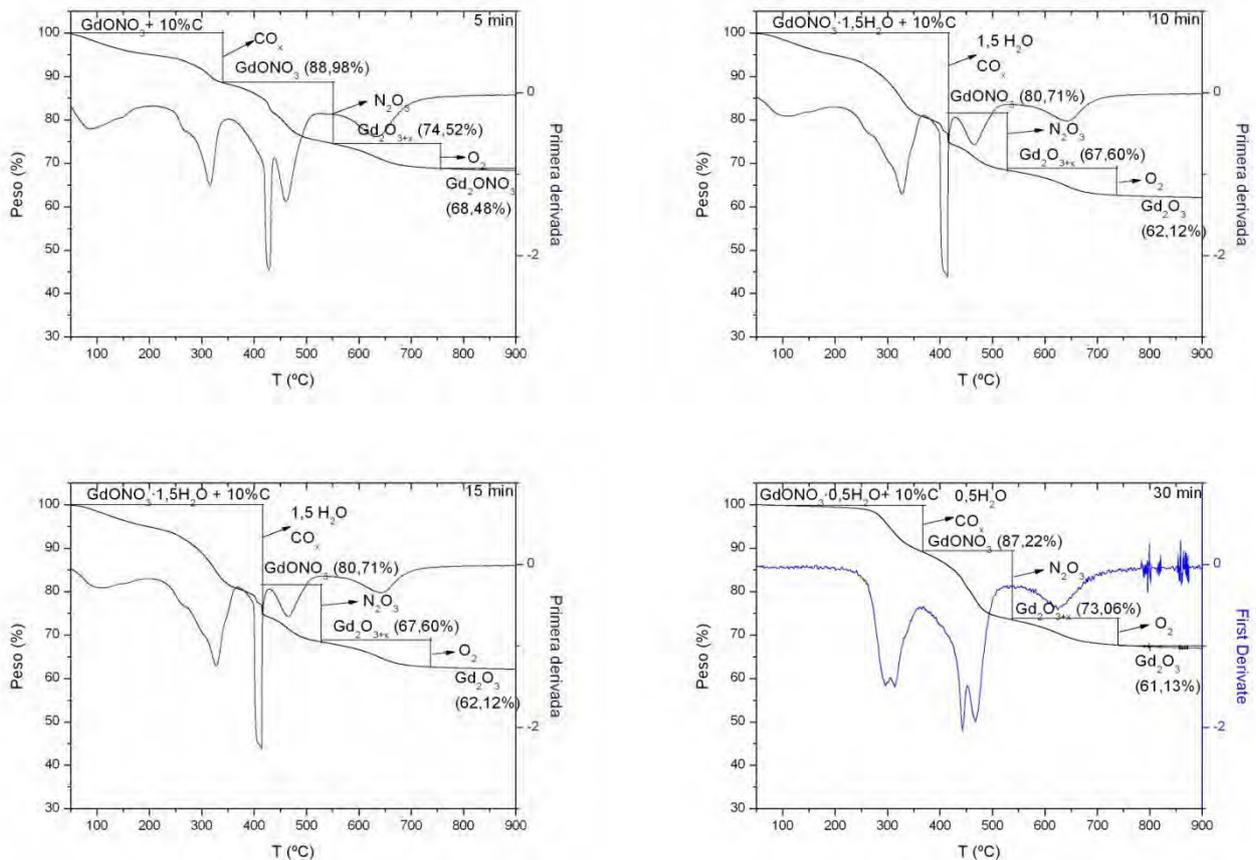
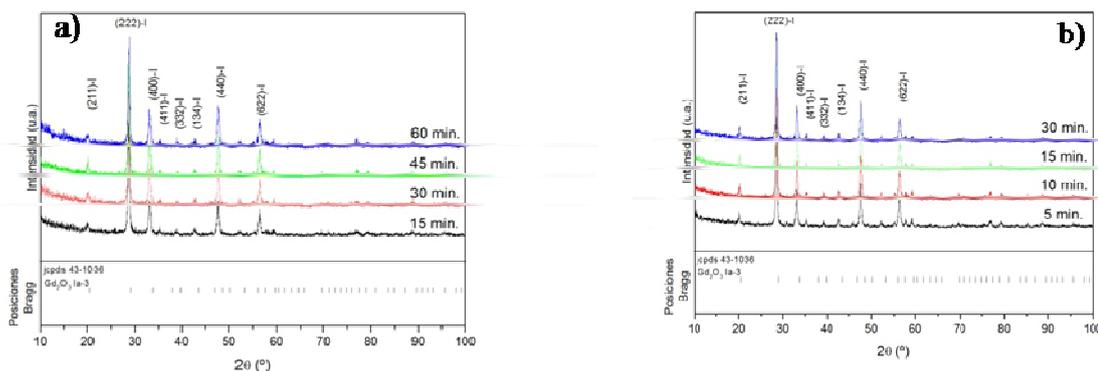


Fig.5.7 b: Termogramas resultantes de la descomposición térmica en corriente de aire de las muestras app sintetizadas un 10%C

## 5.1.2 Muestras tratadas térmicamente

### 5.1.2.1 Caracterización estructural

En la figura 5.8 se muestran los patrones de difracción resultantes tras la descomposición térmica de las muestras app descrita en el apartado 5.1.1.3 con un 5%C (fig.5.8 a) y un 10%C (fig.5.8 b), pudiéndose comprobar que en ambos casos se obtiene única fase cristalina del  $Gd_2O_3$  de grupo espacial  $Ia-3^{1,2}$ . Desde el punto de vista cristalográfico, la celda unidad puede describirse como tipo  $Mn_2O_3$ , conteniendo en su interior 16  $Gd^{3+}$  los cuales son parcialmente sustituidos por  $Eu^{3+}$  debido a la similitud de radios iónicos entre ambos elementos ( $Eu^{3+}$  0,95 Å,  $Y^{3+}$  0,94 Å), presentando un parámetro reticular teórico de 10,81 Å<sup>8</sup>.



**Fig.5.8:** Difractogramas resultantes tras la descomposición de las muestras app con un 5% C (a) y 10% C (b).

Por otro lado, los refinamientos Rietveld correspondientes a los difractogramas obtenidos (*Tabla XXXVII*) ponen de manifiesto una alta homogeneidad en los parámetros reticulares obtenidos, los cuales se encuentran entre 10,82 y 10,83 Å.

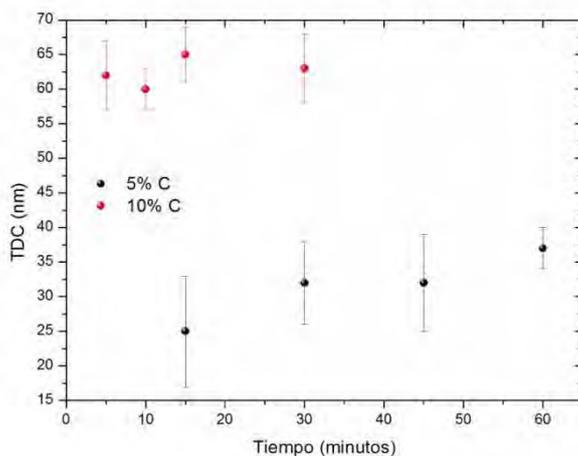
El hecho de que los parámetros reticulares sean superiores al valor de la ficha JCPDS 43-1014 (10,81 Å) lo cual pone de manifiesto la sustitución parcial del  $Gd^{3+}$  en la estructura del óxido por parte del  $Eu^{3+9}$ .

**Tabla XXXVII:** Parámetros reticulares obtenidos por refinamiento Rietveld de los difractogramas correspondientes a las muestras app calcinadas.

		$R_p$	$R_{wp}$	$R_f$	$R_b$	$\chi^2$	a (Å)	TDC (nm)
<b>5% C</b>	15 m	25,0	22,0	8,23	10,15	1,18	10,826	25±8
	30 m	19,4	25,4	9,36	9,05	1,24	10,825	32±6
	45 m	26,9	28,6	12,50	15,15	1,32	10,826	32±7
	60 m	19,5	27,6	8,63	11,43	1,23	10,824	37±3
<b>10% C</b>	5 m	15,8	21,7	13,30	17,26	1,30	10,834	62±5
	10 m	14,7	20,2	7,41	8,53	1,33	10,825	60±3
	15 m	16,9	23,2	11,50	12,53	1,30	10,822	65±4
	30 m	16,8	20,7	9,53	13,34	1,23	10,824	63±5

## Capítulo 5. Síntesis de $Gd_2O_3:Eu$ (1%at) asistida por microondas

Por otro lado, en la figura 5.9 se muestra cómo evoluciona el TDC de la fase  $Gd_2O_3:Eu$  obtenida tras la calcinación de las app con un 5% y un 10% C. Pudiéndose comprobar que las muestras descompuestas que presentaban un mayor contenido de carbono (10% C) presentan un TDC medio de 60-65 nm. Mientras que aquellas que contaban únicamente con un 5% C presentan menor cristalinidad, con unos TDCS comprendidos entre 25 y 35 nm.



**Fig.5.9:** TDC correspondiente a los productos de la descomposición térmica de las muestras app.

De acuerdo con el comportamiento observado en las muestras con un 10%C (Fig.5.9) en relación al TDC, cabría pensar que el contenido en  $Gd_2O_3:Eu$ , aún cuando no se complete la reacción, es mayor y esta fase obtenida sirve de punto de anclaje para la nucleación y crecimiento de nuevos  $Gd_2O_3:Eu$  durante el proceso de descomposición térmica.

### 5.1.2.2 Propiedades fotoluminiscentes

En la figura 5.10 se muestran los espectros de emisión de fluorescencia correspondientes a las muestras app calcinadas hasta 900°C. Pudiéndose apreciar que ha desaparecido el pico centrado en 620 nm debido a la fase monoclinica del  $Gd_2O_3:Eu$ . Apareciendo únicamente las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  características del  $Eu^{3+}$  en un entorno cúbico ocupando una posición cristalográfica  $C_2$ <sup>1,2</sup>.

La transición de mayor intensidad es la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , centrada en 612 nm, siendo debida a interacciones de dipolo eléctrico, mientras que el resto de transiciones

apreciadas  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  son consecuencia de interacciones de carácter electromagnético<sup>10,11,12</sup>.

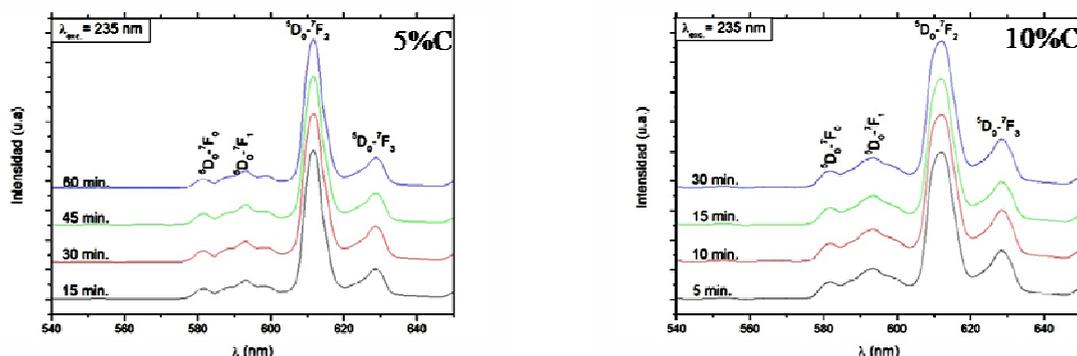


Fig.5.10: Espectros de emisión de fluorescencia en estado estacionario correspondientes a los productos de la descomposición térmica de las muestras app.

Por otro lado, en la figura 5.11 se muestra la relación existente entre el TDC y el ratio entre las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ . Pudiéndose comprobar cómo a medida que aumenta la cristalinidad de las muestras disminuye la relación entre intensidades de emisión; algo por otro lado esperable, dado que al aumentar el tamaño promedio de los cristales presentes en la muestra, aumenta la probabilidad de desactivaciones no radiativas mediante mecanismos de migraciones de energía  $Eu^{3+} \rightarrow O^{2-13}$ .

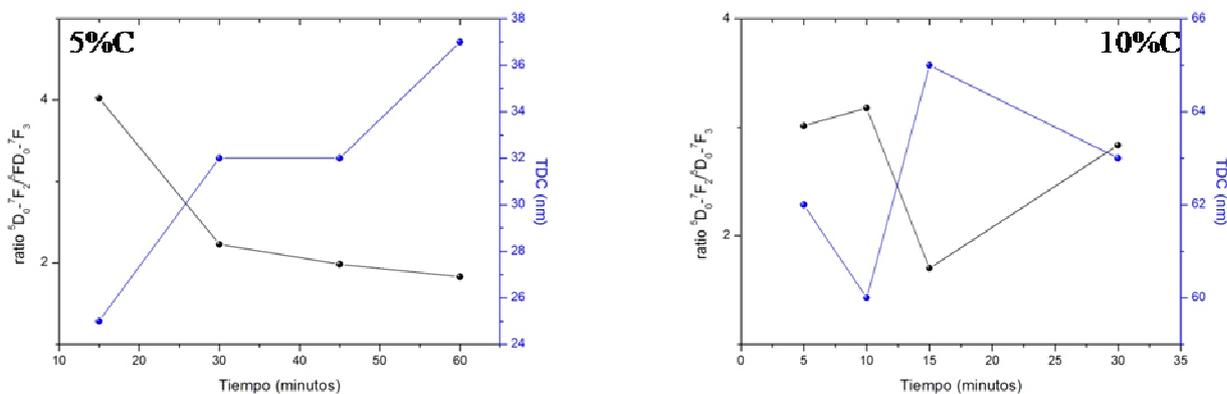
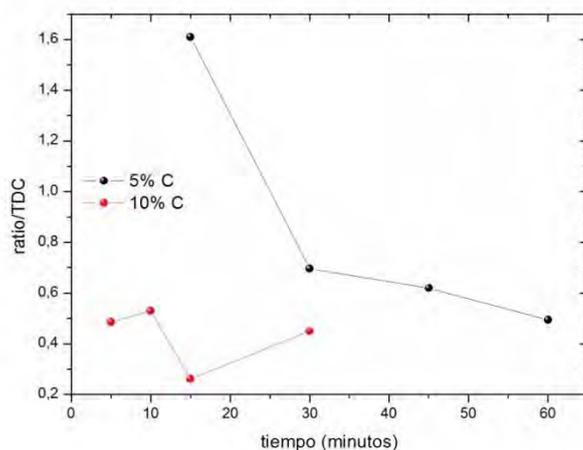


Fig.5.11: Relación entre el ratio entre intensidades de emisión correspondientes a las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  frente al TDC en las muestras app descompuestas por tratamiento térmico.

## Capítulo 5. Síntesis de $Gd_2O_3:Eu$ (1%at) asistida por microondas

Por último, para poder comparar los resultados entre ambos procedimientos de síntesis, se dividió el ratio entre intensidades entre el TDC, para de esta manera poder estudiar la respuesta fluorescente del  $Eu^{3+}$  con independencia de la cristalinidad de las muestras. Observándose (figura 5.12) que las mejores propiedades ópticas de las muestras descompuestas térmicamente, se corresponden con la muestra resultante de la calcinación de la app con un 5%C irradiada durante 15 min. por microondas.



**Fig.5.12:** Relación entre el ratio entre intensidades de emisión correspondientes a las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  y el TDC en las muestras app descompuestas por tratamiento térmico.

### 5.1.2.3 Caracterización morfológica y composicional

En la figura 5.13 se muestran las imágenes obtenidas por SEM tras la descomposición térmica de las muestras app con un 5% y un 10%C. Pudiéndose apreciar que las muestras tratadas térmicamente han perdido el carácter acicular que presentaban las muestras app..

En el caso de las obtenidas por descomposición térmica con 5%C la morfología observada parece debida al apilamiento de láminas; mientras que en el otro caso estudiado (10%C), a bajos tiempos de irradiación resulta más *suavizada*, si bien este comportamiento desaparece a medida que aumentan los tiempos de exposición a las microondas.

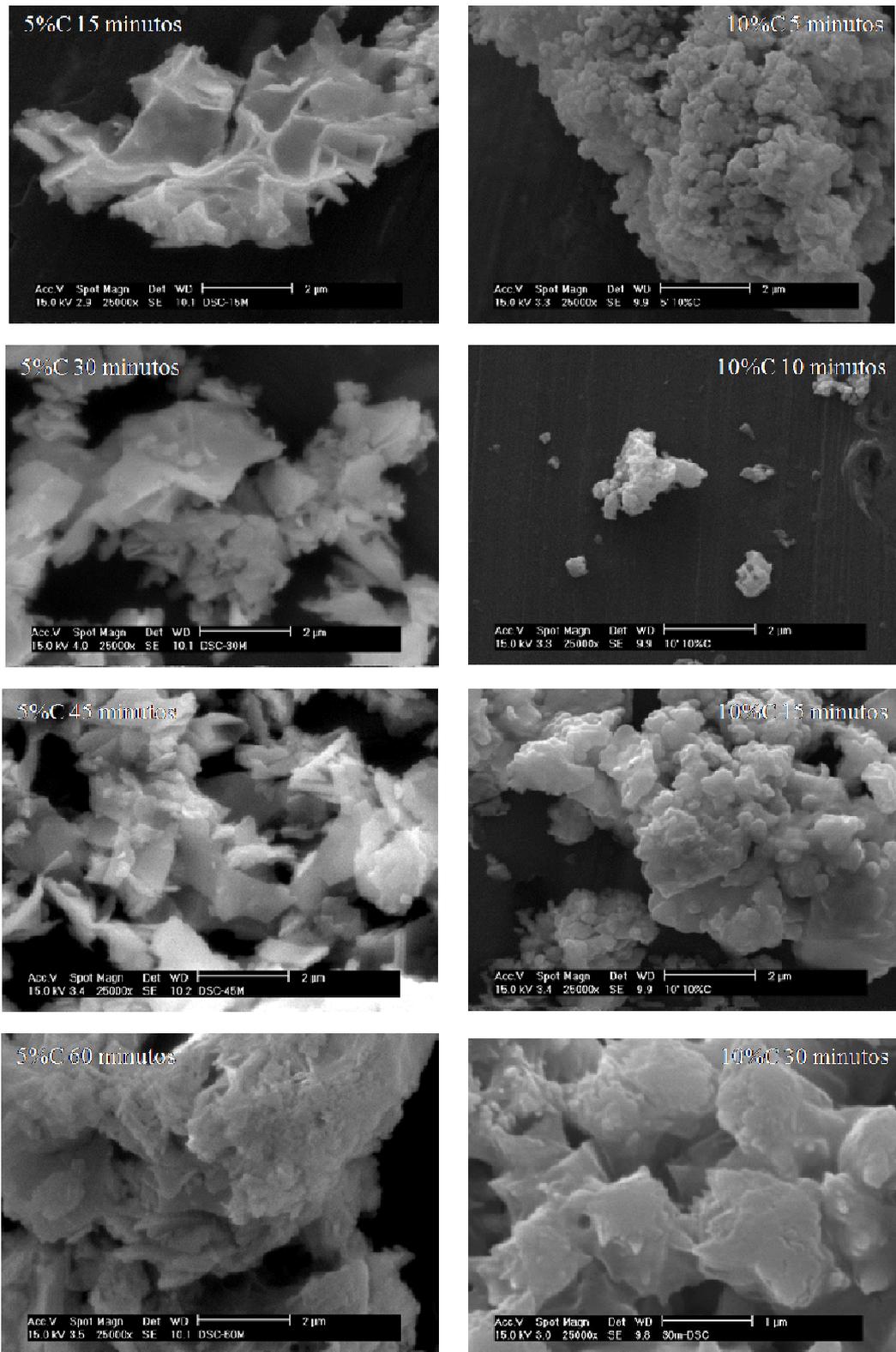


Fig.5.13: Imágenes SEM (x25000) correspondientes a las muestras app descompuestas térmicamente.

## Capítulo 5. Síntesis de $Gd_2O_3:Eu$ (1%at) asistida por microondas

Por último, se llevaron a cabo análisis composicionales mediante sonda EDS (*Tabla XXXVIII*). Pudiéndose apreciar que las muestras con un mismo contenido en carbono presentan porcentajes en Gd y Eu similares entre sí. Mientras que en función de la cantidad de carbono activado añadida los valores resultan diferentes. Siendo mayores los contenidos en Eu para las muestras con un 10%C, lo cual podría ser debido a fenómenos de segregación durante la etapa de enfriamiento de los productos de reacción

14,15

**Tabla XXXVIII:** Análisis composicional de las muestras app descompuestas térmicamente.

<b>5% C</b>		
<b><i>Tiempo (min.)</i></b>	<b><i>Gd</i></b> <b><i>(% atómico)</i></b>	<b><i>%Eu</i></b> <b><i>(% atómico)</i></b>
15	95,7±0,6	4,3±0,8
30	96,0±0,4	4,0±0,5
45	94,7±0,8	5,3±0,3
60	94,9±0,6	5,1±0,6
<b>10% C</b>		
5	96,4±0,5	3,6±0,8
10	95,9±0,2	4,1±0,2
15	95,8±0,6	4,2±0,5
30	95,1±0,3	4,9±0,2

## 5.2 REFERENCIAS

- 1 Rabanal M.E., Moral C., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O.; “ $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  phosphor particles processed through aerosol route”. Journal of the European Ceramic Society **25** (2005) 2023-2037.
- 2 Barroso I., Mena I., Gómez L. S., Milosevic O., Rabanal M. E.; “Evaluación de las propiedades luminiscentes y detección de  $Eu^{2+}$  en partículas nanoestructuradas del sistema  $Gd_{2-x}Eu_xO_3$  ( $x=0,05$   $0,10$  y  $0,30$ )”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio **51** (2012) 255-260.
- 3 Wang Y., Milosevic O., Gómez L., Rabanal M. E., Torralba J. M., Yang B., Townsend P. D.; “Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide” Journal of Physics-Condensed Matter **18** (2006) 9257-9272.
- 4 Rabanal M. E., Gómez L. S., Khalifa A., Torralba J. M., Mancic L., Milosevic O.; “Structural properties of europium-doped-gadolinia synthesized through aerosol” Journal of European Ceramic Society **27** (2007) 4325-4328.
- 5 Prado-Gonjal J., Arévalo-López A. M., Morán E.; “Microwave-assisted synthesis: A fast and efficient route to produce  $LaMO_3$  ( $M=Al, Cr, Mn, Fe, Co$ ) perovskite materials” Materials Research Bulletin **46** (2011) 222–230.
- 6 Prado-Gonjal J., Villafuerte-Castrejón M. E, Fuentes L., Morán E.; “Microwave–hydrothermal synthesis of the multiferroic  $BiFeO_3$ ” Materials Research Bulletin **44** (2009) 1734-1737.
- 7 de Moura A. P., Oliveira L. H., Nogueira I. C., Pereira P. F. S., Li M. S, Longo E., Varela J. A., Rosa I. L. V.; “Synthesis, Structural and Photophysical Properties of  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  Nanostructures Prepared by a Microwave Sintering Process” Advances in Chemical Engineering and Science **4** (2014) 374-38
- 8 Gómez Villalba L.S.; “Síntesis y caracterización de óxidos nanoestructurados de gadolinio e ytrio dopados con europio obtenidos mediante el método de Spray Pyrolysis” Tesis Doctoral, Universidad Carlos III (2008), Madrid.
- 9 Gomez-Villalba L.S., Sourty E., Freitag B., Milosevic O., Rabanal M.E.; “TEM-STEM study of europium doped gadolinium oxide nanoparticles synthesized by spray pyrolysis” Advanced Powders Technology **24** (2013) 864-870.

10 Bazzi R., Flores M.A., Louis C., Lebbou K., Zhang W., Dujardin C., Roux S., Mercier B., Ledoux G., Bernstein E., P. Perriat, Tillement O.; “*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** (2004) 191-197.

11 Bae Y., Lee K., Byeon S.; “*Synthesis and  $Eu^{3+}$  concentration-dependent photoluminescence of  $Gd_{2-x}Eu_xO_3$  nanowires*” Journal of Luminescence **129** (2009) 81-85.

12 Morales Ramírez A. de J., García Murillo A., de Carrillo Romo F., García Hernández M., Jaramillo Viguera D., Chaderyon, D. Boyer G.; “*Properties of  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  nanopowders obtained by sol-gel process*” Materials Research Bulletin **45** (2010) 40-45.

13 Meza O., Villabona-Leal E.G., Diaz-Torres L. A., Desirena H., Rodríguez-López J. L., Pérez E.; “*Luminescence concentration quenching mechanism in  $Gd_2O_3:Eu$* ” Journal of Physical Chemistry A **18** (2014) 1390-1396.

14 Yen W. C.; Lin H. C., Huang J. S., Huang Y. J., Chueh Y. L.;” *Ultra-Fast Synthesis of Graphene and Highly Oriented Graphite by Rapid Microwave Heating Process*” Science of Advanced Materials **6** (2014) 1-8.

15 García S., Zhang L., Piburn G.W., Henkelman G., Humphrey S. M.;”*Microwave Synthesis of Classically Immiscible Rhodium-Silver and Rhodium-Gold Alloy Nanoparticles: Highly Active Hydrogenation Catalysts*” ACS NANO **8** (2014) 11512-11521.

# Capítulo 6

## Discusión de resultados

*“La ciencia no es más que sentido común amaestrado y organizado”*

T. Huxley



## **6.1 SISTEMA HÍBRIDO Ag@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (9% atómico)**

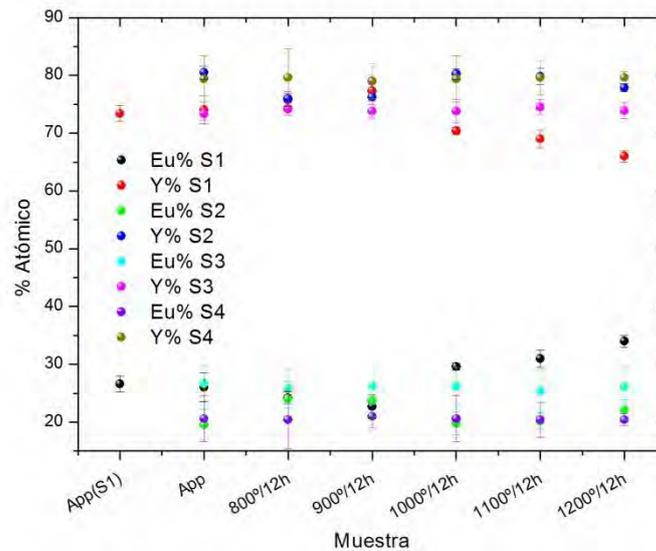
Una vez que se han comentado los resultados experimentales obtenidos en cada una de las síntesis llevadas a cabo en el sistema híbrido Ag@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, en este último apartado se va a proceder a comparar los principales parámetros morfológicos, estructurales y de fluorescencia entre sí, para de esta manera tratar de comprender de manera global cómo la concentración del AgNO<sub>3</sub> usada como precursor influye en las propiedades generales de las muestras estudiadas, así como también encontrar cuál de ellas conduce a las mejores propiedades estructurales y funcionales.

### **6.1.1 Caracterización morfológica y composicional**

En la figura 6.1 se muestran los resultados obtenidos a través de los análisis composicionales de las muestras estudiadas por análisis EDS. Como puede apreciarse en la imagen anterior, en las muestras S2, S3 y S4 la composición es altamente homogénea en todo el intervalo de temperaturas estudiado y próxima a los valores nominales (77,5% at Y y 22,5% at Eu). Por su parte, en la muestra S1 se aprecia un leve enriquecimiento en europio para temperaturas superiores a 900C/12 h.

La explicación a este enriquecimiento en Eu por parte de la muestra S1 a tratamientos superiores a 900°C/12 horas (1000, 1100 y 1200°C/12 horas) tal vez resida en la ruta de síntesis efectuada. La cual consistió en dos etapas a distintas temperaturas (700 para la obtención de las partículas Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu app y a 800°C para obtener Ag@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu) mientras que en el resto de síntesis llevadas a cabo (S2, S3 y S4) se trabajó con una mezcla de los todos los nitratos precursores (Eu, Y y Ag) trabajando en una sola etapa (750°C)

## Capítulo 6. *Discusión de resultados*



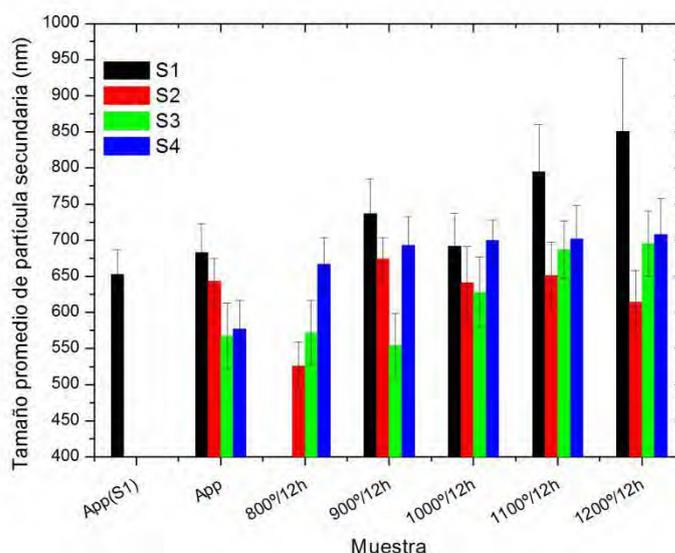
**Fig.6.1:** Análisis composicional de las muestras estudiadas en función de los tratamientos térmicos llevados a cabo en atmósfera inerte.

Por otro lado, atendiendo al tamaño promedio de partícula secundaria (*figura 6.2*) se puede apreciar que un alto contenido en Ag (muestra S2) conduce a menores tamaños promedio de partículas secundarias en todo el intervalo de temperaturas estudiado (desde app a 800-1200°C/12 h).

En relación a las muestras S3 y S4 cabe destacar que en estos casos, los tratamientos térmicos conducen a un incremento del tamaño promedio de partículas secundarias, siendo las correspondientes a la síntesis efectuada con menor contenido de plata (S4,  $5 \cdot 10^{-4}$  M) las que presentan un tamaño mayor (700-750 nm, frente a 690-720 nm para la muestra S3)

Este último hecho pone de manifiesto que la plata parece condicionar el tamaño de las partículas secundarias dado su carácter metálico, el cual inhibe los fenómenos de aglomeración y nucleación responsables del crecimiento de las secundarias.

Por último, en relación a la muestra S1, se puede apreciar que en todo el intervalo de temperaturas estudiado (app-1200°C/12 h), el tamaño promedio de partícula secundaria alcanza los mayores valores de las distintas rutas estudiadas (850 nm).



**Fig.6.2:** Comparativa del tamaño promedio de partícula secundaria en función de la ruta de síntesis ensayada y los tratamientos térmicos efectuados en atmósfera inerte.

### 6.1.2 Caracterización estructural

Se ha comprobado que en todos los casos estudiados la estructura cristalina mayoritaria la constituye la fase cúbica Ia-3 del  $Y_2O_3$ , la cual coexiste en todos los casos con el polimorfo monoclinico  $C_{2/m}$  en los tratamientos térmicos comprendidos entre 900°-1200°C/12 h. Con la excepción de la muestra S4, en la cual únicamente se detectan máximos de difracción debidos a la fase monoclinica en los tratamientos térmicos de mayor temperatura (1200°C/12 h).

Además de estas dos fases, en la síntesis S2 ( $5 \cdot 10^{-2}$  M) aparecieron fases cúbicas más, ambas de simetría Fm-3m, correspondientes a la fase metaestable de  $Y_2O_3$  (sin que se haya evidencia experimental en las otras muestras estudiadas de su presencia) y la otra a la plata metálica.

Cabe destacar que en ningún caso se ha detectado ningún óxido de europio ( $Eu_2O_3$  y  $EuO$ ), lo cual pone de manifiesto que, en base a estos resultados, en todos los casos estudiados el europio sustituye parcialmente al ytrio en la estructura anfitrión de  $Y_2O_3$ .

Por otro lado, mediante refinamiento tipo Rietveld con el programa Fullprof se pudo cuantificar la cantidad de cada fase presente en las muestras estudiadas. En la tabla XIX se muestran los valores calculados para cada muestra.

**Tabla XXXIX:** Fases presentes en las muestras estudiadas.

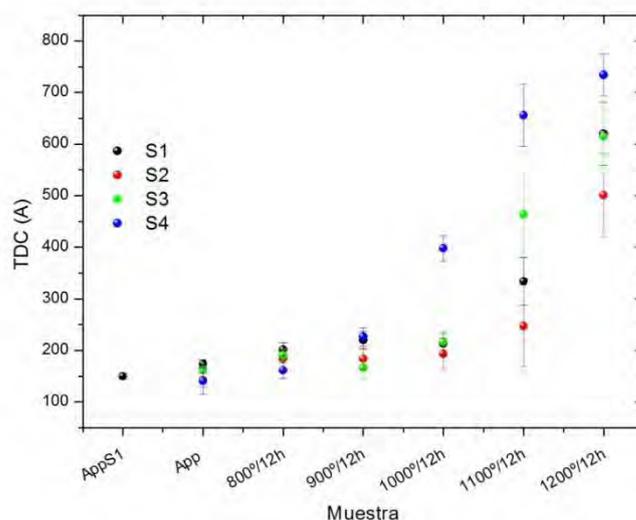
Muestra	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ag	
	<i>Ia-3</i>	<i>C<sub>2/m</sub></i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	
S1 (5·10 <sup>-4</sup> M)	<i>App</i>	100	--	--	--
	<i>App S1</i>	100	--	--	--
	<i>800°C/12h</i>	100	--	--	--
	<i>900°C/12h</i>	97,08	2,92	--	--
	<i>1000°C/12h</i>	95,50	4,50	--	--
	<i>1100°C/12h</i>	94,11	5,89	--	--
	<i>1200°C/12h</i>	92,20	7,80	--	--
S2 (5·10 <sup>-2</sup> M)	<i>App</i>	88,00	--	1,34	10,66
	<i>800°C/12h</i>	87,45	--	--	12,55
	<i>900°C/12h</i>	86,91	1,81	--	11,28
	<i>1000°C/12h</i>	87,72	2,82	--	9,46
	<i>1100°C/12h</i>	93,43	4,06	--	2,51
	<i>1200°C/12h</i>	95,35	4,65	--	--
S3 (5·10 <sup>-3</sup> M)	<i>App</i>	100	--	--	--
	<i>800°C/12h</i>	100	--	--	--
	<i>900°C/12h</i>	96,50	3,50	--	--
	<i>1000°C/12h</i>	95,51	3,49	--	--
	<i>1100°C/12h</i>	96,55	3,45	--	--
	<i>1200°C/12h</i>	96,94	3,06	--	--
S4 (5·10 <sup>-4</sup> M)	<i>App</i>	100	--	--	--
	<i>800°C/12h</i>	100	--	--	--
	<i>900°C/12h</i>	100	--	--	--
	<i>1000°C/12h</i>	100	--	--	--
	<i>1100°C/12h</i>	100	--	--	--
	<i>1200°C/12h</i>	98,10	1,90	--	--

De acuerdo con los valores recogidos en la tabla XXXIX cabe destacar que la muestra S2 es la única en la que se ha podido cuantificar por XRD la fase Fm-3m debida a la Ag.

Por otro lado los resultados obtenidos parecen indicar que un alto contenido en Ag favorece la aparición de una fase metaestable del  $Y_2O_3$  de simetría Fm-3m. Igualmente, se ha podido comprobar que a medida que aumenta la temperatura de los tratamientos térmicos el contenido de Ag presente en las muestras decrece. La explicación a este hecho reside en la fusión de la Ag durante los tratamientos térmicos y su deposición en el fondo del crisol.

En relación a las síntesis efectuadas en una sola etapa, esto es S2, S3 y S4, se ha podido comprobar experimentalmente que un bajo contenido en plata conduce a menores contenidos de fase monoclinica para tratamientos superiores a  $800^{\circ}C/12$  h. Teniendo en cuenta ahora que esta fase presenta también un carácter metaestable, lo discutido en el punto anterior puede ampliarse diciendo que un alto contenido en plata favorece la estabilización de fases metaestables (Fm-3m y  $C_{2/m}$  del  $Y_2O_3$ ). Habiéndose encontrado experimentalmente que de hecho, en la síntesis S4 ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) la fase monoclinica sólo se materializa para tratamientos térmicos de  $1200^{\circ}C/12$  hora, lo cual parece corroborar la influencia que la Ag ejerce en relación a la aparición de fases secundarias.

La influencia que presentan la presencia de plata en la cristalinidad de la fase mayoritaria Ia-3 se muestra en la figura 6.3, pudiéndose apreciar que cuanto menor sea el contenido en Ag las muestras presentarán un mayor tamaño promedio de cristal.



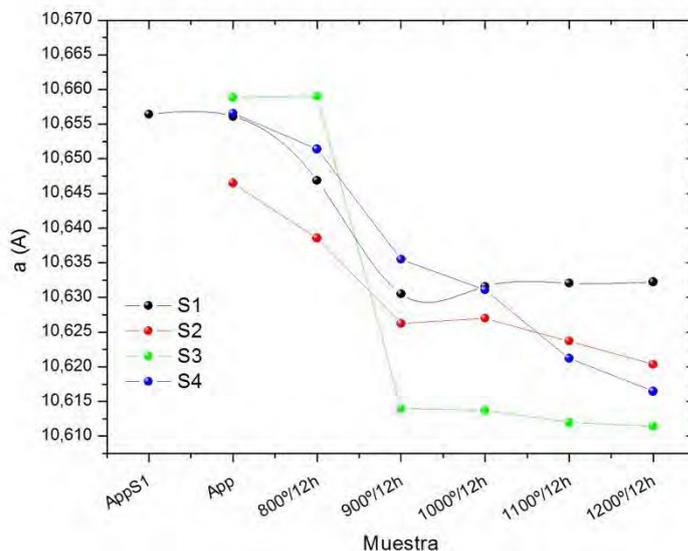
**Fig.6.2:** Evolución del tamaño de dominio cristalino (TDC) calculado en los ajustes Rietveld desarrollados con Fullprof en las muestras estudiadas en función de los tratamientos térmicos efectuados.

## Capítulo 6. *Discusión de resultados*

Por otro lado, al comparar el tamaño de dominio cristalino en las muestras estudiadas con el tamaño de las partículas primarias de  $Y_2O_3:Eu$  medido por HRTEM se pudo comprobar que ambas medidas representaban una misma magnitud, o lo que es lo mismo, las partículas secundarias del sistema  $Y_2O_3:Eu$  están constituidas por partículas primarias de carácter monocristalino.

Por último, mediante los ajustes Rietveld llevados a cabo con Fullprof se calcularon los parámetros reticulares de las fases presentes. Pudiéndose apreciar que para la fase mayoritaria (Ia-3) del  $Y_2O_3:Eu$  independientemente de la ruta sintética, a medida que aumenta la temperatura de los tratamientos térmicos el parámetro reticular decrece por eliminación de defectos estructurales.

En la figura 6.3 se muestra la evolución del parámetro  $a$  de la fase cúbica Ia-3 del  $Y_2O_3$  en función de la temperatura de los tratamientos térmicos para las distintas síntesis desarrolladas, viéndose que cuanto menor es el contenido de plata añadido, mayor resulta el parámetro reticular. Mostrando este hecho la influencia que ejerce la Ag sobre las propiedades estructurales del  $Y_2O_3:Eu$ .



**Fig.6.3:** Evolución del parámetro reticular de la fase Ia-3 del  $Y_2O_3$  para las síntesis estudiadas en función de la temperatura alcanzada en los tratamientos térmicos.

Finalmente, cabe destacar que en todas las muestras estudiadas, indistintamente de la temperatura alcanzada en los tratamientos térmicos, el dopado de la estructura cristalina del  $Y_2O_3$  por el  $Eu^{3+}$  se ha alcanzado con satisfacción, dado que en todos los casos estudiados el valor del parámetro  $a$  es superior al valor de la ficha JCPDS 43-1036

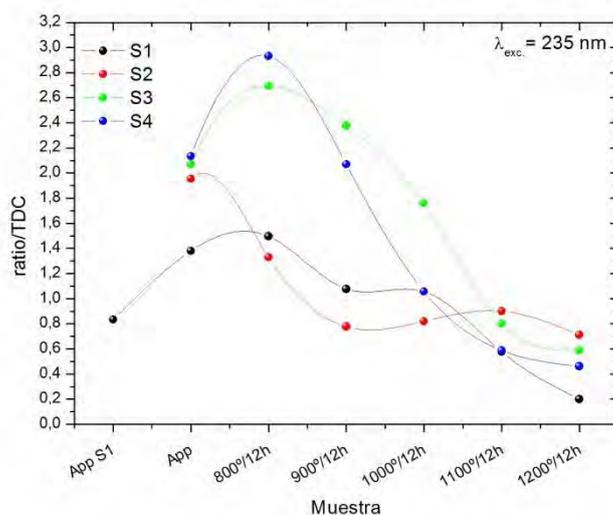
(10,604 Å).

### 6.1.3 Propiedades fotoluminiscentes

En todas las muestras estudiadas se ha comprobado que el  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa una posición C2 dentro de un entorno cúbico de la fase Ia-3 el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Lo cual reflejaba que la sustitución del  $\text{Y}^{3+}$  por parte del  $\text{Eu}^{3+}$  en la estructura cristalina resultaba eficiente. De igual forma no se ha encontrado evidencia alguna que indicara que los máximos de emisión apreciados se debieran al  $\text{Eu}^{3+}$  ocupando otras posiciones cristalográficas en estructuras cristalinas que no fueran la Ia-3 del  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

En la figura 6.4 se muestra la evolución del ratio entre las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  y  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  dividido entre el TDC. Pudiendo apreciarse que las mejores propiedades ópticas se obtienen para la muestra S4 tratada a 800°C/12 horas.

Igualmente, de acuerdo con la figura 6.4, se puede afirmar que un alto contenido en Ag conduce a peores propiedades ópticas. Cabría pensar que este comportamiento pudiera ser consecuencia de interacciones no radiativas entre la Ag y el estado excitado del cromóforo (transferencias de carga y/o energía) si bien ambas ideas deben ser descartadas por dado que si alguno de estos procedimientos de desactivación no radiativa tuviera lugar, el espectro de excitación de las muestras estudiadas habría dado cuenta de ello.



**Fig.6.4:** Evolución del ratio entre las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  y  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  dividido entre el TDC en función de la temperatura alcanzada en los tratamientos térmicos en las síntesis desarrolladas.

## Capítulo 6. Discusión de resultados

Un posible mecanismo que permita justificar los resultados experimentales observados sería que la Ag incrementa el rendimiento cuántico de la fluorescencia mediante la interacción con la radiación monocromática incidente a través de la generación de plasmones superficiales, los cuales generan modificaciones en la constante dieléctrica del medio (actúan a modo de dipolos eléctricos), lo cual a su vez ejerce un papel fundamental en la intensidad de emisión de la transición  $J=2$ .

Esta explicación permite ver por qué bajas concentraciones de plata conducen a mejores respuestas fluorescentes; y es que un elevado contenido en plata conduciría al establecimiento de cuadropolos eléctricos los cuales se autoextinguirían, impidiendo la modificación de las constantes dieléctricas del medio, primando en esta ocasión un fenómeno de dispersión por *scattering* los fotones incidentes.

## **6.2 SÍNTESIS DE $Gd_2O_3:Eu$ (1%at.) ASISTIDA POR MICROONDAS**

### **6.2.1 Muestras app**

Las muestras as-prepared presentan dos entornos cristalinos en el cual el europio sustituye al gadolinio en una fase cúbica de simetría Ia-3 (610 nm) y otra monoclinica de simetría  $C_{2/m}$  (620nm) del  $Gd_2O_3:Eu$ , independientemente del contenido en carbono que presente. Si bien, estas estructuras cristalinas no han podido ser detectadas mediante XRD, lo cual puede ser debido a que su concentración sea inferior al límite de detección del difractor empleado a su carácter nanométrico.

En relación a esto último, se ha podido comprobar que en igualdad de tiempos de irradiación, un mayor contenido en carbono conduce a peores propiedades ópticas, lo cual ha sido interpretado como consecuencia de un fenómeno competitivo entre el avance de la reacción y la desorción de los productos de la misma en la interfase carbón activado-productos de reacción. Habiéndose podido comprobar mediante medidas de área superficial cómo tras 10 min. de irradiación, para la muestra que contenía un 10% C en peso, esta magnitud aumenta considerablemente, algo que parece indicar que las pobres señales de emisión de fluorescencia registradas para estas muestras se deben a lo dicho anteriormente.

Las medidas de difracción de rayos X de las muestras app han demostrado que todos los productos de síntesis obtenidos presentan un comportamiento amorfo, si bien, en la muestra irradiada durante 45 min con un 5% C se aprecian los máximos de difracción característicos del  $GdONO_3$ , el cual aparece también como uno de los últimos productos de la descomposición del nitrato de gadolinio en las medidas de DSC-TGA efectuadas.

Por su parte, las imágenes de microscopía electrónica de barrido, han puesto de manifiesto que las muestras estudiadas presentan una morfología en forma de agujas radiales con un mismo origen. Este hecho podría ser consecuencia de que la reacción comience en el punto en cual convergen, como consecuencia de ser un punto de unión entre reactivos y el carbono activado; y el crecimiento acicular observado se corresponda con el enfriamiento de los productos de reacción, en cuyo caso, la punta de

## Capítulo 6. Discusión de resultados

cada aguja se correspondería con el punto más frío del gradiente térmico establecido. Si bien, también se ha podido apreciar cómo al aumentar el contenido en carbono, estas agujas adquieren un comportamiento tridimensional, pudiéndose apreciar el entrelazamiento perpendicular entre numerosas de estas agujas.

### **6.2.1 Muestras tratadas térmicamente**

La descomposición térmica de las muestras app ha puesto de manifiesto que en ningún caso la reacción se ha completado al 100% en los tiempos de irradiación estudiados.

La caracterización por emisión de fluorescencia en estado estacionario ha revelado que en este caso el europio únicamente se encuentra en un entorno cristalino cúbico, de simetría Ia-3, sin que se haya podido detectar ninguna emisión debida a la fase monoclinica después de la calcinación de las muestras app.

Por su parte, la caracterización por difracción de rayos X ha puesto de manifiesto que únicamente existe una fase de simetría cúbica Ia-3 de  $Gd_2O_3:Eu$ , en la cual el europio ha sustituido parcialmente al gadolinio en la estructura cristalina, dado que los parámetros reticulares obtenidos por refinamiento tipo Rietveld son superiores a los valores teóricos. Igualmente, este refinamiento ha puesto de manifiesto que un mayor contenido en carbono conduce a muestras de mayor cristalinidad.

Teniendo en cuenta la relación existente entre las transiciones del europio y el tamaño de dominio cristalino, se ha podido comprobar que las mejores propiedades ópticas se obtienen en aquellos casos en los que el contenido en carbono es menor, esto es en las que presentan un 5% C, así como a medida que aumenta el tiempo de irradiación por microondas el ratio entre las señales de emisión de fluorescencia pierde intensidad.

Por último, los estudios efectuados por microscopía electrónica de emisión han revelado que las muestras descompuestas térmicamente han perdido el carácter acicular que presentaban las muestras app, presentando en su lugar una morfología irregular que en el caso de las que se sintetizaron con menor porcentaje de carbono (5% C) parece debida al apilamiento de láminas; mientras que en el otro caso estudiado (10%C), la morfología observada a bajos tiempos de irradiación resulta más *suavizada*, si bien este comportamiento desaparece a medida que aumentan los tiempos de exposición a las microondas, adquiriendo una morfología más afilada.

# Capítulo

# 7

## Conclusiones

*“El científico trata de satisfacer sus propias ansiedades humanas”*

A. G. Jordán



A lo largo de esta Tesis Doctoral se han sintetizado óxidos de tierras raras (ytrio y gadolinio) dopados con europio en distintos porcentajes atómicos (9 y 1%, respectivamente) para lo cual se han desarrollado dos líneas de trabajo distintas.

El óxido de ytrio dopado con un 9% atómico de europio fue sintetizado mediante la técnica de Spray Pirólisis, añadiéndose además al sistema partículas nanoestructuradas de plata con la finalidad de incrementar la respuesta fluorescente del europio. Mientras que en el caso del óxido de gadolinio dopado con un 1% atómico de europio, se ha llevado a cabo un procedimiento de síntesis asistida por microondas.

Las principales conclusiones a las que se ha llegado en base a los resultados experimentales obtenidos son las siguientes.

## **7.1 SISTEMA HÍBRIDO Ag@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:EU (9%at)**

De acuerdo con los objetivos descritos en el apartado 2.1 (*página 57*) se ha logrado sintetizar un sistema híbrido constituido por Ag@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (9% at.), con carácter nanoestructurado y propiedades funcionales mediante el método de Spray Pirólisis, partiendo de las disoluciones de los nitratos correspondientes a modo de precursores.

Se han llevado a cabo distintas síntesis con diferentes concentraciones de AgNO<sub>3</sub> ( $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  M) así como también dos rutas de síntesis distintas, operando en ambos casos en atmósfera de argón para evitar la oxidación de la Ag. Una en dos etapas, operando a dos temperaturas diferentes: 700°C para la obtención del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (9% at.), seguida de una posterior a 800°C para la descomposición del AgNO<sub>3</sub> en las correspondientes nanopartículas. Por su parte, la segunda ruta de síntesis contó con una sola etapa, mezclando los precursores en una misma disolución y siendo la temperatura del horno en este caso de 750°C.

Las muestras obtenidas fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos (800°, 900°, 1000°, 1100° y 1200°C/12 h) en atmósfera de argón.

En base a los estudios realizados sobre las partículas app y las tratadas térmicamente, se puede concluir que:

- Las síntesis llevadas a cabo por el método de Spray Pirólisis han conducido a partículas de geometría esférica, no aglomeradas y de una composición homogénea. Los análisis morfológicos llevados a cabo han revelado un estrecho rango de tamaños.

## Capítulo 7. Conclusiones

- La plata condiciona el tamaño de las partículas secundarias dado su carácter metálico, el cual inhibe los fenómenos de cristalización y crecimiento tanto de las partículas primarias como de las secundarias.

- Los análisis de las estructuras cristalinas mediante Fullprof han puesto de manifiesto que un elevado contenido ( $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ) de Ag favorece la aparición de fases metaestables.

- Los parámetros reticulares, indistintamente del contenido en plata usado en la síntesis, presentan una misma tendencia a la contracción a medida que aumenta la temperatura de los tratamientos térmicos efectuados, siendo en todo caso superiores a los valores teóricos. Poniendo este hecho de manifiesto que el  $\text{Eu}^{3+}$  ha sustituido al  $\text{Y}^{3+}$  en la estructura cristalina.

- Los estudios llevados a cabo por TEM han corroborado lo observado tanto desde el punto de vista morfológico como del composicional de SEM.

- Comparando el tamaño de dominio cristalino con el tamaño de las partículas primarias medidas por HRTEM se ha podido comprobar que las partículas secundarias presentan un carácter nanocristalino al verse constituidas por partículas primarias monocristalinas.

- Las medidas de fluorescencia han puesto de manifiesto que un alto contenido en plata conduce a peores intensidades de emisión de fluorescencia, siendo esto debido a que los plasmones superficiales de ésta presentan un comportamiento cuadripolar que empobrece la señal de fluorescencia emitida.

- Igualmente se ha podido comprobar que las mejores propiedades ópticas se consiguen con menores contenidos en Ag ( $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ).

## **7.2 SÍNTESIS DE $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{EU}$ (1%at.) ASISTIDA POR MICROONDAS**

Por su parte, en las síntesis asistidas por microondas (*apartado 2.2, página 57*) se llevaron a cabo dos rutas experimentales con dos concentraciones distintas en peso de carbono activado (5% y 10% C) con diferentes tiempos de irradiación por microondas (15, 30, 45 y 60 min. para 5% C, y 5, 10, 15 y 30 min para 10% C).

Experimentalmente se ha podido comprobar que en ningún caso las condiciones de síntesis conducen a la solución sólida  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (1% at.) con un rendimiento del 100%, siendo necesaria una segunda etapa de tratamiento térmico.

El estudio de las muestras tratadas térmicamente han puesto de manifiesto la obtención del óxido deseado ( $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (1% at.)) con propiedades fotolumiscentes.

En base al estudio llevado a cabo tanto sobre las muestras app como las tratadas térmicamente, se puede concluir que:

- Las muestras as-prepared presentan una mezcla de fases cristalinas en las que el europio sustituye al gadolinio en un entorno cúbico (610 nm) y otro monoclinico de (620nm), independientemente del contenido en carbono activado (% y 10%) utilizado como susceptor de la radiación de microondas.

- Este polimorfismo parece ser consecuencia de las condiciones experimentales, dado que la monoclinica resulta estable a altas temperaturas y/o presiones, las cuales pueden alcanzarse durante los procesos de descomposición de los precursores.

- Se ensayaron dos rutas de síntesis con dos contenidos en carbono distintos (5% y 10%C) pudiéndose comprobar experimentalmente que en igualdad de tiempos de irradiación un mayor contenido en carbono conduce a peores propiedades ópticas en las muestras as-prepared.

- Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido han revelado una microestructura en forma de acículas que parecen responder a gradientes térmicos.

- Las medidas de difracción de rayos X de las muestras app han puesto de manifiesto que la ruta de síntesis ensayada no conduce a los productos de reacción deseados, siendo necesaria una etapa de tratamiento térmica para la eliminación del carbono activado añadido.

- El análisis por DSC-TGA de los tratamientos térmicos ha puesto de manifiesto que la reacción no se completa al 100% en las condiciones experimentales ensayadas.

- La caracterización estructural de los productos de la descomposición térmica de las muestras app conduce al  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  de simetría cúbica Ia-3.

- La caracterización por medidas de fluorescencia en estado estacionario ha puesto de manifiesto que tras el tratamiento térmico la fase monoclinica ha desaparecido, quedando únicamente una fase única, la cúbica, en la cual el europio sustituye parcialmente al gadolinio en la estructura cristalina.

## **Capítulo 7. Conclusiones**

- Las imágenes se SEM demuestran que las muestras resultantes de la descomposición térmica presentan una estructura aglomerada de láminas, con un perfil afilado y anguloso.

- A la vista de todo lo dicho hasta este punto en relación a la síntesis asistida por microondas se puede concluir que las condiciones experimentales desarrolladas no conducen a los productos de reacción deseados.

# Capítulo 8

## Publicaciones y congresos

*“La ciencia es un círculo cerrado sobre sí mismo, un círculo de círculos”*

G. W. Hegel



## 8.1 PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS

- **I. Barroso**, I. Mena, L. S. Gómez, O. Milosevic, M. E. Rabanal. *Evaluación de las propiedades luminiscentes y detección de Eu<sup>2+</sup> en partículas nanoestructuradas del sistema Gd<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0,05, 0,10 y 0,30)*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio **51** (2012) 255-260.
- M.E. Rabanal, **I. Barroso**, L.S. Gómez-Villalba, L. Mancic, O. Milosevic. *Directed growth of nanoarchitected hybrid phosphor particles synthesized at low temperature*. Advanced Powder Technology **25** (2014) 1442–1448

## 8.2 COMUNICACIONES A CONGRESOS

- **I. Barroso**, I. Mena, L. Gómez, O. Milosevic, M. E. Rabanal. *Determinación de las propiedades luminiscentes y detección de Eu<sup>2+</sup> en partículas nanoestructuradas del sistema Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (1, 2 y 6%)*. 50 congreso de a SECV. Madrid, 2010.
- **I. Barroso**, L. S. Gómez, M. E. Rabanal, O. Milosevic. *Spectral properties and Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions detection in Gd<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nanostructures prepared by aerosol route*. ACIN-2011, 11-14 Sept. 2011, Namur, Belgium.
- M. E. Rabanal, **I. Barroso**, L. S. Gómez, O. Milosevic. *The morphology, structure and luminescent properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu synthesized by aerosol route and high energy ball milling*. Income 2011, August 31- September 3. 2001. Herceg Novi, Montenegro.
- Cristina Moral, **I. Barroso**, Luz Stella Gomez , María Eugenia Rabanal, Vesna Lojpur, Lidija Mancic and Olivera Milosevic. *Morphological and structural characterization of the yttrium aluminium oxide-based phosphor particles*. XIVth International Conference on Electron Microscopy 26-30 June 2011 Wisla, Polonia.
- **I. Barroso**, L. S. Gómez, A. Sánchez, O. Milosevic, M. E. Rabanal. *Síntesis y Caracterización de partículas nanoestructuradas Del sistema Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> preparadas por métodos de baja temperatura*. X Reunión Nacional de Electrocerámica, 13-15 June 2011. Madrid.

## Capítulo 8. Publicaciones y congresos

- **I. Barroso**, L. S. Gómez, O. Milosevic, M. E, Rabanal. *Optimization of microwave synthesis: Sub-micron particles with functional properties*. 16<sup>TH</sup> International Conference Modtech 2012. Comunicación oral (Mayo 2012) Sinaia, Rumanía.
- **I. Barroso**, L. S. Gómez, O. Milosevic, M. E, Rabanal. *Submicronic ceramic powders prepared by irradiation microwave techniques*. Sevilla (2012).

# Capítulo

# 9

## Futuras líneas de investigación

*“Toda ciencia comienza como filosofía y acaba como arte”*

W. J. Durant



A la vista de los resultados experimentales obtenidos a lo largo del desarrollo de esta Tesis Doctoral, quedan patentes algunos aspectos aún por completar los cuales podrían englobarse en futuros trabajos de investigación.

En los experimentos desarrollados mediante Spray Pirólisis, los campos que no se han podido cubrir plenamente en el trabajo experimental son:

- Una vez que se ha podido comprobar que las mejores propiedades ópticas y estructurales se obtenían con una concentración de plata de  $5 \cdot 10^{-4}$  M, fijar esta concentración e ir disminuyendo el contenido en europio, contrastando los valores obtenidos con los correspondientes al  $Y_2O_3:Eu$  (9% atómico) en ausencia de plata.

- Completar la caracterización estructural mediante medidas de difracción de neutrones.

- Evaluar las transiciones térmicas del sistema estudiado por XRD en cámara de alta temperatura.

En relación a la síntesis asistida por microondas, los futuros trabajos de investigación tendrían que verse enfocados hacia los procesos de síntesis en medio acuoso en lugar a la síntesis en estado sólido dado que ésta no ha conducido a los resultados experimentales deseados.



# Anexo

# I

Refinamientos

por el método Rietveld

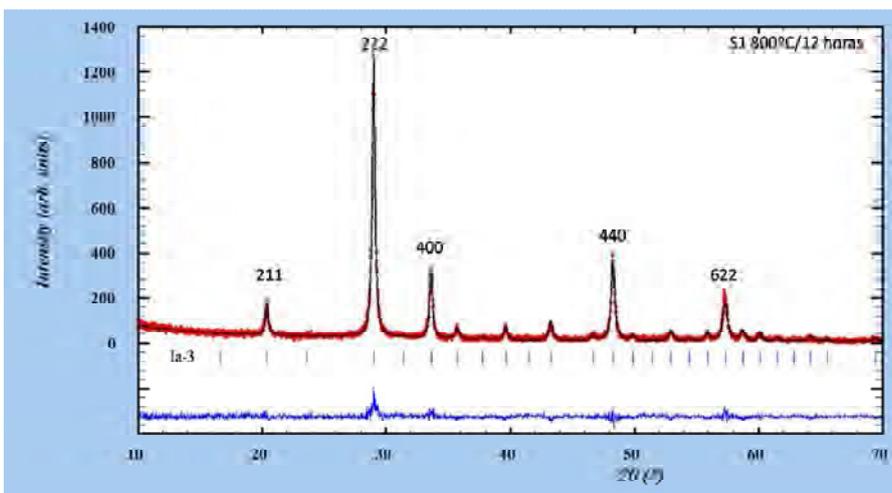
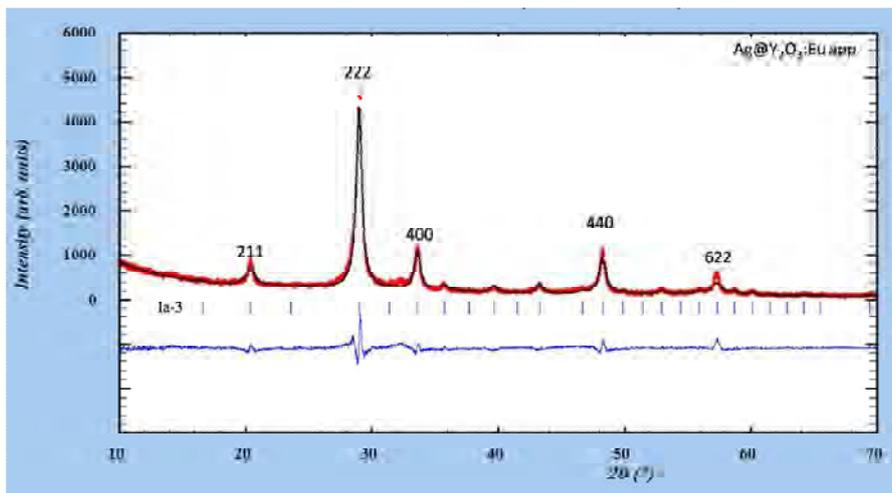
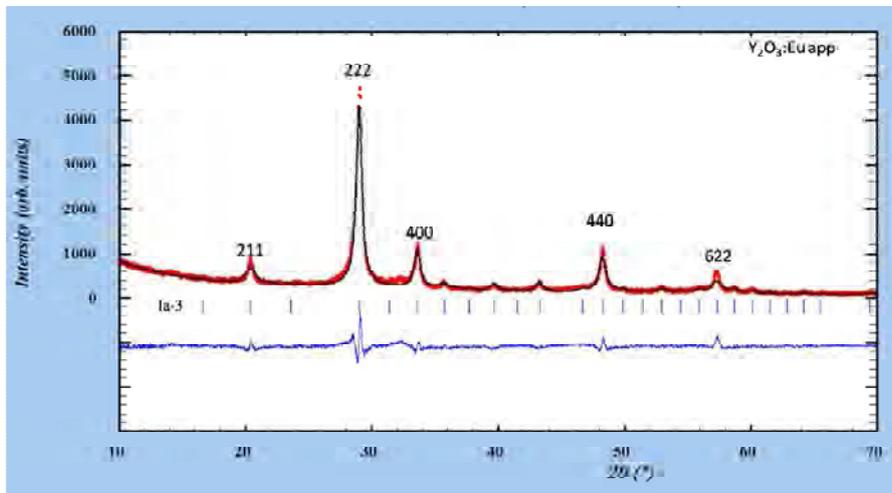
muestras  $\text{Ag}@Y_2O_3:\text{Eu}$

*“Hacer que un fenómeno sea visible es ampliar extraordinariamente nuestra capacidad para entenderlo”*

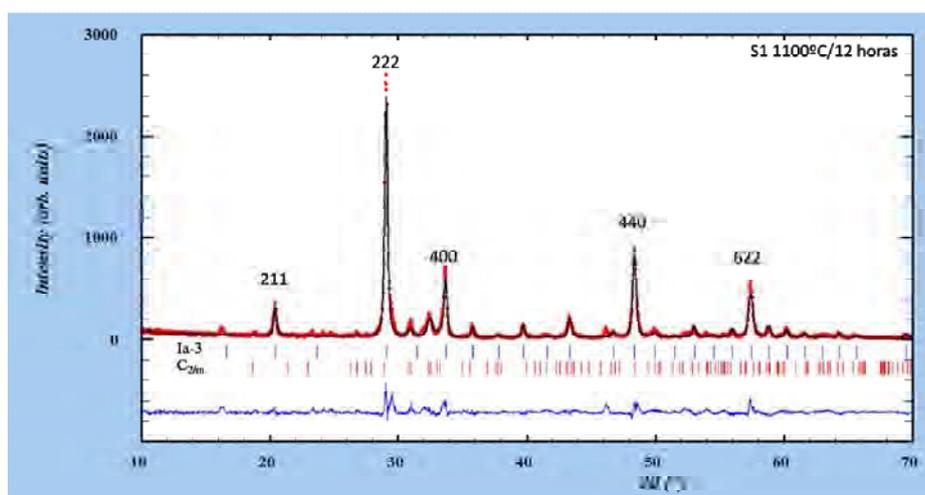
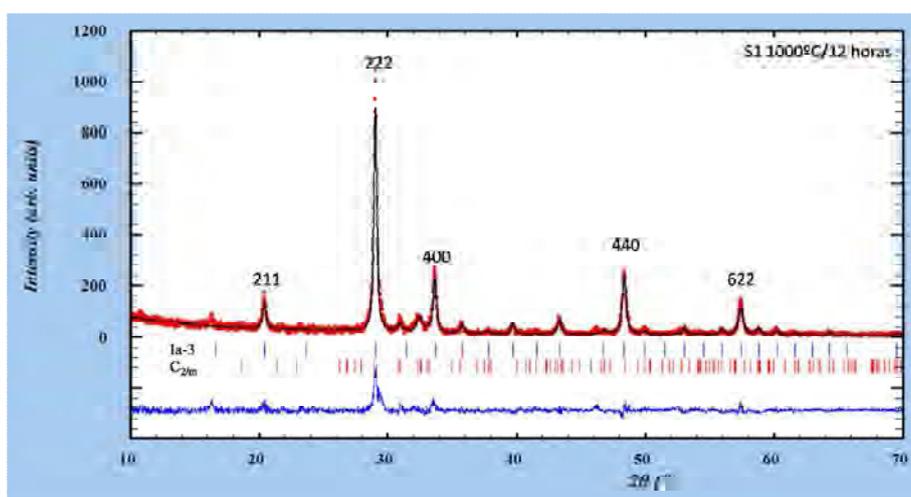
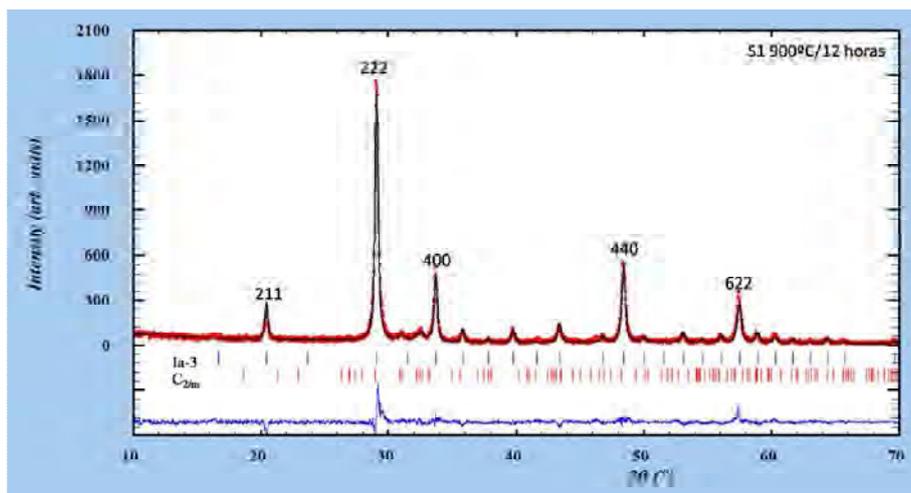
J. D. Bernal

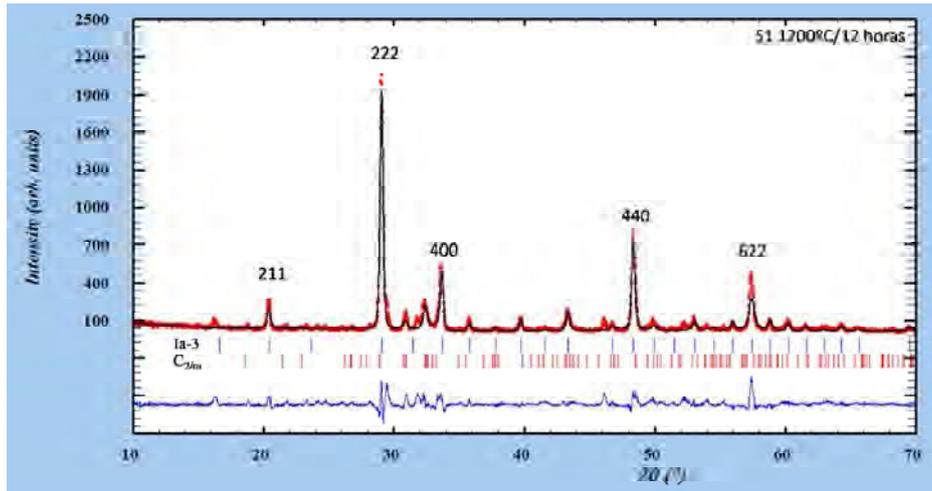


### A.I.1 SÍNTESIS 1 (S1)

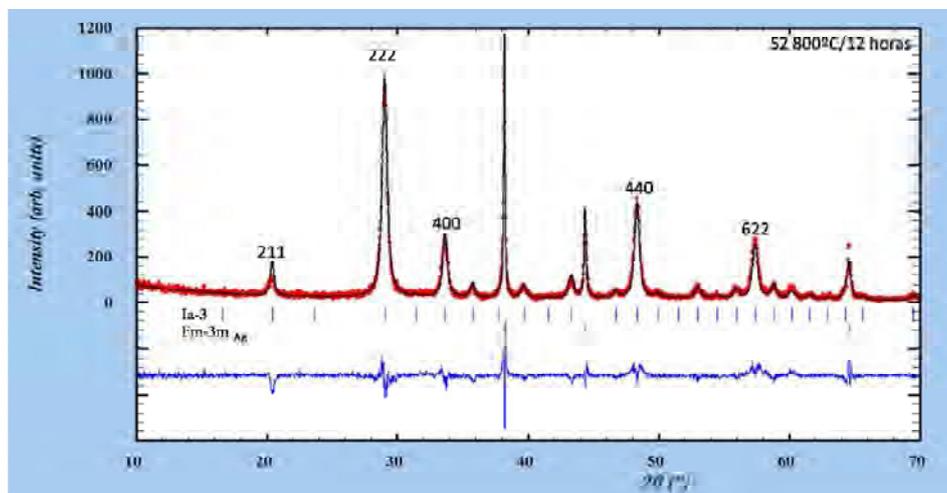
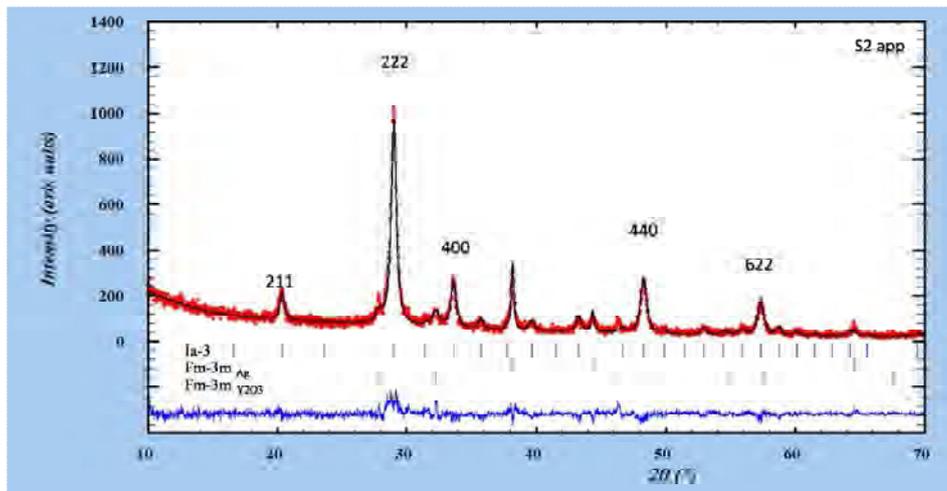


Anexo I. Refinamiento por el método Rietveld muestras  $Aq@Y_2O_3:Eu$

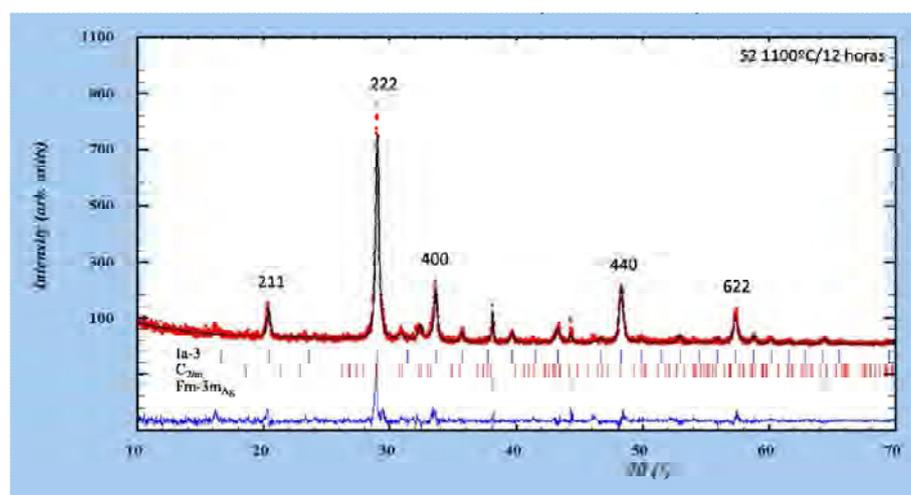
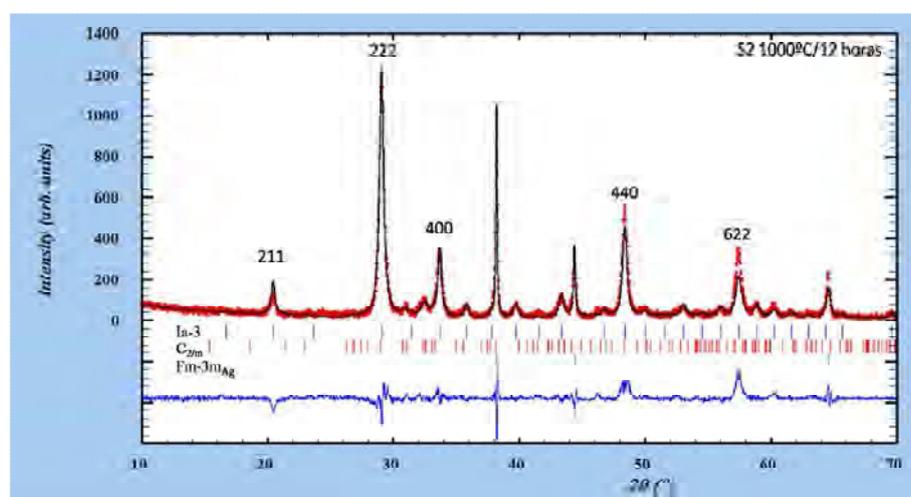
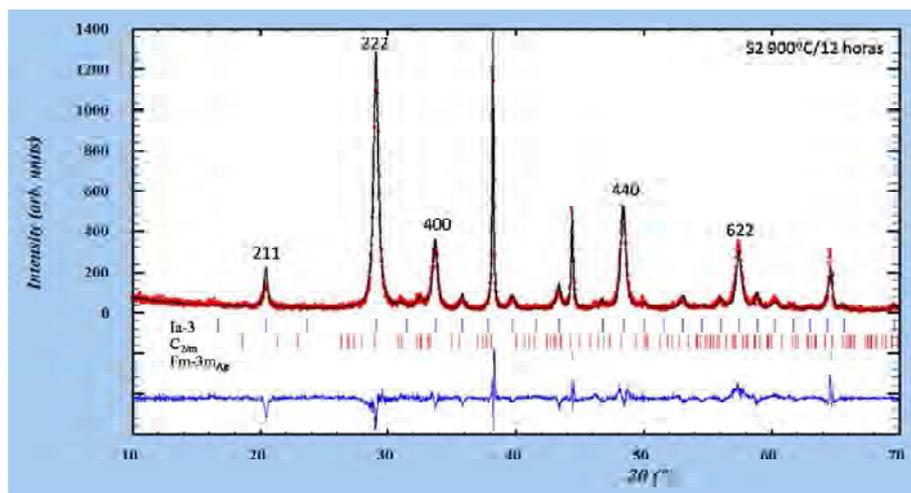


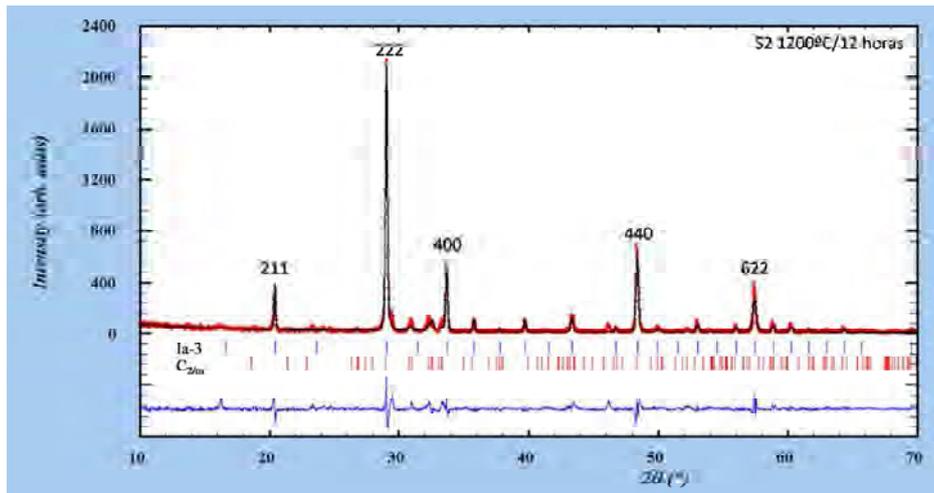


## A.I.2 SÍNTESIS 2 (S2)

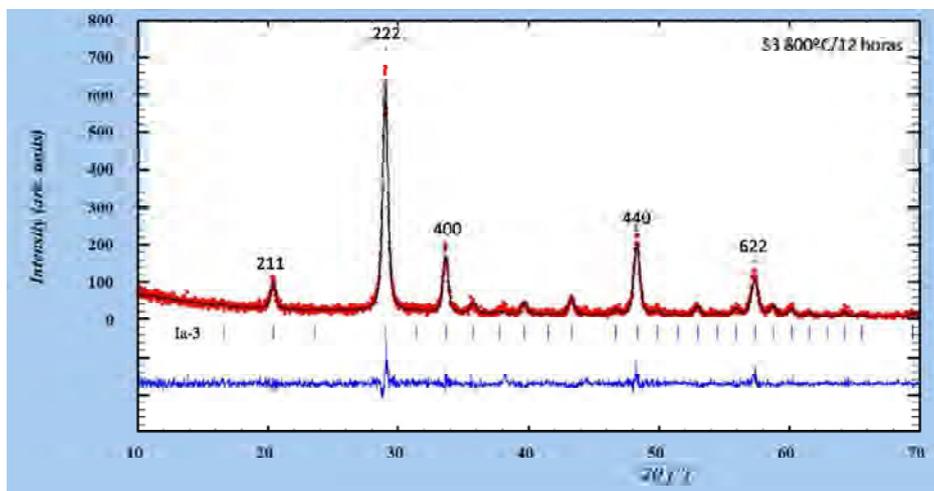
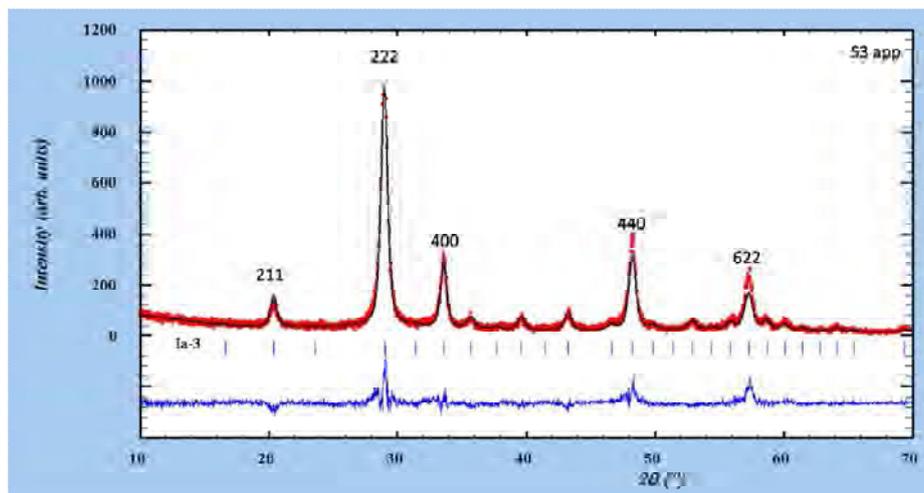


Anexo I. Refinamiento por el método Rietveld muestras  $\text{Ag}@Y_2\text{O}_3:\text{Eu}$

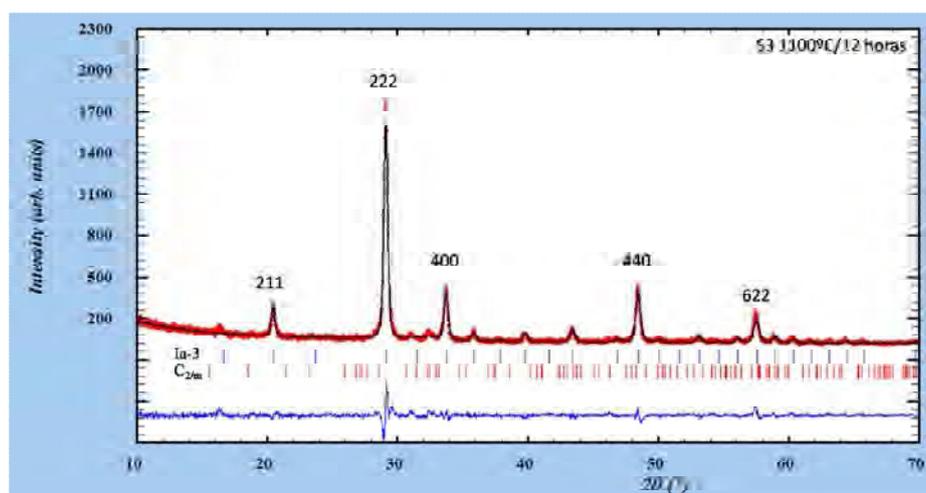
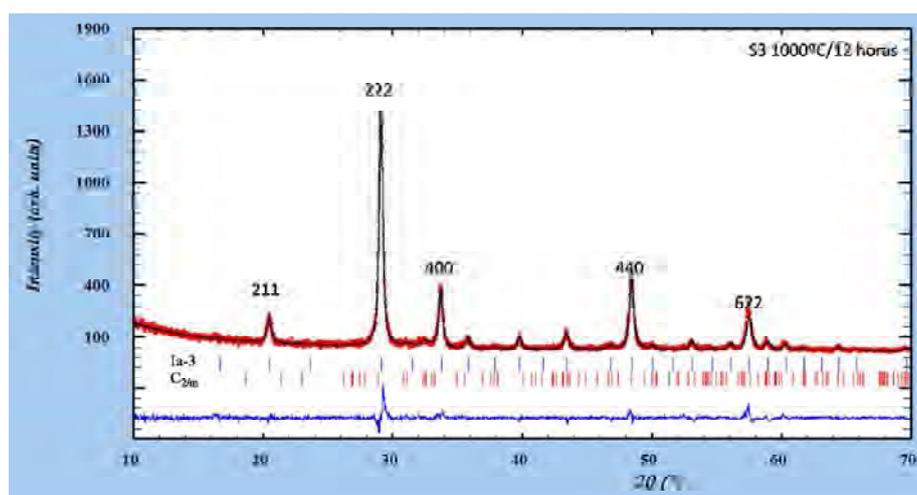
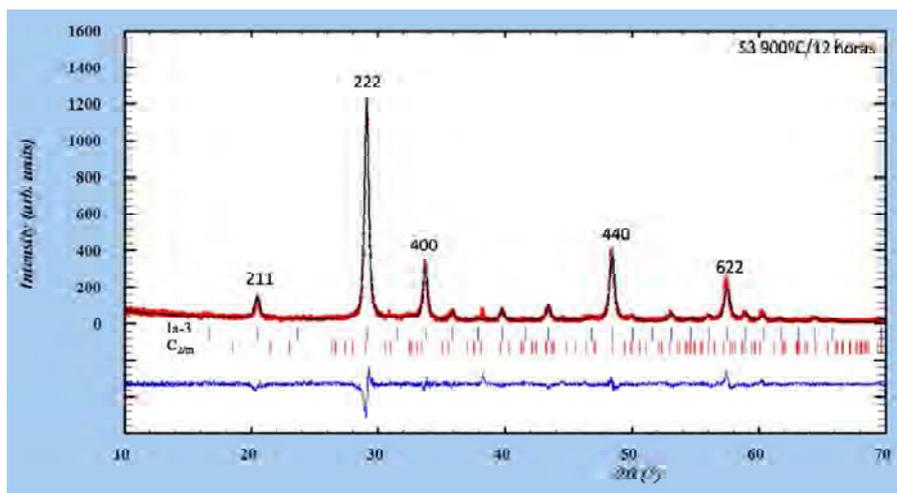


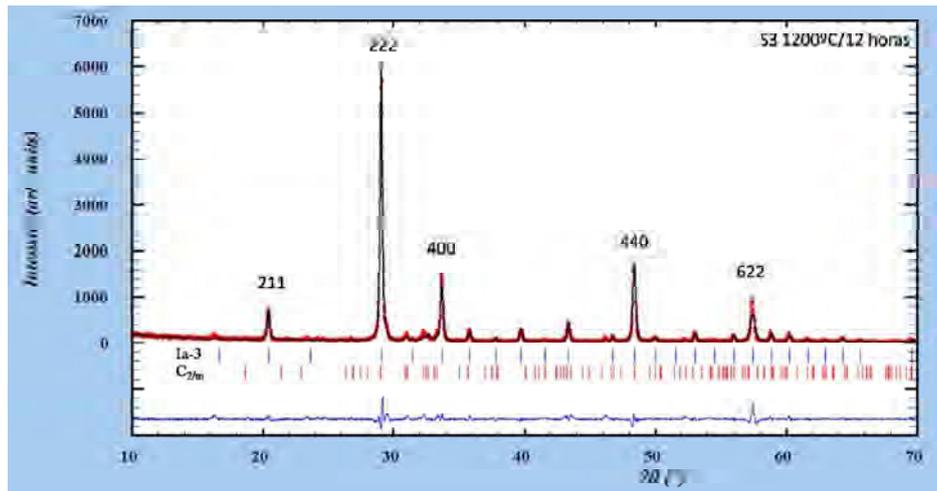


### A.I.3 SÍNTESIS 3 (S3)

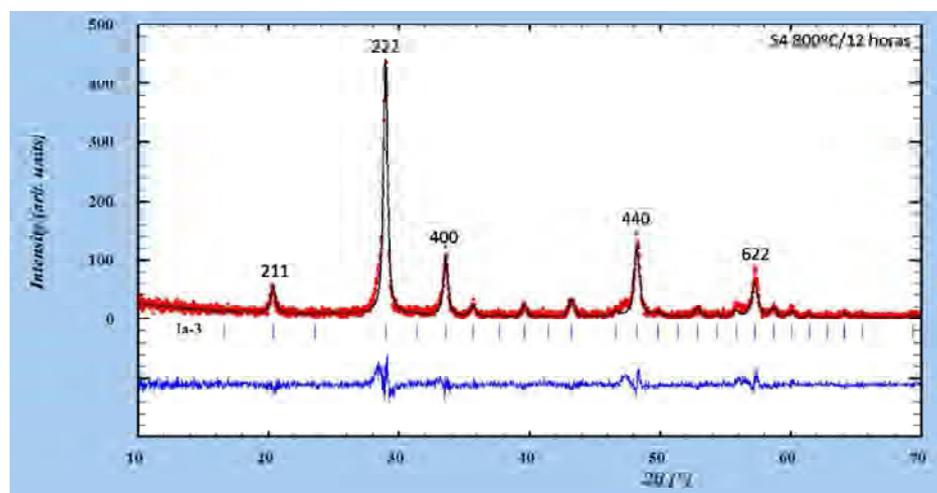
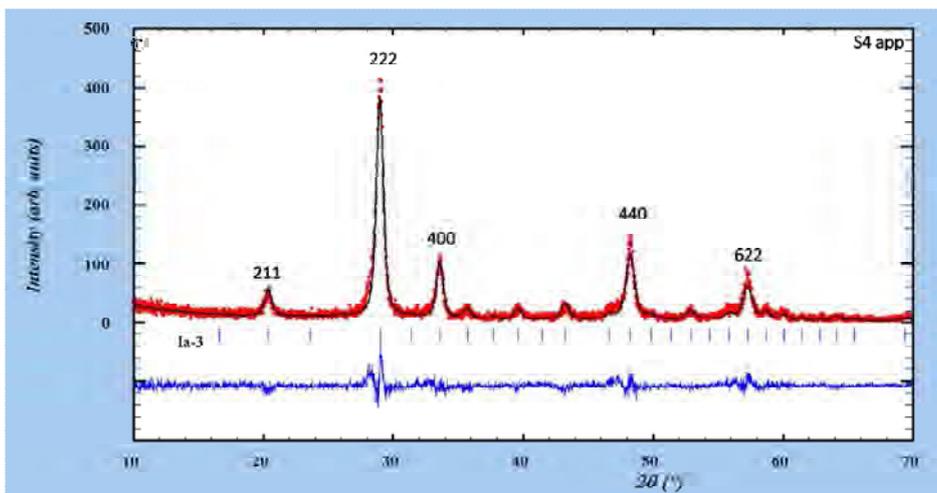


Anexo I. Refinamiento por el método Rietveld muestras  $Aq@Y_2O_3:Eu$

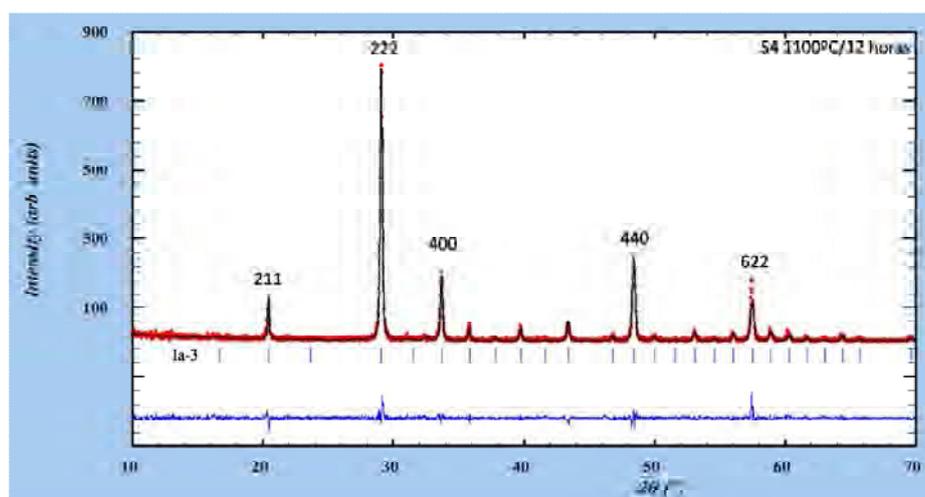
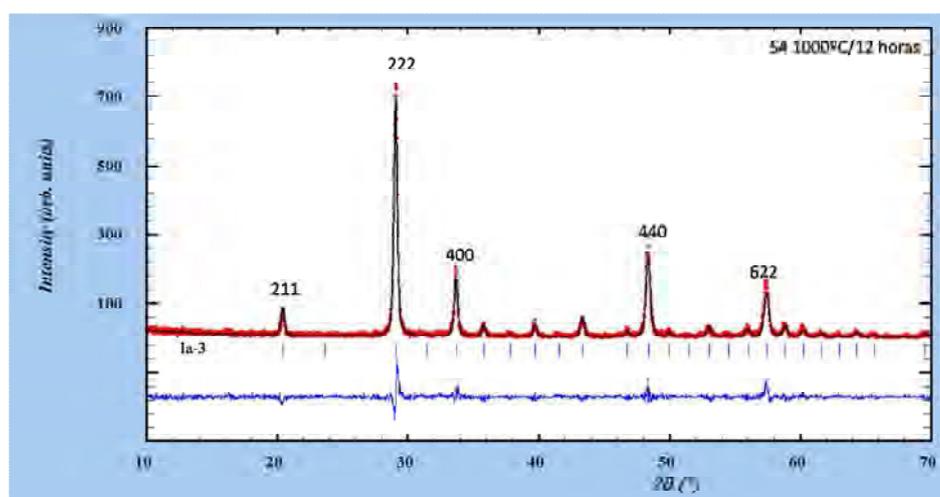
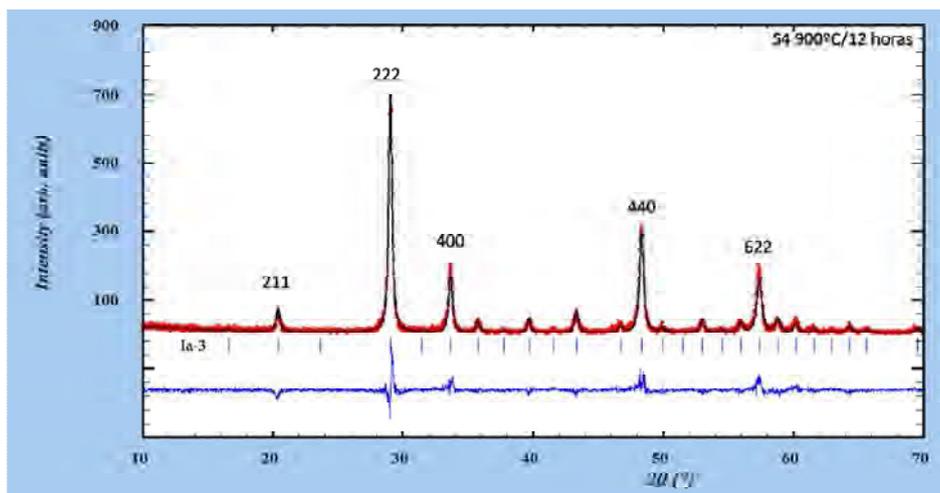




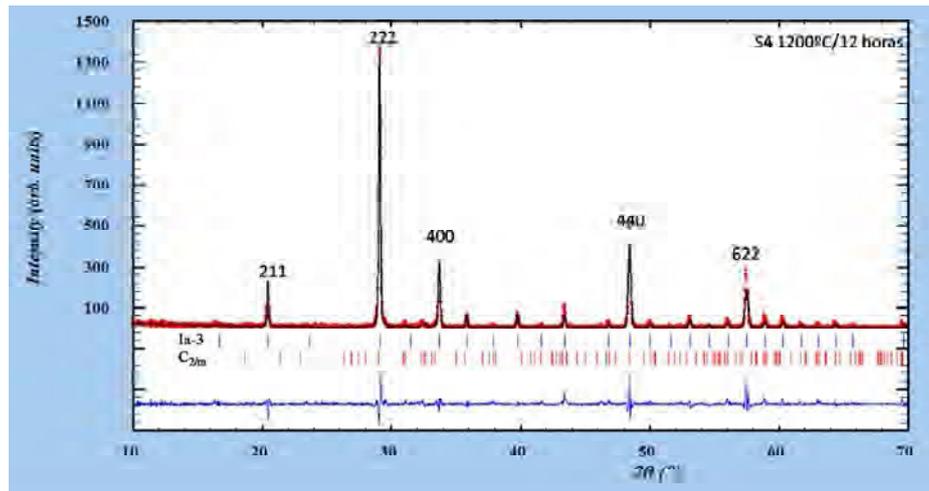
#### A.I.4 SÍNTESIS 4 (S4)



**Anexo I. Refinamiento por el método Rietveld muestras  $Aq@Y_2O_3:Eu$**



Anexo I. Refinamiento por el método Rietveld muestras  $Aq@Y_2O_3:Eu$





Anexo

II

---

Efecto plasmónico de  
amplificación de espectros de  
fluorescencia

*“La mayoría de la gente dice que el intelecto es lo que hace a un gran científico. Están equivocados: es el carácter”*

A. Einstein



## **A.II.1 DEFINICIÓN DEL FENÓMENO PLASMÓNICO**

El concepto plasmón, introducido en la discusión de los resultados obtenidos en las medidas de fluorescencia de las muestra S2, S3 y S4 (páginas 116, 141 y 157, respectivamente) reside en la interacción entre la longitud de onda de excitación y los electrones libres la plata.

De acuerdo con García Vidal y Martín Moreno<sup>1</sup> se puede considerar a los plasmones como el acoplamiento entre una radiación electromagnética y los electrones libres de una partícula metálica nanoestructurada.

Esta radiación confinada en la superficie de las partículas metálicas presenta un comportamiento único que ha hecho permitido revolucionar grandes campos de la ciencia y la tecnología tan dispares como la electrónica<sup>2</sup> o la medicina<sup>3</sup>.

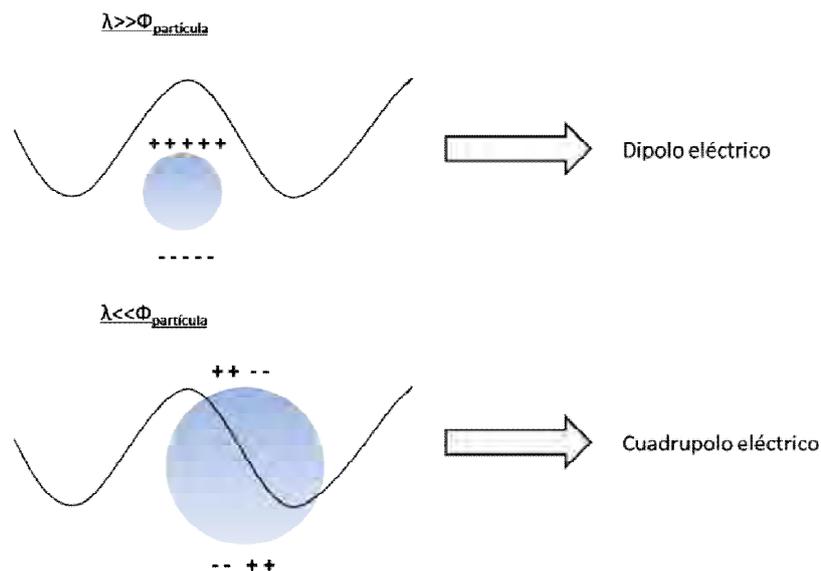
## **A.II.2 APROXIMACIONES TEÓRICAS**

La física asociada a estos fenómenos<sup>4,5</sup> escapa de la línea de trabajo principal seguida en el desarrollo experimental de esta Tesis Doctoral. Si bien, mediante aproximaciones de los resultados obtenidos, permite justificar el comportamiento observado en las medidas de emisión de fluorescencia de las partículas híbridas Ag@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu de las muestras estudiadas.

De acuerdo con esto, lo primero que se ha de considerar es el tamaño de las partículas. Dentro de esta aproximación, el tamaño de las partículas metálicas juega un papel fundamental, dado que si resulta inferior a la longitud de onda incidente, el sistema puede ser considerado como un dipolo eléctrico (*figura A.II.1*)<sup>6,7</sup>.

En segundo lugar, el tipo de radiación empleada puede conducir a la emisión en el rango del visible de parte de los fotones confinados en la superficie de las nanopartículas mediante fenómenos de resonancia, siendo la longitud de onda de emisión característica para cada metal<sup>8</sup>.

## Anexo II. Efecto plasmónico de amplificación de espectros de fluorescencia



**Fig.A.II.1:** Aproximaciones dipolar y cuadrupolar a la interacción plasmón-radiación.

Finalmente cabe señalar que según Aroca et al<sup>5</sup> existe una distancia crítica de separación entre plasmones superficiales de 5 nm, a partir de la cual el acoplamiento entre la radiación electromagnética incidente y los electrones superficiales de cada plasmón presentan interacciones constructivas.

### **A.II.3 JUSTIFICACIÓN DE RESULTADOS**

En los estudios llevados a cabo sobre el sistema híbrido Ag@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (S1, S2, S3 y S4) únicamente en el caso de la S2 se pudo detectar la presencia de plata mediante análisis EDS. Debido a esto, la siguiente discusión de resultados se va a centrar en los resultados obtenidos para esta ruta de síntesis, si bien son extrapolables a las demás síntesis efectuadas como se verá más adelante.

De acuerdo con lo visto en apartado anterior, la interacción plasmón-radiación puede simplificarse en términos de dipolos eléctricos siempre y cuando el tamaño de las partículas metálicas sea inferior a la longitud de onda incidente.

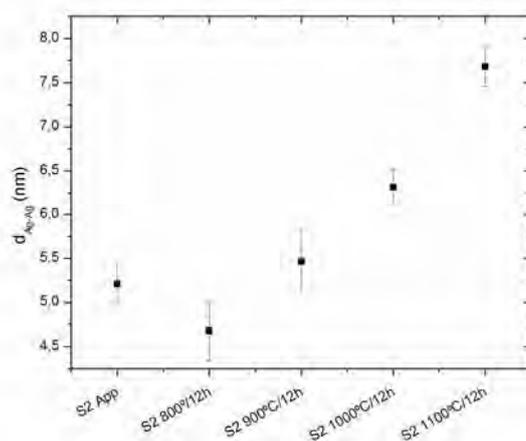
Como pudo comprobarse al calcular los TDC para la muestra S2 (*fig.4.28, página 112*) en ninguno de los tratamientos térmicos efectuados, el tamaño de las partículas de plata sintetizadas superaba los 120 nm.

Por otro lado, el máximo de absorción que presentan sus plasmones superficiales de la plata se encuentra centrado en 480 nm<sup>2,5,7</sup>, teniendo en cuenta ahora que la

longitud de onda empleada en los estudios de propiedades fotoluminiscentes de las muestras sintetizadas era de 235 nm (*página 68*), queda patente que la única influencia que estos ejercieron sobre la respuesta fluorescente del  $\text{Eu}^{3+}$  fue de carácter eléctrico mediante la polarización de su superficie.

En base a esto, el comportamiento apreciado en las medidas de emisión de fluorescencia únicamente podía ser consecuencia del distanciamiento entre plasmones. Por ello, mediante la fórmula descrita al calcular las distancias Eu-Eu en las muestras estudiadas<sup>9</sup>, se procedió a calcular la distancia existente entre las partículas de plata depositadas sobre las partículas secundarias de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ .

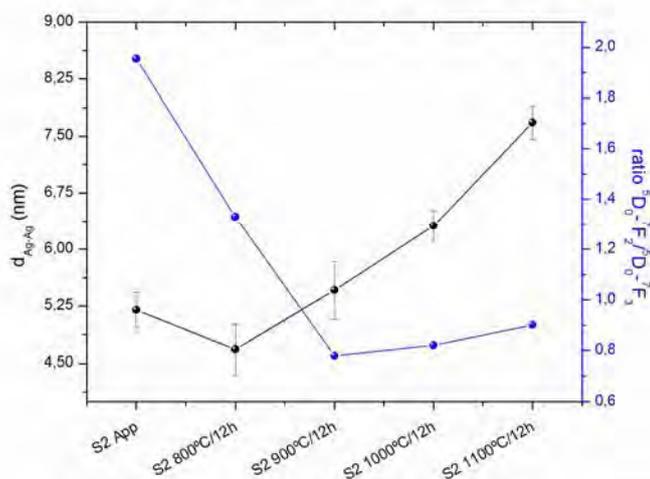
Los resultados obtenidos se muestran en la figura A.II.2, pudiéndose apreciar como en las muestras comprendidas entre las S2 app y las tratadas a  $900^\circ\text{C}/12$  horas, la distancia Ag-Ag se encuentra a esta distancia crítica de 5 nm.



**Fig.A.II.2:** Distancia Ag-Ag en las muestras S2

Por otro lado, en la figura A.II.3 se recogen la evolución de la relación entre las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  frente a la distancia Ag-Ag en función de los tratamientos térmicos efectuados. Pudiéndose apreciar cómo en aquellas muestras en las que la distancia Ag-Ag se encuentra próxima a 5 nm (S2 app-S2  $900^\circ\text{C}/12$  horas) el ratio entre intensidades de emisión de fluorescencia disminuye. Poniendo de manifiesto la influencia que ejerce la concentración de  $\text{AgNO}_3$  empleada como precursor.

## Anexo II. Efecto plasmónico de amplificación de espectros de fluorescencia



**Fig.A.II.3:** Evolución del ratio  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  y la distancia Ag-Ag en las muestras S2 en función de los tratamientos térmicos efectuados.

Una vez que se ha discutido la manera en la que los plasmones superficiales de la plata ejercen sobre la respuesta fluorescente del  $\text{Eu}^{3+}$ , queda por señalar que la generación de estos dipolos son los verdaderos responsables del incremento en la intensidad de emisión detectada.

De hecho, al aumentar la constante dieléctrica del medio, el estado excitado del  $\text{Eu}^{3+}$  decrece en términos energéticos, lo cual se traduce en que los fenómenos de emisión de fluorescencia tienen lugar en menor tiempo. Debido a lo cual el rendimiento cuántico del fenómeno fotoluminiscente aumenta<sup>10</sup>.

Por otro lado, en relación de las muestras S1, S3 y S4 en la cuales el contenido en plata no pudo ser detectado mediante medidas EDS ni XRD ( $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M y  $5 \cdot 10^{-4}$  M, respectivamente) el fenómeno apreciado guarda cierta relación con lo recogido en la figura A.II.3 si bien en el primer tramo indicado (muestras app-900°C/12 horas) en estos casos el ratio entre intensidades de emisión aumenta.

Este hecho, pone de manifiesto el papel que juega la concentración de plata en la influencia que sus plasmones superficiales ejercen en la respuesta fluorescente del  $\text{Eu}^{3+}$ . De hecho, a medida que disminuye el contenido en plata, el distanciamiento entre plasmones aumenta.

Una vez superada la temperatura de fusión de la plata (965°C) si bien queda parte de la misma en las muestras estudiadas, su efecto en la intensidad de emisión de fluorescencia deja de ser patente. Tal y como se ha podido comprobar

**Anexo II. Efecto plasmónico de amplificación de espectros de fluorescencia**

experimentalmente (*figura 6.4, página 196*), favoreciéndose en su lugar fenómenos de desactivación no radiativa.

## A.II.4 REFERENCIAS

- 1 <https://www.uam.es/proyectosinv/plasmonq/pdfs/18.pdf>
- 2 Ahmadvand, A., Karabiyok M., Pala N.; “*Plasmonic photodetectors*” Photodetectors Materials, Devices and Applications **6** (2016) 157-193.
- 3 Lim J., Majettich S. A.; “*Composite magnetic–plasmonic nanoparticles for biomedicine: Manipulation and imaging*” Nanotoday **8** (2013) 98-113.
- 4 Yarlequé Medina M.A.; “*Resonancia de plasmones superficiales (SPR) en películas delgadas de oro y plata detectadas por interrogación de longitud de onda*” Tesis Doctoral, Universidad Pontificia Católica del Perú (2015) Lima, Perú.
- 5 Aroca R. F., Campos Vallete J. V., Sánchez Cortés S., Sánchez Gil J. A., Sevilla P.; “*Amplificación plasmónica de espectros Raman y de fluorescencia SERS y SEF sobre nanoestructuras metálicas*” Consejo Superior de Investigaciones Científicas (2014)
- 6 Zenga S., Yuc X., Lawd W-C, Zhangc Y., Hua R., Dinhb X-Q., Hoe H-P., Yonga K-T.; “*Size dependence of Au NP-enhanced surface plasmon resonance based on differential phase measurement*” Sensors and Actuators B **176** (2013) 1128–1133
- 7 Pillonnet, A., Berthelot A., Pereira A., Benamara O., Derom S., Colas des Francs G., Jurduc A.-M.; “*Metal enhanced fluorescence in rare earth doped plasmonic core-shell nanoparticles*” Nanotechnology **24** (2013) DOI: 10.1088/0957-4484/24/49/495704.
- 8 Cruz D.A, Rodríguez M.C., López J.M, Herrera V.M., Orive A.G., Creus A.H.; “*Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda*” Avances en Ciencias e Ingeniería **3** (2012) 67-78.
- 9 Rabanal M.E., Moral C., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O.; “*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) 2023-2037.
- 10 Gómez Santos J.A.; “*Fluorescencia intensificada por efecto superficial*” Trabajo de postgrado, Universidad Industrial de Santander (2007) Bucaramanga.