

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Química Inorgánica I



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de nanomateriales luminiscentes basados en matrices tipo  
zircón y nasicon**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Lorena Alcaraz Romo**

Directora

**Josefa Isasi Marín**

**Madrid, 2017**



# ESTUDIO DE NANOMATERIALES LUMINISCENTES BASADOS EN MATRICES TIPO ZIRCÓN Y NASICON

**Lorena Alcaraz Romo**

Memoria de Tesis Doctoral  
para optar al Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directora:  
Josefa Isasi Marín

Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica I

Madrid, 2016

## **RESUMEN: TESIS DOCTORAL LORENA ALCARAZ ROMO**

### **OBTENCIÓN DEL GRADO DE DOCTOR.**

#### **ESTUDIO DE NANOMATERIALES LUMINISCENTES BASADOS EN MATRICES TIPO ZIRCÓN Y NASICON**

El estudio de nanomateriales luminiscentes constituye una línea de investigación de gran interés para la comunidad científica que, a día de hoy, se encuentra en estado de desarrollo. Este interés está basado en sus interesantes propiedades ópticas y, por tanto, en su amplio potencial de aplicación. En la actualidad, algunos científicos trabajan en la búsqueda de materiales luminiscentes que puedan ofrecer mejores prestaciones. Entre estos beneficios se pueden citar: la posibilidad de generar diferentes emisiones luminiscentes en todo el rango del espectro visible o el deseo de introducir una gran mejora en la eficiencia energética del dispositivo en el que se inserten.

En materiales basados en matrices anfitrión, un incremento de la eficiencia energética se logra por medio de la energía transferida de forma eficaz desde la matriz anfitrión a los iones activadores que están contenidos dentro de esa matriz. Las estructuras tipo zircón y NASICON reúnen las características idóneas (buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad química) para ejercer como redes anfitrión de ciertos iones luminiscentes.

El ortovanadato de itrio de fórmula  $YVO_4$  de estructura tipo zircón se ha estudiado ampliamente como matriz láser de estado sólido. Su estructura, constituida por cadenas de bisdisfenoides  $[YO_8]$  que comparten aristas y que se conectan mediante tetraedros  $[VO_4]$  aislados, ofrece la posibilidad de albergar en su interior iones activadores de la luminiscencia. Desde hace años se viene investigando en compuestos sintetizados dentro del sistema  $Ln^{3+}:YVO_4$ , con  $Ln$  = iones lantánidos, donde se ha observado que la morfología de las muestras obtenidas influye en la intensidad de las emisiones luminiscentes.

Es conocido que la forma y el tamaño de las partículas constitutivas de una muestra de polvo van a ser dependientes del método empleado en su síntesis y de condiciones

de reacción tales como la adición de agentes plantilla o la variación del pH del medio de reacción. La primera parte de esta tesis se plantea dentro de este contexto.

En principio, con la pretensión de influir sobre el armazón de la matriz anfitrión, se prepararon y estudiaron muestras de composición  $Y_{0.9}Ln_{0.1}V_{1-x}M_xO_4$  con  $0 \leq x \leq 0.5$  y  $M = Cr$  o  $P$ . La sustitución de vanadio por cromo y fósforo modifica los parámetros de celdilla y las distancias de enlace V-O en la red tipo zircón del  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$ , y este hecho, es evidente que va a influir en la transferencia de energía eficaz de la matriz anfitrión a los iones activadores. Por otra parte, con el objeto de introducir modificaciones en la microestructura, las muestras se prepararon empleando métodos diferentes (sol-gel y síntesis hidrotermal), con variación del pH del medio de reacción y con adición, o no, de un agente plantilla como es el ácido cítrico. En paralelo, se fueron así sintetizando los diferentes fósforos por sustitución de diversos cationes lantánidos en la fórmula  $Y_{0.9}Ln_{0.1}V_{1-x}M_xO_4$  ( $Ln = Eu, Nd, Er, Dy$ ). El estudio de sus emisiones luminiscentes mostrará una dependencia: con el ion activador introducido en la matriz anfitrión, con el método de preparación y con las condiciones de síntesis.

Entre los resultados relevantes en esta primera parte, cabe señalar que se han aislado muestras que incorporan  $Cr^{5+}$  en su composición, lo que se ha corroborado por medidas de espectroscopía UV-Vis y FTIR. Las imágenes TEM de los polvos sintetizados muestran una morfología de partícula diferente que es dependiente del método de preparación empleado para su obtención, de las condiciones de síntesis y de la sustitución parcial del  $V^{5+}$  por  $Cr^{5+}$  y  $P^{5+}$ . Así, se encuentran partículas esféricas cuando al medio de preparación se adiciona un agente plantilla, si esto no se hace, se obtiene un polvo que se constituye de partículas de forma más alargada. Por otra parte, se descubre que la sustitución parcial del  $V^{5+}$  por  $Cr^{5+}$  y  $P^{5+}$  incrementa el tamaño de partícula y acentúa asimismo la elongación de las partículas. Además, tal sustitución provoca una pérdida progresiva de la cristalinidad del polvo resultante y genera una cierta distorsión en la estructura cristalina, que queda revelada en los estudios realizados de DRX y de espectroscopía Raman. Finalmente, las medidas de espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) muestran que la incorporación de cromo o fósforo en la matriz anfitrión  $YVO_4$ , impide la transferencia de energía eficaz que tiene lugar desde la matriz anfitrión a los iones lantánidos. Aun así, en todos los casos, las muestras investigadas presentan una fuerte intensidad emisión luminiscente en diferentes regiones del espectro electromagnético, que es dependiente del catión luminiscente incorporado en la matriz.

La segunda parte de esta tesis se plantea por consideración del interés especial que suscita, hoy, la deseada obtención de un fósforo emisor de luz blanca, que incorpore en su composición fósforos emisores en la región roja, azul y verde del espectro visible. Si bien los fósforos que emiten en el rojo y en el verde del espectro visible han sido ya ampliamente estudiados, menos conocida es la emisión que se produce a una longitud de onda correspondiente al color azul. En este sentido, se ha descrito que los ortofosfatos de estequiometría  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  con  $M = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$  dopados con  $Eu^{2+}$ , presentan una fuerte emisión centrada en la zona azul del espectro visible. Estos compuestos cristalizan en una estructura tipo NASICON que puede describirse como una red tridimensional constituida por columnas de octaedros  $[ZrO_6]$  que comparten vértices con seis tetraedros aislados  $[PO_4]$ . La unión de esos poliedros deja en la estructura posiciones intersticiales o huecos, denominados sitios M1 y M2, donde se encuentran situados al azar los átomos M y Eu.

Aunque se han descrito artículos que versan sobre el aislamiento de fases  $M_{0.5-x}Eu^{2+}_xZr_2(PO_4)_3$ , rara vez se ha aludido a la composición nominal de las muestras obtenidas, y es claro, que en esa composición tendrá que existir una reducción parcial del catión  $Eu^{3+}$  a  $Eu^{2+}$ . En la tesis que se presenta se prepararon fases de composición  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  con  $M = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$  y, a efectos de comparación, también se sintetizaron esas mismas fases dopadas con europio. Esto se hizo haciendo uso de una corriente reductora, utilizando tiempos y temperaturas diferentes, con el fin de conseguir la estabilización del estado de oxidación 2+. Se empleó el método sol-gel y se variaron las condiciones de preparación. Finalmente, se sintetizaron muestras en las que se logró la total reducción de  $Eu^{3+}$  a  $Eu^{2+}$ , este resultado fue corroborado por medidas de susceptibilidad magnética. Las muestras obtenidas presentan una fuerte emisión en la región verde-azul del espectro visible, siendo de utilidad para su empleo en dispositivos luminiscentes.

La tercera parte de esta tesis contempla la posibilidad de reducción de defectos superficiales en nanofósforos. Es conocido que estos defectos provocan una declinación de su eficiencia cuántica por pérdida de energía por vía no radiativa. El recubrimiento de la superficie de núcleos luminiscentes con una capa ópticamente inerte va a incrementar la intensidad luminiscente, y al mismo tiempo, el recubrimiento otorgará la posibilidad de una posterior funcionalización, abriendo así un abanico de potenciales aplicaciones.

La falta de información presente en la bibliografía, en relación al logro de recubrimientos homogéneos de núcleos luminiscentes, incitó la investigación que se

recoge en la tercera parte de la tesis. Se prepararon nanocomposites ( $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4@SiO_2$ ), a partir de núcleos luminiscentes de composición  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$ , con Ln = Eu, Er y Dy. Las síntesis de los núcleos se llevaron a cabo por procesos sol-gel y de síntesis hidrotermal. Estos núcleos se recubrieron con sílice empleando el método Stöber.

Los resultados más relevantes confirman la presencia del recubrimiento de  $SiO_2$  en las muestras que constituyen el objeto de estudio. Las imágenes de TEM muestran un espesor diferente dependiendo de las condiciones de síntesis. Las medidas ópticas realizadas señalan una gran emisión luminiscente que está directamente relacionada con el espesor del recubrimiento resultante en cada caso; encontrándose un incremento en la intensidad luminiscente de los nanocomposites si se compara con la de los núcleos, confirmándose así que la reducción de los defectos superficiales favorece la eficiencia cuántica del nanocomposite obtenido.

## RESUMEN: TESIS DOCTORAL LORENA ALCARAZ ROMO

### OBTENCIÓN DEL GRADO DE DOCTOR.

#### STUDY OF LUMINESCENT NANOMATERIALS BASED ON NETWORKS HOST ZIRCON AND NASICON-TYPE.

The study of luminescent nanomaterials is an issue of great interest to the scientific community that, at present, is in a state of development. This interest is based on the interesting optical properties and therefore, in its extensive application potential. Currently, some scientists are working on finding luminescent materials that can offer better performance. These benefits may include: the ability to generate different luminescent emissions across the range of the visible spectrum or the desire to introduce a great improvement in energy efficiency of the device in which it is inserted.

In materials based on host networks, an increase in energy efficiency is achieved through the energy transferred efficiently from the host matrix to the activator ions. The zircon and NASICON structures meet the ideal characteristics (good mechanical properties and high chemical stability) to act as host networks of certain luminescent ions.

Yttrium orthovanadate  $YVO_4$  with zircon-type structure has been widely studied as solid state laser array. Its structure, consisting of chains of bidisphenoids  $[YO_8]$  sharing edges which are connected by isolated tetrahedra  $[VO_4]$ , provides the possibility of trapping ion activators of luminescence. In samples synthesized in the  $Ln^{3+}:YVO_4$  system with  $Ln$  = lanthanide ions, it has been observed that particle shape and size affects the intensity of the luminescent emissions.

It is known that particle shape and size of powder sample are directly dependent to the synthesis method and reaction conditions such as the addition of template agents or the pH variation of the reaction medium.

The first part of this thesis arises in this context, samples  $Y_{0.9}Ln_{0.1}V_{1-x}M_xO_4$  con  $0 \leq x \leq 0.5$  y  $M = Cr$  o  $P$  were prepared by sol-gel and hydrothermal processes in different synthesis conditions. In addition,  $Y_{0.9}Ln_{0.1}V_{1-x}M_xO_4$  ( $Ln = Eu, Nd, Er, Dy$ ) nanophosphors were synthesized. Luminescence emission shows a dependency with the activating ion and the methods and conditions of synthesis.

Relevant results in this first part, it should be noted that have been isolated samples with  $\text{Cr}^{5+}$  in its composition, which have been assessed by UV-Vis, FTIR and magnetic measurements. TEM micrographs show different particle shape related to the preparation method, synthesis conditions and the replacement of  $\text{V}^{5+}$  by  $\text{Cr}^{5+}$  or  $\text{P}^{5+}$ . Spherical particles have been obtained when an agent of the template is used and more elongated particle form has been observed in the rest of the cases. The replacement of  $\text{V}^{5+}$  by  $\text{Cr}^{5+}$  or  $\text{P}^{5+}$  causes a slight structural distortion as revealed by XRD and Raman measurement. Finally, photoluminescence spectroscopies (PL) show that the addition of Cr and P hampers an effective energy transfer. Despite of this, all investigated samples exhibit a strong luminescence in different regions of the electromagnetic spectrum.

The second part of this thesis arises from consideration of the special interest that, today, the obtaining of a phosphors emitting white light, incorporating in its composition emitting phosphors in the red region, blue and green of the visible spectrum. While phosphors that emit in the red and the green of the visible spectrum have been already widely studied, less well known is the emission which occurs at a wavelength corresponding to the color blue. In this sense,  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  with  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  orthophosphates exhibit a great emission centered in the blue range. These compounds crystallize in a NASICON-type structure and can be described as a three-dimensional network constituted by columns of octahedra  $[\text{ZrO}_6]$  shared vertices with six isolates tetrahedra  $[\text{PO}_4]$ . These unions give place an interstitial positions or hollow structure, called M1 and M2 sites, which are located randomly M and Eu atoms.

In order to achieve the total reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$ , samples  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Eu}^{2+}\text{-M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  were prepared by a sol-gel method in a reduction flow using different heating treatment. Finally, in the getting samples the total reduction was achieved and shows a strong luminescence in the blue-green region.

In order to reduce surface defects distinctive of nanophosphors were prepared  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4@\text{SiO}_2$  with  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$  y  $\text{Dy}$  nanocomposites. The surface defects cause a decrease of the quantum efficiency by non-radiative energy emission. Nanophosphors covered by a shell optically inert will increase the luminescent emission in addition to providing the material a subsequent functionalization.

Until now, homogeneous covered of these materials have been scarcely investigated. It is should be noted that in this research are obtained  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4@\text{SiO}_2$  luminescent nanocomposites with a homogeneous covered which is confirmed by FTIR measurement and TEM micrographs. Photoluminescence study revealed an increase

of the emission intensity to the nanocomposites compared with nanophosphor uncovered with a slight thickness.

## ***AGRADECIMIENTOS***

En primer lugar, me gustaría agradecer a la Dra. Josefa Isasi toda la confianza depositada en mi a lo largo de estos años. Por su paciencia y su apoyo, siempre incondicional. Gracias por transmitir esa ilusión y fortaleza, que te hacen seguir adelante.

Al Departamento de Química Inorgánica I, por permitirme formar parte de él y llevar a cabo este trabajo. Y en su nombre, a sus directores durante este tiempo, Emilio Morán y José Antonio Campo. Agradecer también a todo su personal; A Mati, secretaria del departamento y a los técnicos de laboratorio, Fernando y Puri, cuya ayuda resultó indispensable.

A todo el grupo de Materiales Híbridos Inorgánicos-Orgánicos, siempre dispuestos a ayudarme y prestarme su ayuda. Vosotros habéis hecho que todo sea más fácil y que esto sea posible. Ha sido un verdadero placer disfrutar la tesis con vosotros.

A Carlos Díaz-Guerra, por toda la ayuda prestada durante estos años. Gracias por introducirme al mundo de los materiales ópticos. Por enseñarme profesionalidad y seriedad. Gracias por todas nuestras charlas sobre diversos temas, porque todas me han enseñado y de todas ellas, me llevo algo.

Al grupo de Electrocerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio por su total disponibilidad y su ayuda prestada. A Amador, Marco, Carlos... gracias por recibirme tras cada paseo al ICV con una sonrisa.

Al grupo de Visión y Color de la Universidad de Alicante. En especial, gracias a Francisco Martínez Verdú, por abrirme las puertas de su laboratorio y de su grupo; a Esther, Eli y Barbará: gracias por vuestra ayuda y por hacerme más agradable la estancia allí.

A toda la gente del laboratorio. A Mónica, por tu gran disposición, siempre con una sonrisa; a Mar, por todas esas charlas en la rampa; a Estefanía, los nervios del grupo; A Carlos, por esos cafés de media tarde; A Raúl, por compartir ese año de

proyecto conmigo y hacer que vea con otros ojos la investigación realizada. A Mario, por comenzar conmigo ésta loca aventura de la investigación. Con todos vosotros he compartido despacho, laboratorio, horas de trabajo y muy buenos momentos.

A todas las personas que han pasado por el laboratorio durante este tiempo, porque todas y cada una de ellas han contribuido a que este trabajo salga adelante.

A Pablo, la persona que más me ha aguantado este tiempo en el laboratorio (incluso en los momentos cruciales). Gracias por compartir conmigo los malos y los buenos momentos. Por nuestras charlas interminables, tu ánimo y todo tú apoyo prestado, gracias.

Y muy especialmente a mi familia, porque sin vosotros hubiera sido imposible seguir adelante.

A todos, y cada uno de vosotros, GRACIAS.

*Lorena*

# Índice

## Capítulo 1. Introducción.

1.1. Marco general e interés. ....	3
1.2. Luminiscencia. ....	8
1.3. Fósforos activados. ....	11
1.3.1. $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$ .....	20
1.3.2. $\text{M}_{0.5-x}\text{Eu}^{2+}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ : logro de luz azul. ....	22
1.3.3. Nanocomposites luminiscentes.....	23
1.4. Preparación y obtención de nanofósforos .....	24
1.5. Referencias.....	28

## Capítulo 2. Objetivos. .... 37

## Capítulo 3. Preparación de muestras.

3.1. Sistema $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$ .....	42
3.1.1. Muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ siendo $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ o $\text{Nd}^{3+}$ . ....	42
3.1.2. Muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4$ con $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}$ o $\text{Dy}$ y $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ . ....	45
3.1.3. Muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ con $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9$ y $1$ . ....	47
3.2. Sistema $(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+})$ : $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . ....	48
3.2.1. Muestras $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . ....	48
3.2.2. Muestras $\text{M}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . ....	50
3.3. Sistema $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4@\text{SiO}_2$ .....	51

3.3.1. Nanocomposites $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4@\text{SiO}_2$ .....	51
3.4. Referencias.....	54

## Capítulo 4. Técnicas experimentales.

4.1. Difracción de rayos X (DRX).....	57
4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	63
4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y energía dispersiva de rayos X (EDS).....	65
4.4. Espectroscopía infrarroja.....	67
4.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) y espectroscopía del infrarrojo cercano (NIR).....	70
4.6. Espectroscopía Raman.....	72
4.7. Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	74
4.8. Medidas magnéticas.....	78
4.9. Referencias.....	81

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

### Sistema $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$

5.1. Muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ con $0 \leq x \leq 0.5$ y $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ o $\text{Nd}^{3+}$ .....	87
5.1.1. Estudio de muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .....	87
5.1.2. Estudio de muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .....	114
5.2. Muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4$ y $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ con $x = 0$ y $0.1$ .....	125
5.2.1. Estudio de muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4$ .....	125

5.2.2. Estudio de muestras $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ con $x = 0$ y $0.1$ .....	136
5.3. Muestras $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$ con $0 \leq x \leq 1$ .....	156
5.4. Referencias.....	176
<b>Sistema <math>(Eu^{3+}/Eu^{2+})</math>: <math>M_{0.5}Zr_2(PO_4)</math></b>	
5.5. Muestras $M_{0.5}Zr_2(PO_4)$ y $M_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)$ con $M^{2+} = Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ y $Ba^{2+}$ ...	185
5.6. Referencias.....	217
<b>Sistema <math>Ln^{3+}</math>: <math>YVO_4@SiO_2</math></b>	
5.7. Muestras $Ln^{3+}$ : $YVO_4@SiO_2$ con $Ln^{3+} = Er^{3+}$ , $Eu^{3+}$ y $Dy^{3+}$ .....	223
5.8. Referencias.....	239
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b> .....	<b>245</b>

# Capítulo 1

## **INTRODUCCIÓN**



## 1.1. Marco general e interés.

Los materiales luminiscentes, también conocidos como fósforos, son compuestos capaces de absorber radiación electromagnética de una determinada longitud de onda  $\lambda$  durante un periodo de tiempo y de emitirla con una longitud de onda mayor que la incidente.

Buena parte de estos materiales luminiscentes son sólidos cristalinos, aunque también los hay amorfos como los plásticos o los polímeros. La mayoría de ellos deben sus propiedades luminiscentes al hecho de ser “cristales impuros”; es decir, a que dentro de la estructura exista una impureza o un cierto porcentaje de dopaje. Un ejemplo típico es el rubí o cristal de óxido de aluminio, que por sí solo es completamente incoloro, pero si en él se sustituyen algunos de los átomos de aluminio por átomos de cromo, la presencia de cromo provoca que el óxido de aluminio sea capaz de transformar la luz solar en una luminiscencia de color rojizo, muy apreciada en joyería.

Aunque el estudio de los materiales luminiscentes no es reciente, la investigación que aborda la mejora de sus propiedades sigue, a día de hoy, resultando sumamente interesante a muchos científicos que trabajan para obtener materiales que muestren altos valores de rendimiento cuántico y estados de excitación de vida media larga, además de una alta estabilidad química y térmica. Y dentro de este escenario, el conjunto de investigaciones realizadas por científicos interesados, a lo largo de los años, ha hecho posible algunos de los diferentes y excelentes avances tecnológicos conseguidos en este campo [1, 2].

Como resulta evidente, el desarrollo de la tecnología relacionada con la preparación, procesado y las posibles aplicaciones de los materiales luminiscentes también ha avanzado, como muchas otras, tomando en consideración alguna de las necesidades sociales. Remontándonos en el tiempo, el precedente más antiguo referido a la iluminación fluorescente, quizá lo constituya el experimento realizado en 1707 por Francis Hauksbee, con el que se generaba una luz azulada por ionización electrostática del vapor de mercurio contenido en un dispositivo. Esta luz, suficiente luminosa, permitía poder leer un escrito en la oscuridad [2].

En 1856, el físico alemán Heinrich Geissler conseguía generar una luz de brillo azulado, tras encerrar un gas enrarecido en un tubo y someterlo a una descarga eléctrica. Debido a su diseño, con el tiempo este artilugio pasaría a denominarse «tubo

de Geissler».

En 1878, Joseph Wilson Swan inventaba la lámpara incandescente o dispositivo que produce luz a partir del calentamiento por efecto Joule de un filamento de wolframio [2]. Y justo dos años más tarde, en 1880, Thomas Alva Edison patentaba la primera bombilla incandescente de filamento de carbono, que comenzaba a ser comercialmente viable a partir de ese momento [2].

En la década de 1920 se mejoraba la bombilla incandescente, constituida por un filamento de wolframio, por introducción de un gas en su interior. La presencia del gas conseguía incrementar la vida media del filamento al reducirse la evaporación del wolframio [2].

Los primeros dispositivos de iluminación que posibilitaban el funcionamiento de la televisión en blanco y negro se fabricaban en 1937, entre estos aparatos cabe señalar: el tubo de rayos catódicos y el iconoscopio (dispositivo basado en el principio de emisión fotoeléctrica que posibilitaba la proyección de la imagen sobre un mosaico constituido por células fotoeléctricas emisoras de electrones que, asimismo, serán las encargadas de generar la señal de imagen). El desarrollo de esos sistemas haría posible las transmisiones regulares de TV electrónica en Francia y en el Reino Unido [2].

La década de 1960 contemplaría la puesta en funcionamiento de la lámpara de halogenuros metálicos que se desarrollaría de forma independiente en Europa y en los EE.UU [2]. Así, en 1965, se fabricaba la primera lámpara que contenía sodio a alta presión. Se conseguía de ese modo un aumento en la eficiencia de la luz y en su color, al tiempo que se ampliaba su uso en otras aplicaciones. Algo más tarde, en 1968, se daría un paso adelante en lo relativo al fenómeno de la iluminación, con la producción de las primeras lámparas de sodio blanco [2].

Las primeras lámparas fluorescentes trifósforo se desarrollaban en 1973 y con ellas se lograba un incremento de la luz emitida y de la durabilidad [2]. La alta eficiencia proporcionada por las lámparas fluorescentes provocaba el incremento de sus prestaciones a un nivel industrial en almacenes, edificios de oficinas y escuelas.

En paralelo, también ha acaparado la atención de los investigadores que trabajan en el diseño de nuevos dispositivos luminiscentes [2] el desarrollo de nuevos fósforos inorgánicos para su empleo en diodos emisores de luz (led) o LED (del acrónimo inglés *LED*, *light-emitting diode*), también ha acaparado la atención de los

investigadores que trabajan en el diseño de nuevos dispositivos luminiscentes [2].

En 1962, Nick Holonyak Jr. inventa el primer led de luz visible roja. Este dispositivo estaba basado en una mezcla de arseniuro de galio (GaAs) y fosfuro de galio (GaP) y dio paso a una nueva era en lo relativo al tema de la iluminación. Más tarde, se fabricaron ledes verdes basados en un fosfuro de aluminio-galio-indio (AlInGaP), lográndose así un incremento de la luminosidad.



Las investigaciones se continuaron con el deseo de ampliar el rango del color de las luces led y de incrementar su brillo. Y ya en 1977, se ideó el primer láser de pozo cuántico que incorporaba tecnología de bajo consumo.

En 1993, Shuji Nakamura inventa el primer led de luz azul constituido por InGaN, formado por la combinación de nitruro de galio (GaN) y nitruro de indio (InN). Este descubrimiento constituyó un gran avance en la búsqueda de sistemas de iluminación de estado sólido.



Aunque los ledes habían sido inventados y fabricados, su utilización estaba limitada a usos muy específicos. Y fue en 1995, cuando se usaron por primera vez en las señales de tráfico, donde pudo observarse que suponían un ahorro energético notable, al proporcionar una vida útil extremadamente larga, siendo mínimo su calentamiento.

Con respecto a las lámparas fluorescentes y otras fuentes de luz incandescente [2], es cierto que la emisión producida por los ledes es mucho más eficiente, más económica y mucho más respetuosa con el medio ambiente, incluso, si se le compara con la que proporcionan las bombillas de luz incandescente de bajo consumo. Esta mejora en sus características ha incrementado, a día de hoy, su empleo de un modo masivo.

La eficiencia energética de un led es medible en términos de energía luminosa (bajo consumo, mayor tiempo de vida, resistencia a las vibraciones y reducida emisión de calor) o de respeto hacia el medio ambiente al no contener mercurio que es altamente nocivo y posibilita el envenenamiento del entorno.

La Figura 1 recoge a modo de resumen los diferentes tipos de fuentes de iluminación que han sido utilizadas y patentadas a lo largo de los años [2].



Figura 1. Diferentes tipos de fuentes de iluminación.

Desde que se inventara el led de luz azul, muchos investigadores han estudiado la posibilidad de conseguir una luz blanca artificial que se asemeje a la luz del día. Y así, han encontrado que esta luz blanca se puede generar combinando la luz de ledes rojo, verde y azul (conocidos como ledes RGB, (Figura 2)). A su vez, estas emisiones se pueden ajustar variando las proporciones de cada uno de ellos.

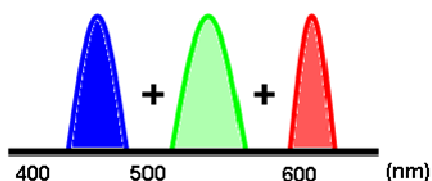


Figura 2. Esquema que muestra una posibilidad de obtención de luz blanca a partir de la combinación de tres ledes de colores azul, verde y rojo.

Es cierto que las prestaciones ofrecidas por los fósforos que combinan el azul, verde y rojo son buenas, pero, no cabe duda que el diseño de un determinado dispositivo luminescente que haga uso de tres diodos emisores de luz, va a aumentar su complejidad y, por consiguiente, su coste. Por otra parte, también se ha de tener en cuenta que la eficiencia proporcionada por los ledes verdes es inferior a la mostrada por la luz roja y azul [2].

Los inconvenientes señalados condujeron, en su momento, a que se investigara en el desarrollo y en la posterior aplicación de un fósforo de luz amarilla, concretamente en un granate de itrio y aluminio,  $Y_3Al_5O_{12}$ . Su emisión, combinada con la de color azul procedente de un diodo, también generaba una luz blanquecina de alta luminosidad que vino a denominarse *luz de luna* (Figura 3).

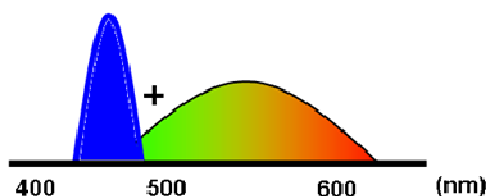


Figura 3. Esquema que muestra una segunda posibilidad de obtención de luz blanca por combinación de la luz de un led azul y un fósforo amarillo.

Aunque el uso de un solo diodo combinado con un fósforo abarata los costes y aumenta la eficiencia del dispositivo diseñado, el rendimiento cuántico del color de la luz resultante (*luz de luna*) es bajo como consecuencia de la deficiencia en luz roja [2].

A día de hoy, se busca la generación de una luz blanca que muestre alta eficiencia energética y que sea proporcionada por láseres de estado sólido. Esta luz puede obtenerse por combinación de tres fósforos que, bajo excitación por luz ultravioleta, emitan en las regiones roja, verde y azul del espectro visible (Figura 4). Como cabe esperar, el dispositivo diseñado con esos fósforos poseerá un excelente índice de reproducción cromática y una alta tolerancia de color.

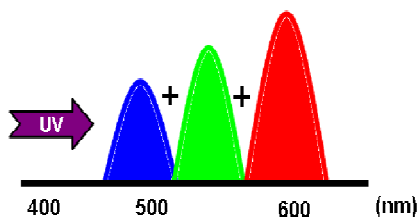


Figura 4. Esquema que muestra una tercera posibilidad de obtención de luz blanca a partir de fósforos de los tres colores, sometidos a excitación UV.

En el ámbito tecnológico, calidad y longevidad van a ser factores clave para distinguir entre el éxito y el fracaso del funcionamiento de un cierto dispositivo, y es evidente, que ambas variables son dependientes de la naturaleza y características específicas de los materiales fósforos que forman parte de esos dispositivos (color que generan, rendimiento luminoso o estabilidad). En este sentido, va a ser la investigación la que haga viable el disponer de materiales químicamente estables [1, 2] que, tras ser insertados en el correspondiente dispositivo luminiscente, generen luz de mayor contraste, especialmente en lo referido a las componentes del rojo y del verde del espectro visible [2], o que posibiliten el logro de luz de alto rendimiento cuántico.

## 1.2. Luminiscencia.

Al hacer incidir radiación electromagnética sobre un material pueden darse procesos tales como son transmisión, reflexión, dispersión y emisión. Si la longitud de onda de la radiación incidente  $\lambda$  sea del orden de la diferencia entre los niveles energéticos del material, la radiación electromagnética será absorbida, pasado un tiempo, esta radiación volverá a ser emitida en forma de radiación (luz) o de calor.

Se denomina luminiscencia al fenómeno que envuelve el proceso de absorción de energía por parte de un material y el posterior proceso de emisión de luz. La energía empleada en la excitación puede ser generada usando diferentes fuentes de excitación y ello producirá distintos tipos de luminiscencia (véase Tabla 1) [1-3].

Tabla 1. Tipos de luminiscencia en función de la fuente de excitación.

<b>Tipo de luminiscencia</b>	<b>Fuente de excitación</b>
Bioluminiscencia o quimioluminiscencia	Reacciones químicas
Catodoluminiscencia	Electrones
Electroluminiscencia	Campo o corriente eléctrica
Piezoluminiscencia o triboluminiscencia	Energía mecánica
Radioluminiscencia	Rayos X, $\alpha$ -, $\beta$ - o rayos $\gamma$
Termoluminiscencia	Calor
Fotoluminiscencia	Luz

Al producirse el proceso de absorción de energía, los electrones situados en el estado fundamental se promueven a estados energéticos excitados de energía superior y, tras permanecer en él un intervalo de tiempo más o menos corto, retornan al estado fundamental o estado de mínima energía. En ese retorno se produce una emisión espontánea de luz que puede darse en forma de transición radiativa, con emisión de un fotón de energía (luminiscencia), o disipando la energía extra en forma de calor a partir de la generación de fonones o vibraciones colectivas de la red cristalina [1, 3]. Este fenómeno conocido como desexcitación no radiativa (o relajación multifonónica), va a provocar un incremento de la temperatura del material.

La promoción de un electrón de un nivel de baja energía a otro de energía superior va a hacer necesario un aporte de energía externo y esa diferencia energética de valor constante para cada átomo, posibilitará las transiciones electrónicas. En el caso de átomos aislados, se producirá absorción o emisión de energía en forma de cuantos de luz, a valores de longitudes de onda  $\lambda$  relacionados con los tránsitos electrónicos entre niveles de energía diferente. Por tanto, a partir del análisis de las transiciones electrónicas, será posible determinar las líneas de absorción y de emisión características del átomo considerado.

La frecuencia de la radiación emitida correspondiente a una línea espectral viene dada por la relación de Planck [3-5]:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

donde  $\Delta E$  es la diferencia de energía existente entre el estado fundamental y el excitado;  $\nu$  es la frecuencia,  $\lambda$  es la longitud de onda;  $c$  es la velocidad de la luz en el

vacío y  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ).

En función del tiempo que media entre la absorción de energía y la posterior emisión de luz, se va a producir los fenómenos físicos conocidos por fluorescencia y fosforescencia.

Se denomina fluorescencia al fenómeno producido cuando la transición electrónica no implica un cambio de espín y la emisión es prácticamente simultánea a la absorción ( $t < 10^{-9} \text{ s}$ ). El ciclo completo es muy breve, transcurre en tiempos del orden de los nanosegundos, por lo que se puede considerar prácticamente instantáneo. Este tiempo tan corto es lo que diferencia a la fluorescencia del fenómeno luminoso conocido como fosforescencia.

La fosforescencia es un proceso que sucede cuando la transición del estado excitado al fundamental es más lenta ( $t > 10^{-9} \text{ s}$ ) debido al cambio de espín electrónico entre estados energéticos intermedios [6, 7]. La Figura 5 representa un esquema simplificado de ambos procesos.

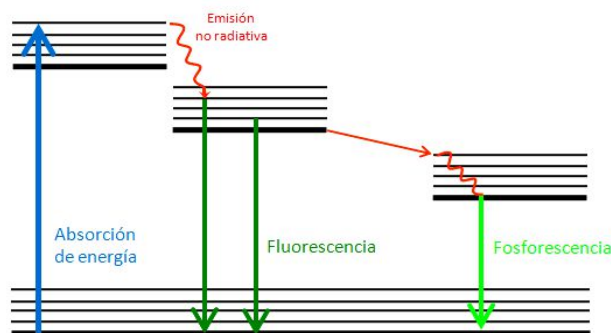


Figura 5. Esquema que ilustra los procesos de fluorescencia y fosforescencia.

La fluorescencia constituye un tipo particular de luminiscencia, propia de sustancias que son capaces de absorber energía en forma de radiación electromagnéticas de una longitud de onda, para luego emitir parte de esa energía en forma de radiación electromagnética de longitud de onda diferente. En general, las sustancias fluorescentes absorben radiación electromagnética de onda corta (radiación gamma, rayos X, UV, etc.) y luego la emiten nuevamente a una longitud de onda más larga.

Las sustancias que son capaces de emitir luz al ser excitadas por diferentes tipos de radiación se denominan fluoróforos. Dependiendo de la longitud de onda  $\lambda$  a la que emita el compuesto fluorescente, es posible obtener una amplia variedad de colores. Los ejemplos más notables de fluorescencia ocurren cuando la luz se absorbe en la región ultravioleta del espectro, invisible al ojo humano, y se emite en la región visible [1-5]. Los materiales fluorescentes son comunes en pantallas de tubo de rayos catódicos (pantallas CRT), sensores y ledes blancos.

En los materiales fosforescentes, al existir un retraso temporal entre la absorción de energía y la posterior emisión de fotones, las sustancias continúan emitiendo luz durante un tiempo prolongado, incluso tras la eliminación de la fuente de excitación, ya que la energía absorbida se libera de una forma más lenta [6, 7]. Los materiales fosforescentes son conocidos por su uso en pantallas de radar y juguetes que brillan en la oscuridad.

### 1.3. Fósforos activados.

Los fósforos activados son compuestos en cuya composición se incluyen metales de transición o tierras raras. Algunos de ellos se componen de una matriz anfitrión o red huésped y un ion activador luminiscente [1]. Los iones activadores son típicamente cationes que poseen electrones en las capas 3d y/o 4f capaces de ser excitados a otros niveles con aporte de energía.

En la Figura 6 se muestra un esquema del proceso de luminiscencia, donde se refleja la excitación originada por la absorción de un fotón por parte del ion activador, la relajación posterior y la emisión de radiación en forma de luz [1-5].

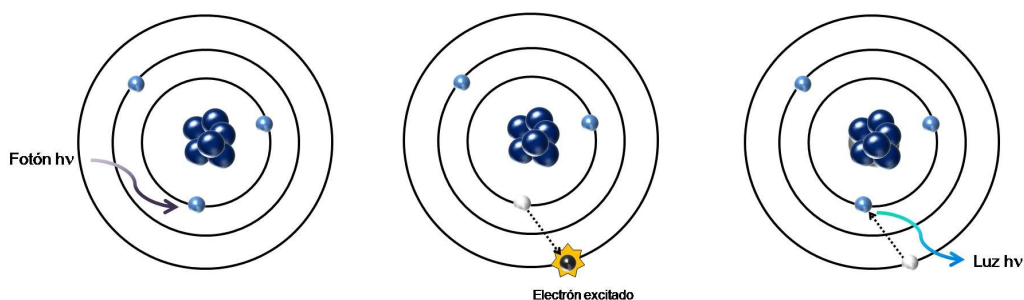


Figura 6. Proceso de excitación y emisión luminiscente que se produce en un ion activador.

Tomando en consideración las potenciales aplicaciones tecnológicas de los materiales fósforos que contienen iones lantánidos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ), se observa que, a día de hoy, son objeto de un interés notable por parte de la comunidad científica. Muchos de ellos se encuentran ya incluidos en diferentes dispositivos: elementos de iluminación, láseres de estado sólido, sistemas de comunicación por fibra óptica o ciertos dispositivos fotónicos, entre otros. Sus interesantes propiedades ópticas (amplia gama de emisión y alta eficiencia cuántica), derivadas de las características únicas que les otorgan sus configuraciones electrónicas, les permite la emisión de fotones en prácticamente toda la región visible del espectro electromagnético y en la región del infrarrojo cercano (NIR) (Figura 7) [1-5].

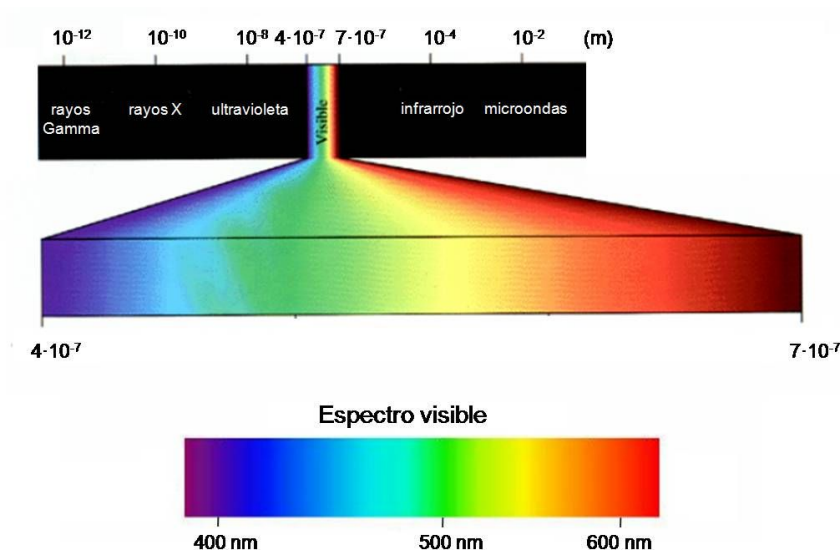


Figura 7. Esquema del espectro electromagnético e imagen ampliada del espectro visible.

En un fósforo se encuentra que su eficiencia cuántica es dependiente del proceso de relajación que tiene lugar entre la activación y la posterior emisión de energía [1-5]. En la relajación, la energía se transfiere a la matriz en forma de calor, proceso que ha de minimizarse con el fin de extraer la mayor eficiencia luminosa (relación entre la energía emitida y absorbida). En materiales fósforos de iones lantánidos, un incremento efectivo de la eficiencia cuántica puede lograrse por transferencia de energía de la matriz anfitrión, lugar donde se localizan los iones activadores de la luminiscencia, a los iones lantánidos. Para que dicha transferencia tenga lugar de

forma efectiva, se habrá de superar las bajas absorciones asignables a las transiciones 4f-4f de los cationes  $\text{Ln}^{3+}$ , que por paridad están prohibidas [1-5].

Es conocido que todos los iones lantánidos poseen electrones en la capa semillena  $4f^N$  ( $N = 1-14$ ) [1-5] y son esos electrones los responsables de las transiciones ópticas. Al ser la capa 4f es más profunda en relación a las 5s y 5p, los electrones externos (2 ó 6) situados en las capas 5s y 5p, apantallan y protegen a los electrones situados en las capas internas 4f que se encuentran parcialmente llenas. De modo que cuando un ion lantánido se inserta en una matriz anfitrión sólida, debido al apantallamiento de las capas externas, los electrones de ese ion, localizados en los orbitales 4f, se van a ver poco afectados por el entorno de átomos vecinos. Y por este motivo, los niveles energéticos de los iones lantánidos dentro de una matriz anfitrión estarán muy próximos a los correspondientes al del ion libre [2-5].

A la hora de interpretar las propiedades ópticas de los iones lantánidos, se hace visible el gran apantallamiento sufrido por los orbitales 4f. En los espectros registrados se encuentra bandas de absorción y de emisión asociadas a las diferentes transiciones electrónicas del ion lantánido considerado, y en ellas se hacen visibles anchos de banda muy reducidos. Este hecho contrasta con las bandas anchas observadas en el caso de los metales de transición con configuración electrónica  $d^N$  ( $N = 0-10$ ) que presentan capas d incompletas y que son muy utilizados como centros ópticos activos [4, 5, 8]. Por consiguiente, las propiedades ópticas de matrices anfitrión que contienen iones lantánidos, pueden interpretarse considerando, de forma previa, las bandas se han determinado para el ion libre.

En los iones lantánidos las transiciones electrónicas intraionicas son las más probables y, al estar parcialmente ocupados los orbitales 4f, estas transiciones tendrán lugar entre los estados  $4f^N$  del ion. Las energías requeridas entre orbitales 4f, para que un electrón pase de una posición energética a otra, se encuentran comprendidas en el rango de energías de la luz visible y tendrán lugar tras la absorción o emisión de fotones cuya longitud de onda corresponda al visible, pudiendo además, en ciertos casos, alcanzar el infrarrojo o ultravioleta cercanos [1-5, 9-12].

El hamiltoniano que define los niveles de energía de los electrones situados en las capas incompletas del ion libre, puede expresarse como la suma de tres términos:

$$H_{FI} = H_0 + H_{e-e} + H_{s-o}$$

donde  $H_0$  es el término relacionado con la interacción coulombiana existente entre el

electrón, el núcleo atómico y un promedio de los electrones que ocupan los orbitales más cercanos al núcleo;  $H_{e-e}$  describe la interacción entre los electrones localizados en capas incompletas y  $H_{s-o}$  es el término asociado a la interacción espín-órbita, es decir, al efecto del campo magnético que siente el electrón en el átomo.

A menudo, el término  $H_{e-e}$  es el predominante, seguido del de espín-órbita,  $H_{s-o}$ , por lo que, de acuerdo con la aproximación de Russell-Saunders, ambos deben ser tratados en este orden. Sin embargo, la validez de esta aproximación va a depender del número atómico, ya que esta relación se invierte en átomos de número atómico elevado y, en este caso, el análisis de los niveles energéticos debe realizarse de otro modo.

Conviene recalcar que, todo lo que se ha descrito hasta aquí, está referido a átomos aislados. Los átomos reales, sin embargo, nunca se encuentran solos y las interacciones existentes entre ellos provocan perturbaciones que generan multiplicidad de líneas espectrales de diferentes frecuencias, todas ellas relacionadas con el retorno electrónico al estado fundamental de energía.

Así, cuando un ion lantánido se incorpora a un sólido cristalino o vítreo, se debe tener en cuenta la interacción entre el ion y los iones vecinos presentes. En este caso, el hamiltoniano total  $H$  que considera la interacción de los electrones del ion lantánido con su entorno más próximo, viene dado por [1, 3-5]:

$$H = H_{FI} + H_{C-C} + H_v$$

donde es el  $H_{FI}$  es el hamiltoniano del ion libre (previamente descrito),  $H_{C-C}$  es el hamiltoniano del campo del cristal, que tiene en cuenta el campo electrostático creado por el resto de la red (suponiendo la red estática) en el entorno del electrón considerado y  $H_v$  representa la interacción con la componente vibracional de la red.

Para el caso de los iones lantánidos trivalentes se cumple que  $H_{FI} > H_{C-C} > H_v$ , de modo que puede aplicarse la teoría de perturbaciones para calcular las funciones de onda en cada uno de los estados. Como resultado, las soluciones al hamiltoniano del ion libre están caracterizadas por los números cuánticos  $n$  (número cuántico principal) y  $l$  (número cuántico de momento orbital) que, en el caso particular de los iones lantánidos  $Ln^{3+}$ , se corresponden con valores de  $n = 4$  y  $l = 3$ , pertenecientes a electrones que se localizan en la capa 4f. Así, en virtud de las configuraciones electrónicas de esos iones, existe una gran cantidad de niveles electrónicos cuyo

número viene definido por la ecuación:

$$\frac{(4l+2)!}{n!(4l+2-n)!} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \text{ si } l = 3 \quad [3]$$

Para cada configuración electrónica, la interacción entre el momento magnético orbital y el momento magnético de espín va a provocar que los niveles de energía de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  se desdoblén. De modo que los estados o niveles de energía resultantes pueden describirse a partir del esquema de acoplamiento  $LS$  o *Russell-Saunders*. Este esquema considera, en principio, la interacción entre los diferentes espines electrónicos,  $\mathbf{s}_i$ , para dar lugar a un momento magnético angular de espín ( $\mathbf{S}$ ) y, después, los momentos angulares orbitales,  $\mathbf{l}_i$ , cuya interacción genera un momento angular orbital total ( $\mathbf{L}$ ). Finalmente, la contribución de ( $\mathbf{S}$ ) y de ( $\mathbf{L}$ ) da origen al momento magnético angular total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  [1, 3-5].

En el escenario descrito, para niveles que se encuentran cercanos, se define el término multiplicidad  $(2S+1)$ . Y de esta manera, los diferentes estados electrónicos correspondientes a un ion lantánido quedan definidos según el multiplete  $^{2S+1}L_J$ , que es denominado término espectroscópico, y que se compone de un total de  $(2S+1) \cdot (2L+1)$  estados posibles [1, 3-5], donde  $S$  y  $L$  hacen referencia al momento angular de espín electrónico y el momento angular orbital, respectivamente. Así mismo, los valores de  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$  se designan con las letras  $S, P, D, F, G, H, I, K, L$ .

Debido al acoplamiento entre el momento angular orbital y el momento angular de espín electrónico, los multipletes  $^{2S+1}L_J$  se encuentran, a su vez, degenerados y presentan un total de  $(2J+1)$  microestados posibles, donde  $J$  es el momento angular total (suma de  $L$  y  $S$ ) con valores que se encuentran comprendidos dentro del rango de  $(L+S)$  a  $(L-S)$  [1, 3-5].

En el entorno de un ion  $\text{Ln}^{3+}$  localizado en una red anfitrión, también va a existir una distribución de carga asociada a los iones circundantes. Se generará así un campo eléctrico conocido como "campo cristalino", que va a ejercer una clara influencia sobre la configuración electrónica de ese ion. En base a este fenómeno, se originarán nuevos multipletes, separados entre sí en una distancia proporcional al valor de  $J$  del nivel de energía más elevado. Y cada nivel  $J$ , que se encuentra desdoblado en  $(2J+1)$  niveles, ahora puede desdoblarse de nuevo, total o parcialmente, en base al efecto del campo externo creado por el entorno de iones circundantes constitutivos del sólido. Este desdoblamiento conduce a los estados

denominados niveles *Stark* que van a estar caracterizados por diferentes valores del número cuántico  $M_J$ . En la Figura 8 quedan esquematizados los diferentes desdoblamientos descritos.

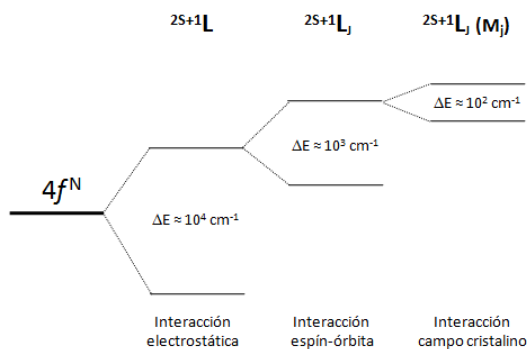


Figura 8. Representación esquemática del desdoblamiento de niveles de energía de un ion lantánido.

Como se ha descrito, en los iones lantánidos los electrones situados en orbitales  $4f$  están apantallados por las capas  $5s$  y  $5p$  y este hecho provoca que el efecto del campo cristalino sea muy débil. No obstante, aun siendo muy débil, al tratarse de un campo eléctrico externo, este efecto puede romper, aunque sea de modo parcial, la degeneración de los niveles *Stark* [1, 3-5]. En este sentido, cabe señalar que, cuanto más baja es la simetría del campo del cristal, tanto menor es la degeneración de los niveles. Así, para un valor de  $J$  entero las simetrías triclinica, monoclinica y ortorrómbica suprimen completamente la degeneración de los multipletes; mientras que para  $J$  semientero, son todas las simetrías a excepción de la cúbica suprimen la degeneración de los multipletes  $2S+1L_J$ . En relación a los niveles *Stark*, para  $J$  entero van a ser no degenerados; mientras que para  $J$  semientero son doblemente degenerados (dobletes Kramers). En la Figura 8 puede observarse que la separación entre multipletes por efecto de la interacción espín-órbita es del orden de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , de modo que las transiciones ocurridas darán lugar a absorciones o emisiones ópticas observables. Sin embargo, la separación entre niveles *Stark* del mismo multiplete suele ser del orden de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  y originarán absorciones en la región de microondas.

Para los iones trivalentes de los lantánidos toda esta información queda recogida en el diagrama de Dieke (Figura 9), donde se representan los diferentes niveles y la energía de cada multiplete  $^{2S+1}L_J$ .

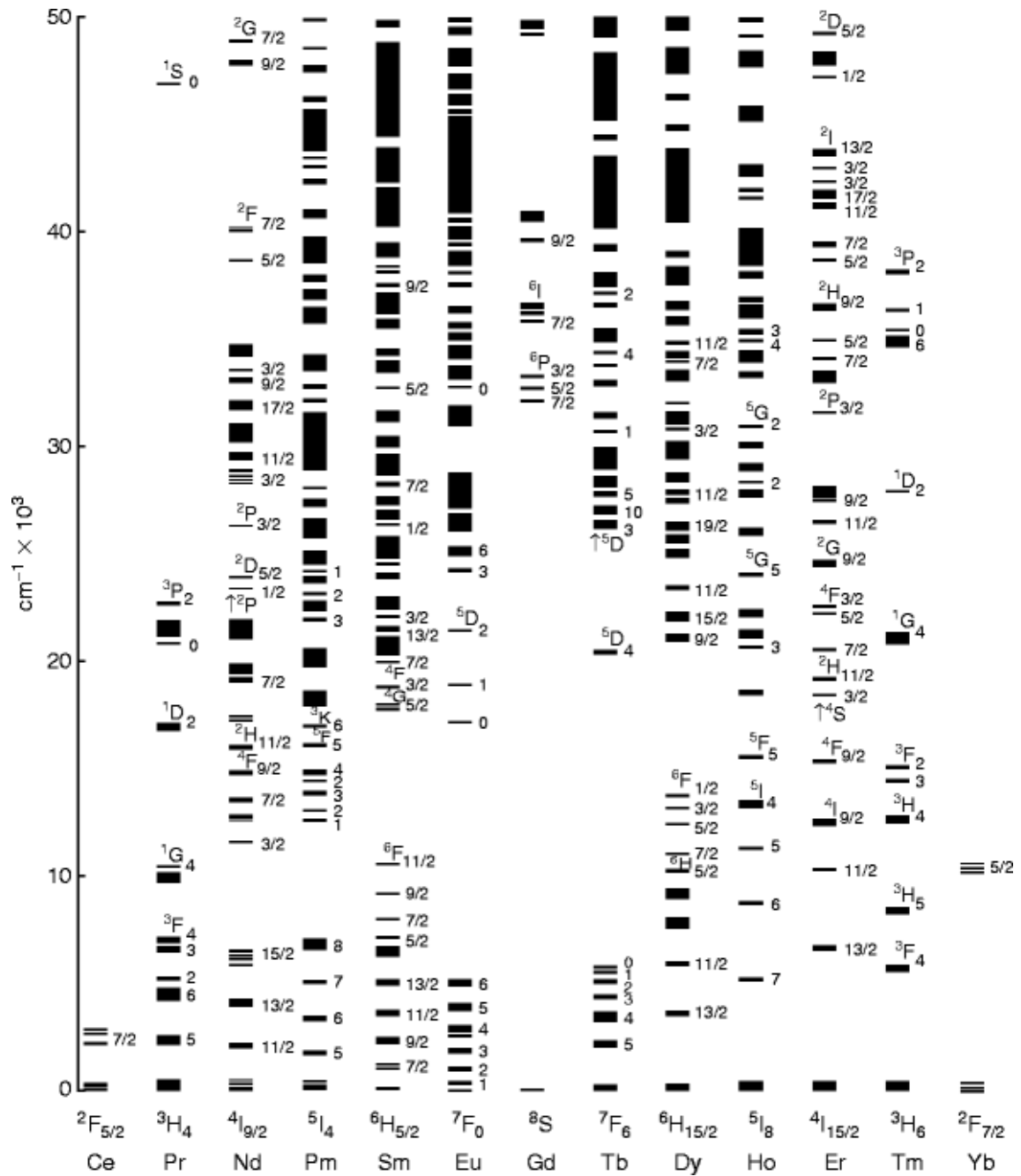


Figura 9. Diagrama de Dieke [13].

Cuando se estudia la luminiscencia de los iones lantánidos se observa que no todas las transiciones entre los diferentes estados se encuentran permitidas, existen unas reglas de selección que limitan su número. El estudio de las probabilidades y de la relación de intensidad de las diferentes transiciones posibles fue realizado simultáneamente, aunque de forma independiente, por Judd y Ofelt en 1962 [14, 15].

La teoría de Judd-Ofelt [16] considera que como resultado de la interacción entre el ion y el campo cristalino (si no es centrosimétrico), puede tener lugar la mezcla de estados  $4f^N$  que poseen una paridad dada, con estados de distinta paridad ( $4f^{N-1}5d$ ). Quiere esto decir que el campo cristalino podría tratarse como una perturbación de primer orden, que da lugar a mezcla de estados de paridad distinta (par si el número cuántico  $l$  es par e impar si el número cuántico  $l$  es impar). Para que esto ocurra, el grupo de simetría generado en el entorno del ion no debe tener centro de inversión, o si lo tiene, los fonones de la red, con una paridad, pueden mezclar también las funciones de onda de niveles f-f con niveles f-d, aunque de manera menos intensa, ya que esto constituye una perturbación de segundo orden. Esta mezcla de estados, aunque no modifica su posición energética, provoca que las paridades del estado inicial y del estado final sean las opuestas y la transición se producirá, entonces, por un mecanismo del tipo dipolo eléctrico.

Este tratamiento de mezcla de paridad, debida la perturbación del campo cristalino, conduce a reglas de selección diferentes para las transiciones f-f que son debidas a: momentos dipolo eléctrico (ED), dipolo magnético (MD) y cuadrupolar eléctrico (QE). Estas reglas de selección se resumen en la Tabla 2. Cabe señalar que las transiciones debidas MD y las QE son mucho menos intensas (del orden de  $10^5$  y  $10^8$  veces) que las ED.

Tabla 2. Reglas de selección para transiciones f-f intraionicas.

Tipo de transición	Paridad	$\Delta S$	$\Delta L$	$\Delta J^{(*)}$
ED	Opuesta	0	$\leq 6$	$\leq 6$ (2, 4, 6 si J o J'=0)
MD	Misma	0	0	0, $\pm 1$
EQ	Misma	0	0, $\pm 1$ , $\pm 2$	0, $\pm 1$ , $\pm 2$

(\*) las transiciones  $J = 0$  a  $J' = 0$  siempre están prohibidas.

### Transiciones 4f-4f.

En los lantánidos, las transiciones electrónicas más probables tienen lugar entre los diferentes estados  $4f^N$  ( $N = 1-14$ ) de un mismo átomo. Esto es debido a que estos estados están parcialmente ocupados; aunque también es posible observar transiciones mucho más energéticas  $4f \rightarrow 5d$ . Como las energías requeridas para que un electrón pase de un nivel a otro, se encuentran en el rango de la luz visible, las transiciones  $4f \rightarrow 4f$  pueden ocurrir tras la absorción o emisión de luz correspondiente al visible, e incluso, en ciertos casos también es posible utilizando radiaciones pertenecientes al infrarrojo o ultravioleta cercano [2-5, 8].

De acuerdo con las reglas de selección generales para iones lantánidos, atendiendo a la regla de selección de *Laporte*, están prohibidas las transiciones entre diferentes estados con configuración  $4f^N$ . Esta regla establece que en una molécula o ion centrosimétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay cambio de la paridad y, por tanto, no pueden ser las de tipo dipolo eléctrico. En este caso, las bandas de emisión y absorción observadas podrían ser debidas a transiciones de tipo dipolar magnético o cuadrupolar eléctrico, por lo que su intensidad debería ser muy pequeña. No obstante, se encuentra que las emisiones y absorciones visualizadas presentan bastante intensidad, resultando además muy características, ya que dan lugar a bandas muy estrechas y bien localizadas en base al apantallamiento de los orbitales 4f [2-5, 8].

### **Transiciones 4f-5d y de transferencia de carga.**

La promoción de un electrón de la capa 4f a la capa 5d está permitida por paridad. Estas transiciones 4f-5d son más anchas que las transiciones f-f y su energía depende, en gran medida, del entorno cristalino del ion, ya que los orbitales 5d son externos e interactúan directamente con los orbitales del entorno. Las transiciones de transferencia de carga también se encuentran permitidas y dependen, al igual que las transiciones 4f-5d, del entorno cristalino [2-5, 8].

### **Transiciones no radiativas.**

Las transiciones no radiativas se producen cuando los electrones pasan de los estados excitados al nivel fundamental, emitiendo en forma de fotones y a través de fonones. Por lo general, ambos procesos tienen lugar [1-5].

En los iones lantánidos la probabilidad de relajación multifonónica ( $k_{NR}$ ) depende de la separación energética o *gap* existente entre el estado inicial y el estado final. Su expresión viene determinada por la *ley del gap*:

$$k_{NR} = \beta \cdot \exp(-\alpha \Delta E) \quad [5]$$

donde  $\Delta E$  es la energía del *gap* y los parámetros  $\beta$  y  $\alpha$  son constantes para el mismo material (son función de la matriz cristalina) e independientes de los estados involucrados  $4f^N$ .

La ley del gap es independiente del ion lantánido que se incorpora a la matriz anfitrión. Cuando el valor de  $\Delta E$  es pequeño, la emisión de fonones disminuye. Por tanto, el proceso de emisión radiativa en forma de luz es el dominante. Por el contrario, si  $\Delta E$  es grande, la probabilidad de transición de fonones puede ser muy alta y puede ocurrir que la transición radiativa del nivel excitado superior no se lleve a cabo. Aunque no es una ley genérica, resulta válida para los iones de tierras raras en base al bajo nivel de interacción existente entre el ion y la red.

#### **1.3.1. $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$ .**

El ortovanadato de itrio de fórmula  $\text{YVO}_4$ , y estructura tipo zircón, se ha estudiado ampliamente como matriz láser de estado sólido. Entre las características más

relevantes de su estructura cabe señalar la alta estabilidad de las fases cristalinas obtenidas cuando se sustituyen iones  $Y^{3+}$  por iones  $Ln^{3+}$ , su elevada conductividad térmica y las eficaces absorciones y emisiones de los iones  $Ln^{3+}$  que se incorporan en su interior. Estas características, unidas a su alto umbral de daño, sus buenas propiedades mecánicas y su alta estabilidad química, le hacen ser un buen candidato a la hora de poder actuar como red anfitrión de ciertos iones luminiscentes [9-12].

Constituyéndose como red de acogida de iones luminiscentes, el óxido  $YVO_4$  puede someterse a luz UV, de forma que la energía proporcionada puede ser transferida desde la matriz anfitrión a los centros luminiscentes [17]. En el sistema  $Ln^{3+}:YVO_4$ , el proceso de transferencia de energía ocurre de manera fácil y eficiente: los grupos  $VO_4^{3-}$  absorben la energía proporcionada, siendo la intensidad de absorción muy elevada, y posteriormente esa energía es transferida de forma eficaz a los iones  $Ln^{3+}$  ópticamente activos.

La posibilidad de poder incorporar en la red zircón  $YVO_4$  diferentes iones luminiscentes que emitan en diversas regiones del espectro visible, otorga un amplio y alentador potencial tecnológico a los materiales sintetizados dentro del sistema  $Ln^{3+}:YVO_4$ . Este potencial es derivado de sus interesantes propiedades ópticas. En particular,  $Eu^{3+}:YVO_4$  es conocido por ser un fósforo rojo muy eficiente que presenta un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia de un 70%, muy superior al que ofrece este mismo compuesto cuando no se dopa con europio [18-20]. Los fósforos sintetizados dentro del sistema  $Er^{3+}:YVO_4$  también han constituido objeto de interés a la hora de buscar dispositivos láser de estado sólido que operen en la región verde del espectro visible y que sirvan de guías de onda que trabajen en la región del infrarrojo cercano [21]. De hecho, las fibras ópticas dopadas con  $Er^{3+}$  se utilizan, a día de hoy, en amplificadores de telecomunicaciones, en láseres para procesos de mecanizado y en algunas aplicaciones médicas [22].

También  $Nd^{3+}:YVO_4$  se ha utilizado como un material láser [23, 24] en base a sus excelentes propiedades térmicas, ópticas y mecánicas [25], y en para láseres de estado sólido bombeados por diodos, por su alta eficiencia de luminiscencia. Su alta emisión estimulada, comparada con la del Nd:YAG [26], lo hace potencialmente útil para su aplicación en diversos dispositivos y pantallas de alto rendimiento [27]. Así mismo, materiales luminiscentes que se preparan dentro del sistema  $Dy^{3+}:YVO_4$  [28] y que emiten en la región amarilla y azul del espectro visible, pueden utilizarse como fósforos de dos colores [29].

Dentro de esta línea de trabajo, en el sistema  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$  se continúa investigando, además, en la sustitución de vanadio por diferentes cationes pentavalentes. La finalidad es influir en las propiedades de los materiales resultantes [10-12].

### 1.3.2. $\text{M}_{0.5-x}\text{Eu}_x^{2+}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ : logro de luz azul.

Como se ha descrito en esta introducción, un interés especial presenta, hoy, la obtención de un fósforo emisor de luz blanca que incorpore en su composición a otros que emitan en la zona del rojo, azul y verde del espectro visible [30, 31]. Y si bien los fósforos que emiten en el rojo y en el verde del espectro visible han sido ampliamente estudiados, menos conocida es la emisión que se produce a una longitud de onda correspondiente al color azul.

Diversos estudios han mostrado que la emisión del catión  $\text{Eu}^{2+}$  se encuentra centrada en la zona azul del espectro visible [32-34]. En base a estas evidencias experimentales, algunas investigaciones se encuentran hoy focalizadas hacia el aislamiento de fósforos que incorporen el catión  $\text{Eu}^{2+}$  en su composición.

Se han descrito algunos artículos que versan sobre el dopaje con europio de ortofosfatos de estequiometría  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  con  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , que cristalizan con estructura tipo NASICON [35, 36]. Debido a la versatilidad de esta matriz, el NASICON, en sí mismo, ha sido ampliamente investigado en estudios de conductores iónicos [37], cerámicas de baja expansión térmica [38] o materiales luminiscentes [39].

Algunos de los estudios realizados en materiales luminiscentes tipo NASICON han mostrado que los fosfatos de metales alcalinotérreos dopados con europio,  $\text{M}_{0.5-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  presentan un amplio potencial de aplicación en base a la interesante emisión luminiscente generada por la sustitución de  $\text{M}^{2+}$  por  $\text{Eu}^{2+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$  [36]. A su vez, también presentan una inhibición parcial de la emisión de luminiscencia o *quenching* que se ha atribuido al ligero desplazamiento existente entre el nivel fundamental y los estados excitados [35]. Si se consigue reducir esa diferencia, se posibilita la obtención de fósforos luminiscentes de alta eficiencia cuántica que, bajo excitación UV, han de resultar de utilidad para su empleo en dispositivos láser y materiales ópticos [30].

En relación al aislamiento de fases de composición  $\text{M}_{0.5-x}\text{Eu}_x^{2+}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , rara vez se ha descrito en la literatura que en la fórmula exista esa composición nominal, y

normalmente se ha aportado información referida a la obtención de fases que en la fórmula, muestran una reducción parcial del catión  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ .

### 1.3.3. *Nanocomposites* luminiscentes.

Es conocido que las nanopartículas luminiscentes, generalmente, presentan defectos superficiales, que provocan una disminución de la luminiscencia por pérdida de energía vía no radiativa. El recubrimiento de la superficie con una capa ópticamente inerte permite esa minimización y se generan, de ese modo, materiales compuestos o composites luminiscentes.

Con base a su amplio potencial de aplicación en biotecnología, medicina e inspección de calidad [40-42], los nanocomposites luminiscentes también son objeto de interés por parte de la comunidad científica. Estos nanocomposites se encuentran constituidos por un núcleo o *core* del material luminiscente y una cáscara o *shell* de otro material que puede ser de tipo orgánico o inorgánico. Se ha de señalar que las propiedades ópticas y las aplicaciones de los nanocomposites luminiscentes difieren de forma clara, con respecto a las que presentan los materiales luminiscentes no recubiertos.

La sílice ( $\text{SiO}_2$ ) es utilizada normalmente como material de recubrimiento debido a su alta estabilidad química, transparencia óptica, espesor de la cáscara fácilmente controlable, baja citotoxicidad, biocompatibilidad y bajo coste [43, 44]. Este recubrimiento ofrece la posibilidad de conservar las propiedades ópticas de los núcleos luminiscentes y podría ofrecer una mejora de la emisión luminiscente, por minimización de las pérdidas vía no radiativa.

La combinación de sílice con fósforos luminiscentes, en el intento de formar asociaciones núcleo luminiscente-corteza es, sin duda, de especial interés en el análisis de diagnóstico clínico o como sondas luminiscentes [45, 46] en: inmunoensayos, estudios de secuenciación de ADN, en sistemas de liberación de fármacos. Según se ha descrito que materiales con tamaños de partícula comprendidos en el rango entre 20 a 200 nm pueden evitar la filtración renal, y al poder residir durante un tiempo más prolongado en el torrente sanguíneo, se posibilita una selección más eficaz de los tejidos enfermos [46].

Considerando las aplicaciones biomédicas de nanopartículas dopadas con iones  $\text{Ln}^{3+}$ , el recubrimiento con una capa de  $\text{SiO}_2$  va a proporcionar ventajas tales como son: la facilidad de dispersión en medio acuoso, presencia de propiedades anfífilas que originan que las nanopartículas sean más estables en un amplio rango de pH y solventes, la reducción de la degradación fotoquímica y posibilitar la funcionalización de los grupos silanol de la superficie. Todas esas ventajas les otorgan un amplio potencial de aplicación.

#### **1.4. Preparación y obtención de nanofósforos.**

Según queda recogido en la literatura, las propiedades ópticas de los fósforos están fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de sus partículas constitutivas, por lo que la morfología resultante va a estar condicionada por el método de preparación [47-49]. A este hecho se debe que la atención de algunos científicos se encuentre hoy centrada en el diseño y desarrollo de nuevos métodos de preparación de nanopartículas de materiales fósforos [50-53].

A lo largo los años, se han empleado rutas de síntesis diferentes para la obtención de fósforos, y entre ellas se incluyen: el método cerámico [54], la combustión de soluciones acuosas [55], las reacciones de co-precipitación [56], la síntesis hidrotermal y los métodos solvotermales [57-59] o las rutas coloidales [60]. Generalmente, los métodos convencionales conllevan el uso de alta temperatura, que en la mayoría de los casos conduce a materiales constituidos por partículas de gran tamaño [61]. Contrariamente, el método sol-gel y la química coloidal permiten un mayor control del tamaño y de la forma de las partículas, hecho que finalmente puede afectar a la probabilidad de emisión espontánea mostrada por la muestra de nanofósforo sintetizado.

El método sol-gel es conocido por ser uno de los procesos más eficaces de síntesis, además, de por su simplicidad y por el carácter homogéneo de la reacción, porque brinda también la posibilidad de preparar materiales que se aíslan como fases únicas, a temperaturas relativamente bajas [62, 63]. En todo proceso sol-gel se pueden distinguir dos etapas principales. La primera se centra en la obtención del *sol* (del inglés, *solution*) o suspensión de pequeñas partículas en el seno de la disolución. Estas partículas se forman por la unión de los diferentes cationes metálicos y un agente quelante (Figura 10 a). En la segunda etapa, es un agente gelificante el que se

añade al *sol*, obteniéndose así el correspondiente *gel*, que consiste en un sistema bifásico de gran viscosidad, y que contiene una fase sólida y una fase líquida (Figura 10 b). Para la buena difusión de los cationes en la red y la correcta formación de la fase buscada, el gel se deja envejecer por un tiempo determinado y, más tarde, se seca en la estufa para eliminar el agua de humedad (Figura 10 c).

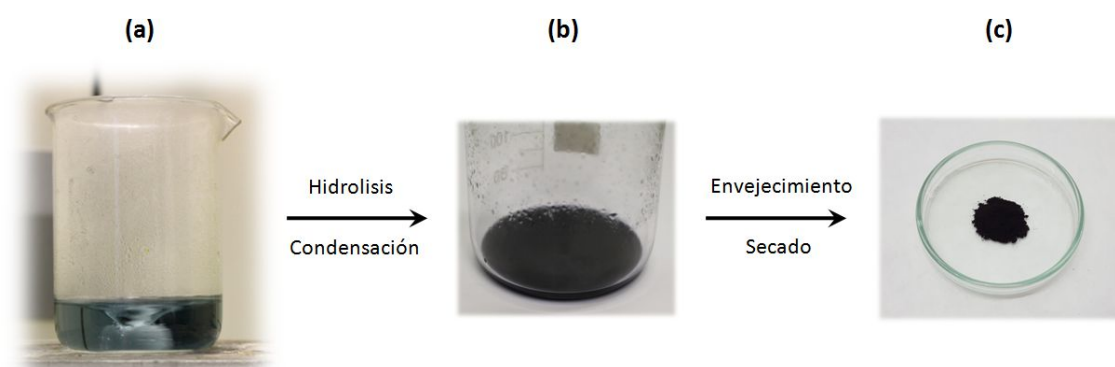


Figura 10. Imágenes que muestran dos instantáneas de un proceso de síntesis sol-gel.

La síntesis hidrotérmal ofrece la posibilidad de sintetizar partículas con una relativa alta cristalinidad, una distribución de tamaños estrecha y de alta pureza, todo ello en unas condiciones de reacción suaves [64]. La reacción hidrotérmal se produce en un sistema cerrado denominado autoclave (Figura 11) y utilizando agua como disolvente. Se lleva a cabo a temperatura superior a la ambiente y a una presión superior a la atmosférica (1 atm). En estas condiciones, se hace posible la disolución total de reactivos, relativamente insolubles, para originar la fase deseada.



Figura 11. Recipiente de teflón y autoclave usados en la síntesis hidrotérmal.

El método sol-gel y la síntesis hidrotermal se han utilizado para preparar nanomateriales de diferentes composiciones [65, 66]. En ambos casos, la ruta de síntesis acuosa proporciona parámetros de reacción ajustables tales como el pH del medio de reacción y el tiempo o la temperatura. Este ajuste de parámetros permite el control del tamaño y de la forma de las partículas constitutivas [67, 68].

Como ya se ha citado en esta introducción, entre algunas de las aplicaciones de los materiales luminiscentes se encuentran las técnicas de inmunoanálisis [69]. En esta aplicación, el objetivo es identificar especies biológicas. Su utilidad se basa en la adhesión de lo que se denominan “etiquetas luminiscentes”, que por sí solas no emiten luz, pero que una vez acopladas químicamente con el anticuerpo ligado a una biomolécula u organismo dado, son luminiscentes cuando se les ilumina con luz ultravioleta, haciendo así visible la presencia de tal biomolécula u organismo. El proceso de transformación de la energía que ocurre con las etiquetas luminiscentes es similar al que tienen lugar en un sólido dopado. Un ejemplo de etiqueta luminiscente es el ion  $\text{Eu}^{3+}$  encapsulado en bipyridina [70]. La bipyridina absorbe la luz UV con la que se le ilumina, transfiriendo parte de la energía al ion  $\text{Eu}^{3+}$ , que es el que finalmente emite luz roja, pero siempre y cuando la etiqueta esté acoplada al anticuerpo.

También se han diseñado etiquetas luminiscentes de sólidos cristalinos. En este caso, las partículas de polvo cristalino se adhieren con el anticuerpo y, por el hecho de estar adheridas, pueden transformar la luz UV en luz visible rojiza, demostrando así la presencia del anticuerpo. Dentro de esta línea de investigación, se ha investigado ampliamente durante la última década [40-42], el recubrimiento con sílice de fósforos mediante el método *Stöber* [71]. Este método permite el recubrimiento controlado *in situ* de partículas luminiscentes, haciendo uso de reacciones de condensación y polimerización (Figura 12). Sin embargo, hasta hoy, aunque existen estudios múltiples que describen la síntesis de nanocomposites luminiscentes  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4@\text{SiO}_2$  [72-76], en pocos trabajos se ha descrito el logro de recubrimientos totalmente homogéneos del núcleo luminiscente.

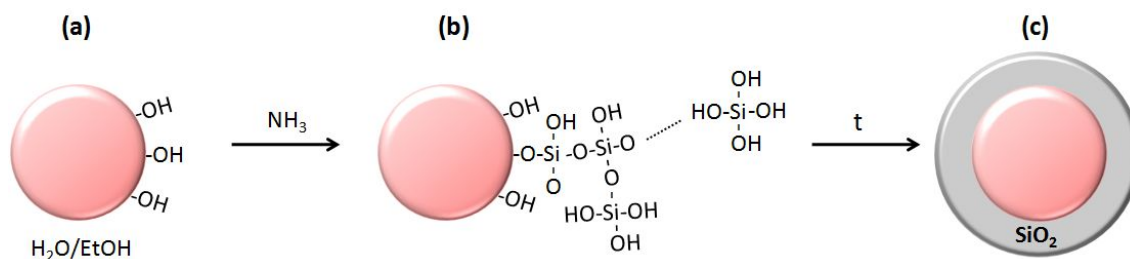


Figura 12. Esquema que muestra el proceso de recubrimiento.

En la presente investigación se lleva a cabo un estudio comparativo de muestras de dos composiciones diferentes: (a)  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ , con  $0 \leq x \leq 0.5$  y  $\text{M} = \text{Cr}$  o  $\text{P}$ , dopadas con diferentes cationes lantánidos y (b)  $\text{M}_{0.5-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  con  $x = 0$  y  $0.05$  para  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ . La pretensión es la de influir en la morfología del polvo obtenido, y para ello, esas muestras se prepararon empleando dos métodos de síntesis (sol-gel y síntesis hidrotermal) con variación del pH del medio de reacción y con adición, o no, de un agente plantilla. En algunos casos, se hizo necesaria la aplicación de un segundo tratamiento con el fin de obtener fases puras. Finalmente, con el objeto de analizar, fundamentalmente, la influencia del recubrimiento, se prepararon nanocomposites  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4@\text{SiO}_2$  con  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\text{Er}$  y  $\text{Dy}$ .

## 1.5. Referencias.

- [1] X. Chen, Y. Liu, D. Tu, *Lanthanide-doped luminescent nanomateriales; from fundamentals to bioapplications, nanomedicine and nanotoxicology*, Ed. Springer, 2013.
- [2] K. N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, K. Park, *Phosphate phosphors for solid-state lighting*, Ed. Springer, 2012.
- [3] J.-C. Claude G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Lanthanide luminescence; Photophysical, analytical and biological aspect*, Ed. Springer, 2011.
- [4] J. García Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, Ed. Wiley, 2005.
- [5] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Ed. Oxford science publications, 2006.
- [6] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Química Inorgánica*, Vol.2, Ed. Reverté S.A., 2000
- [7] P. W. Atkins, L. Jones, *Principios de química; Los caminos del descubrimiento*, Ed. Médica Panamericana, 2006.
- [8] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Ed. Springer Verlag, 1994.
- [9] Z. Huang, J. Feng, W. Pan, "Theoretical investigations of the physical properties of zircon-type  $YVO_4$ ", *J. Solid State Chem.* **185** (2012) 42-48.
- [10] L. Alcaraz, J. Isasi, M. Fernández, C. Díaz-Guerra, "Effect of synthesis conditions on the structural characteristics and luminescence properties of  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanopowders", *Mater. Chem. Phys.* **145** (2014) 18-26.
- [11] L. Alcaraz, J. Isasi, A. C. Caballero, J. G. Izquierdo, L. Bañares, "Nanopowders  $Y_{1-y}Nd_yV_{1-x}Cr_xO_4$  with  $y = 0$  and  $1$ ;  $x = 0, 0.1, 0.2$  and  $0.5$  synthesized by a sol-gel process. Relationship between morphological characteristics and optical properties", *J. Lumin.* **161** (2015) 110-116.
- [12] L. Alcaraz, J. Isasi, C. Diaz-Guerra, "Effects of preparation method and pH variation on the structural characteristics and luminescence properties of  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  and  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  nanopowders", *J. Lumin.* **165** (2015) 105-114.

- [13] J. Chen, W. Cranton, M. Fihn, *Handbook of visual display technology*, Ed. Springer, 2012.
- [14] B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions", *Phys. Rev.* **127** (1962) 750-761.
- [15] G. S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions", *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511-520.
- [16] B. M. Walsh, *Judd-Ofelt theory: principles and practices*, Ed. Springer, 2006.
- [17] H. Xu, H. Wang, H. Yan, "Preparation and photocatalytic properties of YVO<sub>4</sub> nanopowders", *J. Hazard. Mater.* **144** (2007) 82-85.
- [18] Q. X. Zhenga, B. Lia, M. Xueb, H. D. Zhanga, Y. J. Zhana, W. S. Panga, X. T. Taoa, M. H. Jianga, "Synthesis of YVO<sub>4</sub> and rare earth-doped YVO<sub>4</sub> ultra-fine particles in supercritical water", *J. Supercrit. Fluid.* **46** (2008) 123-128.
- [19] R. Han, R. Hu, K. Chen, "CTAB-assisted precipitation synthesis and photoluminescence properties of olive-like YVO<sub>4</sub>:Eu nanocrystallites", *Opt. Mater.* **32** (2009) 329-333.
- [20] F. J. Zhuang, Y. Q. Zheng, C. H. Huang, Y. Wei, H. Y. Zhu, G. Zhang, "Efficient and compact intracavity-frequency-doubled YVO<sub>4</sub>/Nd:YVO<sub>4</sub>/KTP laser through analysis of the interaction length", *Opt. Commun.* **283** (2010) 3324-3327.
- [21] N. Maeda, N. Wada, H. Onoda, A. Maegawa, K. Kojima, "Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> in sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> films", *Thin Solid Films* **445** (2003) 382-386.
- [22] R. Peretti, A. M. Jurdyc, B. Jacquier, W. Blanc, B. Dussardier, "Spectroscopic signature of phosphate crystallization in erbium-doped optical fiber performs", *Opt. Mater.* **33** (2011) 835-838.
- [23] D. Chen, Y. Chen, H. Lu, Z. Ji, "A Bifunctional Cr/Yb/Tm:Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> phosphor with near-infrared long-lasting phosphorescence and upconversion luminescence", *Inorg. Chem.* **53** (2014) 8638-8645.
- [24] J.-G. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, "Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion", *J. Rare Earth.* **28** (2000) 824-842.

- [25] X. H. Liu, J. H. Zhao, S. M. Zhang, B. G. Peng, M. Chen, X. B. Ming, Y. J. Ma, X. F. Qin, "Damage behaviors in Nd:YVO<sub>4</sub> by multi-energy proton implantation", *Nucl. Instrum. Meth. B* **286** (2012) 213-217.
- [26] A. Sennaroglu, "Efficient continuous-wave operation of a diode-pumped Nd:YVO<sub>4</sub> laser at 1342 nm", *Opt. Commun.* **164** (1999) 191-197.
- [27] X. Wu, Y. Tao, L. Dong, J. Zhu, Z. Hu, "Preparation of single-crystalline NdVO<sub>4</sub> nanorods and their emissions in the ultraviolet and blue under ultraviolet excitation", *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 11544-11547.
- [28] H. Wang, M. Yua, C.K. Lin, J. Lin, "Core-shell structured SiO<sub>2</sub>@YVO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> phosphor particles: Sol-gel preparation and characterization", *J. Colloid Interf. Sci.* **300** (2006) 176-182.
- [29] B. Yan, X. Q. Su, "Chemical co-precipitation synthesis and photoluminescence of LnP<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> (Ln = Gd, La) derived from assembling hybrid precursors", *J. Alloy. Compd.* **431** (2007) 342-347.
- [30] P. Dorenbos, "The Eu<sup>3+</sup> charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds", *J. Lumin.* **111** (2005) 89-104.
- [31] H. Y.-P. Hong, "Crystal structures and crystal chemistry in the system Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>", *Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 173-182.
- [32] S. H. M. Poort, H. M. Reijnhoudt, H. O. T. van der Kuip, G. Blasse, "Luminescence of Eu<sup>2+</sup> in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row", *J. Alloy Compd.* **241** (1996) 75-81.
- [33] V. Ramesh Kumar, K. V. Narasimhulu, N. O. Gopal, J. L. Rao, "EPR and optical investigations of Eu<sup>2+</sup>-doped BaFCl phosphor", *Physica B*, **348** (2004) 446-453.
- [34] I. M. Nagpure, K.N. Shinde, S.J. Dhoble, Animesh Kumar, "Photoluminescence characterization of Dy<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> ion in M<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F (M = Ba, Sr, Ca) phosphors", *J. Alloy Compd.* **481** (2009) 632-638.
- [35] M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno, "Structural investigation of Eu<sup>2+</sup> emissions from alkaline earth zirconium phosphate", *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 730-735.

- [36] T. Masui, K. Koyabu, S. Tamura, N. Imanaka, "Synthesis of a new NASICON-type blue luminescent material", *J. Alloy Compd.* **418** (2006) 73-76.
- [37] P. Johnson, N. Sammes, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, "Effect of microstructure on the conductivity of a NASICON-type lithium ion conductor", *Solid State Ionics* **192** (2011) 326-329.
- [38] C. S. Yoon, J. H. Kim, C. K. Kim, K. S. Hong, "Synthesis of low thermal expansion ceramics based on  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6\text{-Li}_2\text{O}$  system", *Mater. Sci. Eng. B* **79** (2001) 6-10.
- [39] Y. He, B. Quan, Y. Wang, C. Cheng, B. Wang, "Photoluminescence characteristics of NASICON materials", *Mater. Lett.* **61** (2007) 4519-4521.
- [40] B. Liu, C. Li, D. Yang, Z. Hou, P. Ma, Z. Cheng, H. Lian, S. Huang, J. Lin, "Upconversion-Luminescent core/mesoporous-silica-shell-structured  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@ \text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  composite nanospheres: Fabrication and drug-storage/release properties", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014** (2014) 1906-1913.
- [41] L. N. Liu, C. Tang, Y. Zhang, C. Zang, D. Zhang, H. Xiao, R. Qin, Z. Bao "Influence of  $\text{SiO}_2$  coating on morphology, phase and upconversion luminescence properties of  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  submicrocubes during annealing", *J. Alloys Compd.* **591** (2014) 320-325.
- [42] Y. L. Ding, X. D. Zhang, H. B. Gao, S. Z. Xu, C. C. Wei, Y. Zhao, "Plasmonic enhanced upconversion luminescence of  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  with  $\text{Ag}@ \text{SiO}_2$  core-shell nanoparticles", *J. Lumin.* **147** (2014) 72-76.
- [43] M. Ocaña, E. Cantelar, F. Cussó, "A facile single-step procedure for the synthesis of luminescent  $\text{Ln}^{3+}\text{:YVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  or  $\text{Er} + \text{Yb}$ )-silica nanocomposites", *Mater. Chem. Phys.* **125** (2011) 224-230.
- [44] L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, "The Assembly of Coated Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7312-7326.
- [45] D. K. Yi, S.T. Selvan, S.S. Lee, G.C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, J.Y. Ying, "Silica-coated nanocomposites of magnetic nanoparticles and quantum dots", *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 4990-4991.
- [46] J. H. Park, L. Gu, G. V. Maltzahn, E. Ruoslahti, S. N. Bhatia, "Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for *in vivo* applications", *Nat. Mater.* **8** (2009) 331-336.

- [47] S. Ray, A. Banerjee, P. Pramanik, "Shape controlled synthesis, characterization and photoluminescence properties of  $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  phosphors", *Mat. Sci. Eng. B* **156** (2009) 10-17.
- [48] S. Sadhu, T. Sen, A. Patra, "Shape controlled synthesis and luminescence properties of  $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$  nanostructures", *Chem. Phys.* **440** (2007) 121-124.
- [49] G. Jia, Y. Song, M. Yang, Y. Huang, L. Zhang, H. You, "Uniform  $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Dy, and Sm) nanocrystals: Solvothermal synthesis and luminescence properties", *Opt. Mater.* **31** (2009) 1032-1037.
- [50] Z. Assefa, R.G. Haire, P.E. Raison, "Photoluminescence and Raman studies of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in zirconia matrices: example of energy transfer and host-guest interactions", *Spectrochim. Acta A* **60** (2004) 89-95.
- [51] K. Moon, I. M. Kwon, J. H. Jeong, C. Kim, S. Yi, P. Kim, H. Choi, J. Kim, "Synthesis and luminescence characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles", *J. Lumin.* **122** (2007) 855-857.
- [52] K. H. Jang, W. K. Sung, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, H. J. Seo, "Time-resolved luminescence spectroscopy of a  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  thin film", *J. Lumin.* **129** (2009) 1853-1856.
- [53] Y. Liu, H. Xiong, N. Zhang, Z. Leng, R. Li, S. Gan, "Microwave synthesis and luminescent properties of  $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Dy and Sm)" *J. Alloy. Compd.* **653** (2015) 126-134.
- [54] M. Sobczyk, "Influence of  $\text{Nd}^{3+}$  concentration on up-conversion fluorescence colour in  $\text{YVO}_4$  co-doped with  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions", *Mat. Lett.* **88** (2012) 86-88.
- [55] S. Ekamparam, K. C. Patil, "Rapid synthesis and properties of  $\text{FeVO}_4$ ,  $\text{AlVO}_4$ ,  $\text{YVO}_4$  and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{YVO}_4$ ", *J. Alloys Compd.* **217** (1995) 104-107.
- [56] L. Yanhong, H. Guangyan, "Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ", *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 645-649.
- [57] F. He, P. Yang, N. Niu, W. Wang, S. Gai, D. Wang, J. Lin, "Hydrothermal synthesis and luminescent properties of  $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Dy, and Sm) microspheres", *J. Colloid Interf. Sci.* **343** (2010) 71-78.

- [58] J. Wang, M. Hojamberdiev, Y. Xu., "Effects of different organic additives on the formation of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  microspheres under hydrothermal conditions", *Solid State Sci.* **13** (2011) 1401-1406.
- [59] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J. P. Boilot, "Synthesis and Characterizations of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  Colloids", *Chem. Mater.* **14** (2002) 2264-2269.
- [60] A. Huignard, T. Gacoin, J.P. Boilot, "Synthesis and luminescence properties of colloidal  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  phosphors", *Chem. Mater.* **12** (2000) 1090-1094.
- [61] Y. Shimomura, T. Kurushima, R. Olivia, N. Kijima, "Synthesis of  $\text{Y(P,V)O}_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor by spray pyrolysis without postheating", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 1356-1360.
- [62] X. Li, M. Yu, Z. Hou, G. Li, P. Ma, W. Wang, Z. Cheng, J. Lin, "One-dimensional  $\text{GdVO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$ ) nanofibers: Electrospinning preparation and luminescence properties", *J. Solid State Chem.* **184** (2011) 141-148.
- [63] B. F. dos Santos Jr., R. M. Araujo, M. E. G. Valério, M. V. dos Rezende, "Optical spectroscopy study of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanopowders prepared by the proteic sol–gel route", *Solid State Sci.* **42** (2015) 45-51.
- [64] M. Yoshimura, K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future", *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 2085-2103.
- [65] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assollant, F. Audubert, "Rare earth phosphate powders  $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Re}=\text{La}, \text{Ce}$  or  $\text{Y}$ )—Part I. Synthesis and characterization", *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1302-1311.
- [66] W.B. Bu, H.R. Chen, Z.L. Hua, Z. C. Liu, W.M. Wei, C.H. Yan, "Surfactant-assisted synthesis of Tb(III)-doped cerium phosphate single-crystalline nanorods with enhanced green emission", *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 4307-4309.
- [67] C. J. Jia, L. D. Sun, F. Luo, X. C. Jiang, L. H. Wei, C. H. Yan, "Structural transformation induced improved luminescent properties for  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}$  nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 5305-5307.
- [68] W. H. Di, X. J. Wang, B. J. Chen, S. Z. Lu, X. G. Ren, "Experimental demonstration of the relationship between the OH- content and photoluminescence in Tb-doped  $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 011907.

- [69] V. M. Arce, P. F. Catalina, F. Mallo, *Endocrinología; Metodologías en el laboratorio clínico: El Inmunoensayo*, Ed. Univ. Santiago de Compostela, 2006.
- [70] J. S. Durand Niconoff, J. F. Rivas Silva, "Materiales luminiscentes y algunas de sus aplicaciones" *Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad veracruzana XIX* (2006) 17-26.
- [71] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid Interface Sci.* **26** (1968) 62–69.
- [72] Y. Wang, W. P. Qin, J. S. Zhang, C. Y. Cao, S. Z. Lü, X. G. Ren, "Photoluminescence of colloidal  $\text{YVO}_4\text{:Eu/SiO}_2$  core/shell nanocrystals", *Opt. Commun.* **282** (2009) 1148-1153.
- [73] J. Zhang, Y. Wang, Z. Xu H. Zhang, P. Dong, L. Guo, F. Li, S. Xin, W. Zeng, "Preparation and drug-delivery properties of hollow  $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$  and mesoporous  $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  (Ln = Eu, Yb, Er, and Ho)", *J. Mater. Chem. B* **1** (2013) 330-338.
- [74] N.S. Singh, H. Kulkarni, L. Pradhan, D. Bahadur, "A multifunctional biphasic suspension of mesoporous silica encapsulated with  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles: synergistic effect towards cancer therapy and imaging", *Nanotechnology* **24** (2013) 065101.
- [75] M. Darbandi, W. Hoheisel, T. Nann, "Silica coated, water dispersible and photoluminescent Y (V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup> nanophosphors", *Nanotechnology* **17** (2006) 4168-4173.
- [76] M. N. Luwang, R. S. Ningthoujam, S. K. Srivastava, R. K. Vatsa, "Preparation on white light emitting  $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$  and silica-coated  $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ) nanoparticles by CTAB/n-butanol/hexane/water microemulsion route: Energy transfer and site symmetry studies", *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 5326-5337.

## Capítulo 2

### **OBJETIVOS**



El objetivo general de la investigación realizada ha sido el estudio de muestras que se preparan dentro de tres sistemas:

### **1. Sistema $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$ .**

Se sintetizaron muestras diferentes de composición  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  con  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Er}$  o  $\text{Dy}$  y  $\text{M}^{5+} = \text{Cr}$  o  $\text{P}$ . Las preparaciones se llevaron a cabo empleando, según los casos, procesos de tipo sol-gel o de síntesis hidrotermal con variación del pH (ácido y básico) del medio de reacción.

Dentro de este sistema se plantearon como objetivos particulares:

- El aislamiento en todos los casos de fases puras.
- El estudio de la influencia a nivel estructural y morfológico:
  - (a) de la sustitución de  $\text{Y}^{3+}$  por  $\text{Ln}^{3+}$  y de  $\text{V}^{5+}$  por  $\text{M}^{5+}$ .
  - (b) del método de preparación.
  - (c) del pH del medio de reacción en el que se llevan a cabo las preparaciones.
- La evaluación de los efectos de (a), (b) y (c) sobre la intensidad de la emisión luminiscente.

### **2. Sistema $(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) : \text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{y Ba}$ .**

Se prepararon muestras de composición  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  y  $\text{M}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Las síntesis se realizaron empleando el método sol gel a valores ácido y básico del pH del medio de reacción.

Objetivos particulares dentro de este sistema fueron:

- El aislamiento en todos los casos de muestras puras.
- El estudio de la influencia a nivel estructural y morfológico del:
  - (a) de la sustitución de calcio por M, siendo  $\text{M} = \text{Sr}$  o  $\text{Ba}$ .

(b) del pH del medio de reacción en el que se sintetizan las muestras.

(c) Evaluación de los efectos de (a) y (b) sobre la intensidad de la emisión luminiscente.

### **3. Sistema $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4@\text{SiO}_2$ .**

Se sintetizaron por sol gel y por síntesis hidrotérmal a pH ácido muestras dentro del sistema  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$  con  $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Dy}^{3+}$ . En todos los casos se empleó un dopaje de un 10% fijo del ion lantánido.

Dentro de este sistema los objetivos particulares fueron:

- El aislamiento en todos los casos de muestras puras, tanto de los núcleos como de los nanocomposites.
- La caracterización estructural y morfológica de los polvos sintetizados.
- El estudio de la influencia del grosor del recubrimiento en la intensidad de la emisión luminiscente.

## Capítulo 3

# **PREPARACIÓN DE MUESTRAS**



Se comienza este capítulo haciendo alusión, en primer lugar, a la nomenclatura empleada para designar las muestras que se preparan dentro de los diferentes sistemas. De este modo, se pretende facilitar la lectura de la tesis que aquí se presenta.

En el sistema  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$ , las muestras se designan escribiendo el símbolo del ion de tierra rara, Ln, que se incorpora en la red del  $\text{YVO}_4$ . A continuación, se escribe el símbolo del elemento químico que va a sustituir al vanadio. Después, un número que hace referencia al porcentaje de sustitución  $x$ , y que es equivalente al dopaje efectuado en cada caso. Posteriormente, se añaden las mayúsculas SG, que aluden a las muestras sintetizadas por sol-gel, y las HT, para las preparadas por síntesis hidrotermal. Por último, se indica al valor del pH del medio de reacción.

La denominación completa de las muestras sintetizadas dentro de este sistema atendería pues a la formulación:  $\text{LnCr}_x\text{SG-pH}$  ó  $\text{LnCr}_x\text{HT-pH}$ .

En el sistema  $(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}): \text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  con  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr} \text{ y } \text{Ba}$ , las muestras se nombran del siguiente modo: Eu-CaZP (cuando  $\text{M} = \text{Ca}$ ), Eu-SrZP (para  $\text{M} = \text{Sr}$ ) y Eu-BaZP (cuando  $\text{M} = \text{Ba}$ ); después se escribe una letra mayúscula referida al medio de reacción A (ácido) o B (básico) en el que se llevaron a cabo estas preparaciones. A continuación, se escribe un 1 para referirse al tratamiento realizado a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas y un 2 cuando ese calentamiento se efectúa a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Finalmente, se añade un número que alude al porcentaje de sustitución  $x$ , que es equivalente al dopaje con europio que se ha efectuado en cada caso.

Las muestras obtenidas dentro de este sistema atienden a la denominación general:  $\text{Eu-MZP-(A/B)(1/2)-x}$ .

Por último, en el sistema  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4@\text{SiO}_2$ , los nanocomposites se nombran en principio aludiendo al ion de tierra rara, Ln, que forma parte del núcleo luminiscente, seguido de las siglas SG o HT para indicar las muestras que se sintetizaron por el método sol-gel o síntesis hidrotermal, para finalizar, el número  $z$  indica el tiempo que se invirtió para llevar a cabo la reacción del recubrimiento con sílice.

Las muestras sintetizadas dentro de este sistema se nombran atendiendo a la formulación general:  $\text{Ln}(\text{SG/HT})z$ .

### 3.1. SISTEMA $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$ .

#### 3.1.1. Muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ siendo $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ o $\text{Nd}^{3+}$ .

Las muestras de composición  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  con  $x = 0, 0.1, 0.2$  y  $0.5$  se sintetizaron por un proceso en dos etapas que involucró el empleo de un método sol-gel en medio ácido ( $\text{pH} \approx 2$ ), seguido de un tratamiento térmico de los polvos precursores en corriente de oxígeno para estabilizar el estado de oxidación 5+ en el cromo [1, 2].

Las preparaciones se llevaron a cabo utilizando los siguientes reactivos:  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  y  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , además de ácido cítrico (AC) que actúa como agente quelante y etilenglicol (EG) que interviene en el medio de reacción como agente polimérico, especialmente apto para formar geles de largas cadenas.

La síntesis de las muestras se realizó partiendo de cantidades estequiométricas de los correspondientes reactivos que, una vez pesadas, se transfirieron a un conjunto de vasos de precipitados, para proceder a disolverlas en la mínima cantidad de agua. En paralelo se preparó una disolución de AC, cuya concentración se calculó considerando la relación molar  $1:1 \equiv [\text{AC}]:[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ , que más tarde se adicionó en todos los vasos para conseguir un pH del medio de reacción próximo a 2. Se añadió agua destilada hasta completar un volumen de 50 mL y, bajo agitación magnética y sometidas a calentamiento, las disoluciones resultantes se homogeneizaron hasta evaporación parcial del disolvente. A continuación, se les agregó la cantidad necesaria de EG, incrementando la temperatura del medio de reacción para promover la esterificación de los complejos formados entre el AC y el EG.

Con el tiempo, esas disoluciones se fueron haciendo cada vez más viscosas y finalmente dieron origen a geles que, a temperatura ambiente, se dejaron envejecer durante cuatro días. Tras el secado de los geles en la estufa, se obtuvieron los respectivos polvos precursores.

Para la obtención de la muestra no dopada con cromo de composición  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ , los polvos se calcinaron a  $750^\circ\text{C}$  durante 4 horas. A diferencia, para el aislamiento de las muestras dopadas con cromo,  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  con  $x = 0.1, 0.2$  y  $0.5$ , los polvos precursores se depositaron en navcillas de porcelana que se situaron dentro de un horno tubular, para terminar sometiénolas a un tratamiento térmico en

corriente de oxígeno, que resultó necesario para estabilizar el estado de oxidación 5+ en el cromo. Este tratamiento incluyó dos etapas: un calentamiento a 350 °C durante 2 horas, seguido de otro a 570 °C durante 12 horas [1, 2].

Las muestras así obtenidas presentan un color verde, cuya intensidad se incrementa con el contenido en cromo, mientras que la de composición  $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  exhibe un color blanco.

Con el objeto de realizar un estudio complementario, la muestra de composición  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  que se preparó en medio ácido con adición de la disolución de AC, también se sintetizó, de nuevo, a partir del respectivo polvo precursor, pero sin adición de AC y a  $pH \approx 9$ . El tratamiento posterior en corriente de oxígeno fue equivalente al que se le había aplicado a la muestra preparada a  $pH \approx 2$ .

Más tarde, empleando el método sol-gel también se sintetizaron muestras de composición  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $x = 0, 0.1, 0.2$  y  $0.5$ , pero a diferencia de cómo se habían sintetizado las anteriores, todas las preparaciones se llevaron a cabo en un medio de reacción de  $pH \approx 9$ , por adición de amoníaco (al 32% en volumen). Cabe señalar que, en estas preparaciones, en lugar de nitrato de europio  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , como fuente de neodimio se utilizó el correspondiente nitrato  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Por su parte, las muestras dopadas con cromo también se trataron en corriente de oxígeno y el tratamiento aplicado fue semejante al que se suministró a las de europio.

Todas las muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  obtenidas presentan un color verde, cuya tonalidad se intensifica con el contenido en cromo.

En la Figura 1 se expone el procedimiento seguido en la preparación de estas muestras.

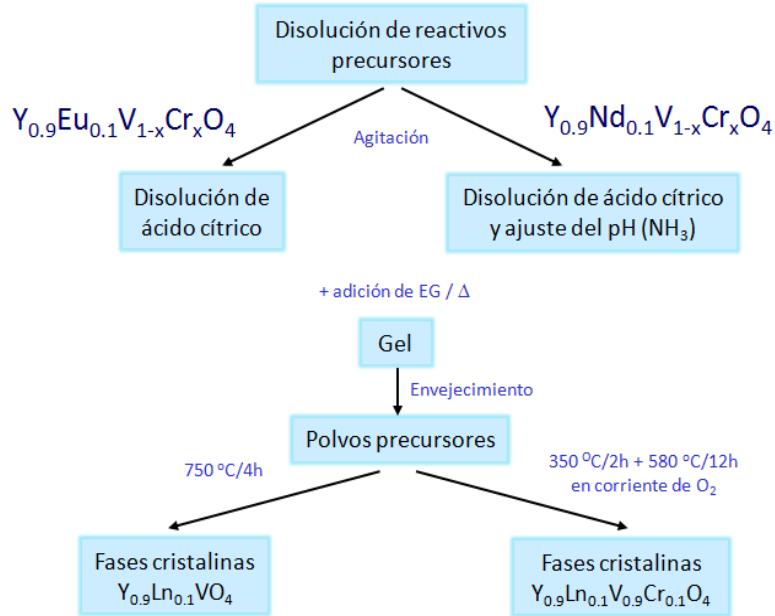


Figura 1. Esquema ilustrativo del procedimiento de síntesis.

En la Tabla 1 se resume el conjunto de muestras sintetizadas de composiciones  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  y  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $x = 0, 0.1, 0.2$  y  $0.5$ .

Tabla 1. Muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  y  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

Estequiometría	Nomenclatura
$Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$	EuCr0SG-2
$Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$	EuCr01SG-2
$Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$	EuCr01SG-9
$Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{0.8}Cr_{0.2}O_4$	EuCr02SG-2
$Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{0.5}Cr_{0.5}O_4$	EuCr05SG-2
$Y_{0.9}Nd_{0.1}VO_4$	NdCr0SG-9
$Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$	NdCr01SG-9
$Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{0.8}Cr_{0.2}O_4$	NdCr02SG-9
$Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{0.5}Cr_{0.5}O_4$	NdCr05SG-9

### 3.1.2. Muestras $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$ con $Ln^{3+} = Er$ o $Dy$ y $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ .

Las muestras de composición  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  con  $Ln^{3+} = Er$  o  $Dy$  y  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  se sintetizaron empleando dos métodos de preparación diferentes: un proceso sol-gel y otro de síntesis hidrotermal. En ambos procesos de síntesis, se introdujeron, además, variaciones del pH (ácido y básico) del medio de reacción.

Para la obtención de las muestras dopadas con cromo, también se aplicó el tratamiento adicional en corriente de oxígeno con el fin estabilizar el estado de oxidación 5+ del cromo.

En las preparaciones se utilizaron los siguientes reactivos:  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y  $NH_4VO_3$ . En la síntesis de las muestras sintetizadas por el método sol-gel, también se usó AC y EG

Las síntesis por sol-gel, en medio ácido, de las muestras  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  con  $Ln = Er$  o  $Dy$  se realizaron partiendo de las cantidades estequiométricas de los reactivos que, tras ser depositadas en vasos de precipitados, se disolvieron en 50 mL de agua. Más tarde, se les adicionó una disolución de AC de concentración marcada por la relación  $1:1 \equiv [AC]:[NH_4VO_3]$ .

En las preparaciones en medio básico se introdujeron dos variantes: para la síntesis de las muestras que contienen disprosio, se agregó a los vasos de precipitados la disolución de AC y después se procedió a la adición de  $NH_3$  (32% en volumen), hasta conseguir un pH  $\approx 9$ ; a diferencia, para la obtención de las muestras de erbio, se agregó a todos los vasos la cantidad necesaria de  $NH_3$  (32% en volumen) hasta conseguir un pH  $\approx 9$  [3], pero sin previa adición de AC.

En los procesos de preparación de muestras vía hidrotermal, cantidades estequiométricas de los respectivos reactivos se disolvieron en 30 mL de agua destilada. Las disoluciones resultantes se sometieron a un calentamiento suave durante 20 minutos bajo agitación magnética, y tras su total homogenización, se transvasaron a tubos de teflón que se insertaron dentro de autoclaves de acero. Las disoluciones contenidas en las autoclaves que habían sido preparadas a pH  $\approx 2$ , se trataron en la estufa a 160 °C durante 24 horas; mientras que las que se sintetizaron a pH  $\approx 9$ , se calentaron de igual manera, pero a 200 °C durante 1.5 horas. Todos los precipitados obtenidos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente, y tras lavarlos repetidas veces con agua destilada, se separaron por centrifugación y se secaron en la estufa. Posteriormente, en una segunda etapa, los polvos precursores que se prepararon en medio básico, se trataron en el horno a 750 °C durante 4 horas.

Todas las muestras aisladas, ya sean las de erbio o las de disprosio, presentan un color amarillo [3].

Finalmente, para la obtención de las muestras de composición  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ , en principio, se realizó un tratamiento equivalente al que se ha descrito, y después, los polvos precursores fueron tratados en corriente de oxígeno a  $350^\circ\text{C}$  durante 2 horas y a  $570^\circ\text{C}$  durante 12 horas [3]. Las muestras sintetizadas presentan un color verde claro.

En la Figura 2 se expone un esquema del procedimiento llevado a cabo en la síntesis de las muestras de composiciones  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  con  $Ln^{3+} = Er$  o  $Dy$  y  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  y en la Tabla 2 se resume el conjunto de muestras obtenidas.

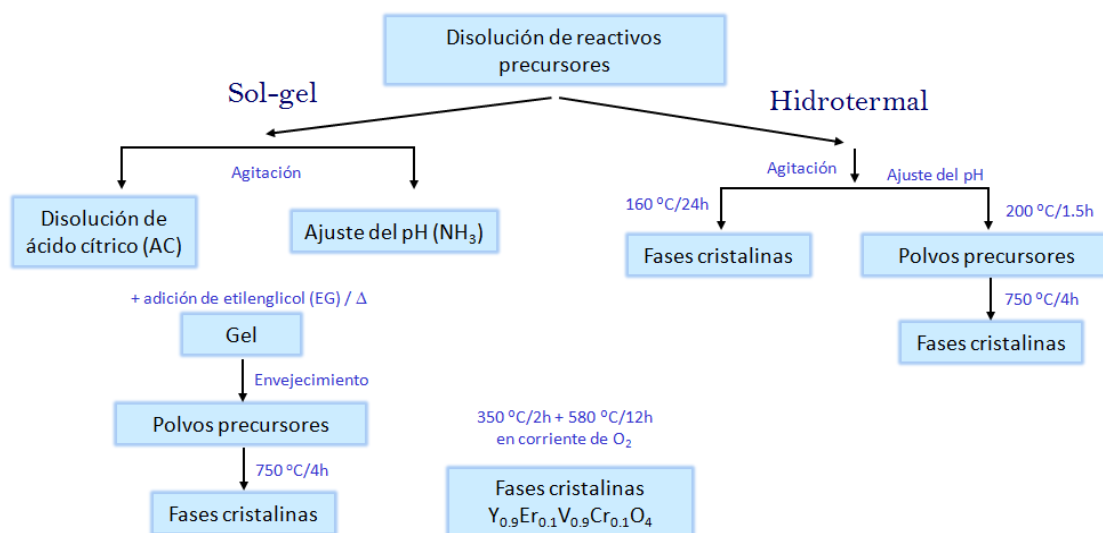


Figura 2. Esquema que resume el procedimiento seguido en las preparaciones de las muestras.

Tabla 2. Muestras sintetizadas  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  y  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ .

Estequiometría	Método de síntesis	Nomenclatura	Método de síntesis	Nomenclatura
$Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$	Sol-gel	ErCr0SG-2	Hidrotermal	ErCr0HT-2
$Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$	Sol-gel	ErCr0SG-9	Hidrotermal	ErCr0HT-9
$Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$	Sol-gel	ErCr01SG-2	Hidrotermal	ErCr01HT-2
$Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$	Sol-gel	ErCr01SG-9	Hidrotermal	ErCr01HT-9
$Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$	Sol-gel	DyCr0SG-2	Hidrotermal	DyCr0HT-2
$Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$	Sol-gel	DyCr0SG-9	Hidrotermal	DyCr0HT-9

### 3.1.3. Muestras $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$ con $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9$ y $1$ .

Las muestras de composición  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  se prepararon por el método sol-gel y por síntesis hidrotermal a  $pH \approx 9$  de forma análoga a la que se ha descrito en los apartados 3.1.1. y 3.1.2., pero utilizando como fuente de fósforo  $NH_4H_2PO_4$ .

Se encuentra que las muestras dopadas con erbio y sintetizadas por sol-gel presentan un color amarillo mientras que las sintetizadas vía hidrotermal exhiben un color rosáceo.

La Figura 3 resume el procedimiento de síntesis y en la Tabla 3 se expone el conjunto de muestras preparadas correspondientes a este epígrafe.

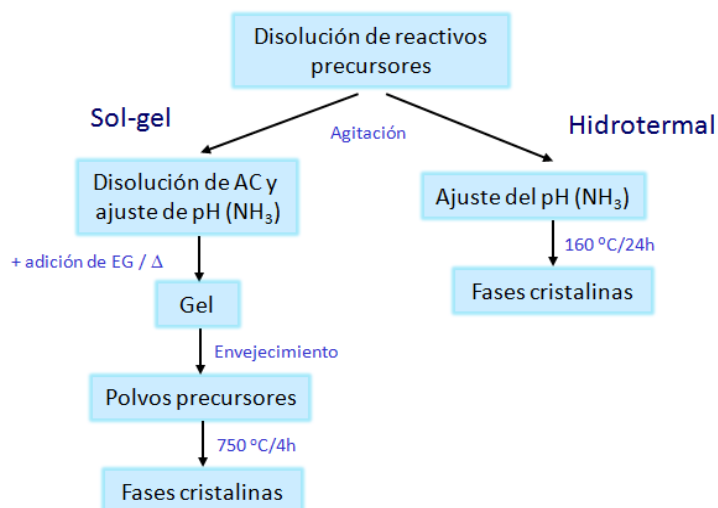


Figura 3. Esquema del procedimiento de síntesis.

Tabla 3. Muestras sintetizadas  $YVO_4$ ,  $YPO_4$  y  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$ .

Estequiometría	Método de síntesis	Nomenclatura	Método de síntesis	Nomenclatura
$YVO_4$	Sol-gel	YVSG-9	Hidrotermal	YVHT-9
$Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$	Sol-gel	ErP0SG-9	Hidrotermal	ErP0HT-9
$Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}P_{0.1}O_4$	Sol-gel	ErP01SG-9	Hidrotermal	ErP01HT-9
$Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.5}P_{0.5}O_4$	Sol-gel	ErP05SG-9	Hidrotermal	ErP05HT-9
$Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.1}P_{0.9}O_4$	Sol-gel	ErP09SG-9	Hidrotermal	ErP09HT-9
$Y_{0.9}Er_{0.1}P_{0.9}O_4$	Sol-gel	ErP1SG-9	Hidrotermal	ErP1HT-9
$YPO_4$	Sol-gel	YPSG-9	Hidrotermal	YPHT-9

### 3.2. SISTEMA ( $Eu^{3+}/Eu^{2+}$ ): $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .

#### 3.2.1. Muestras $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .

Las muestras  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  con  $M = Ca, Sr$  o  $Ba$  se sintetizaron por el método sol-gel con variación del pH del medio de reacción (a  $pH \approx 2$  y a  $pH \approx 9$ ). Los reactivos utilizados fueron:  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $BaCO_3$ ,  $Eu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4H_2PO_4$  y  $Zr(CH_2COCH_2COCH_3)_4$  y, además de AC y EG.

Se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos, que fueron calculadas considerando las relaciones molares:  $[AC]/\Sigma [M] = 2$  y  $[AC]/[EG] = 1$ , siendo  $[AC]$  los moles de ácido cítrico utilizados,  $[EG]$  los de etilenglicol y  $[M]$  la suma de los moles de los cationes metálicos involucrados en las diferentes composiciones. Esas cantidades se disolvieron en agua destilada bajo agitación magnética, hasta su total homogeneización.

Para las muestras que se prepararon a pH ácido, el  $pH \approx 2$  se consiguió adicionando la cantidad correspondiente de AC disuelta en 20 mL de agua. En las preparaciones que se llevaron a cabo en medio básico, se añadió amoníaco (al 32 % en volumen) hasta alcanzar un  $pH \approx 9$ . En ambos casos, las disoluciones resultantes se sometieron a calefacción suave para su evaporación, hasta conseguir un volumen residual de 25 mL, y tras añadir 2 mL de EG, se aislaron geles que se dejaron envejecer durante 4 días. Tras su secado a 200 °C, esos geles se calcinaron a 750 °C durante 8 horas [4].

Las muestras sintetizadas presentan colores que varían del negro al blanco, siendo negras las muestras con  $M = Ca$ , grises cuando  $M = Sr$  y blanco las que incluyen en su composición  $M = Ba$ . En la Tabla 4 se exponen las muestras preparadas  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .

Tabla 4. Muestras sintetizadas  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .

<b>Estequiometría</b>	<b>Nomenclatura</b>
<b><math>Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3</math></b>	CaZP-A
<b><math>Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3</math></b>	CaZP-B
<b><math>Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3</math></b>	SrZP-A
<b><math>Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3</math></b>	SrZP-B
<b><math>Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3</math></b>	BaZP-A
<b><math>Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3</math></b>	BaZP-B

### 3.2.2. Muestras $M_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$ .

Para la preparación de muestras  $M_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$  con  $M = Ca, Sr, Ba$ , se procedió de manera similar a la descrita en el apartado 3.2.1., hasta lograr la obtención de los correspondientes geles poliméricos. Para eliminar la materia orgánica presente, los polvos precursores se trataron a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas, y con el fin de lograr la reducción del estado de oxidación del europio de  $Eu^{3+}$  a  $Eu^{2+}$ , los polvos previamente depositados en navéculas y bajo corriente de  $N_2/H_2$  en la relación 90:10, se sometieron a dos tratamientos térmicos diferentes: (a)  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas y (b)  $850\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas [4, 5].

Las muestras obtenidas presentan un color que varía del negro a blanco, cuya tonalidad es semejante a las de las muestras no dopadas con europio. En la Figura 4 se resume el procedimiento seguido para la obtención de las muestras y en la Tabla 5 se expone el conjunto de muestras preparadas.

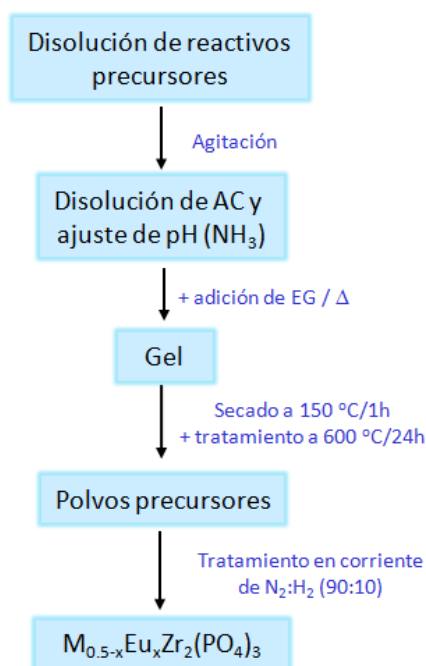


Figura 4. Esquema que resume el procedimiento de obtención.

Tabla 5. Muestras sintetizadas  $M_{0.5}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$ .

Estequiometría	Nomenclatura
$Ca_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-CaZP-A1
$Ca_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-CaZP-B1
$Ca_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-CaZP-A2
$Ca_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-CaZP-B2
$Sr_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-SrZP-A1
$Sr_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-SrZP-B1
$Sr_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-SrZP-A2
$Sr_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-SrZP-B2
$Ba_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-BaZP-A1
$Ba_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-BaZP-B1
$Ba_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-BaZP-A2
$Ba_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$	Eu-BaZP-B2

### 3.3. SISTEMA $Ln^{3+}:YVO_4@SiO_2$ .

#### 3.3.1. Nanocomposites $Ln^{3+}:YVO_4@SiO_2$ .

Los nanocomposites de composición  $Ln^{3+}:YVO_4@SiO_2$  con  $Ln^{3+} = Eu^{3+}, Er^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ , dopados con un 10% fijo del ion lantánido, se prepararon mediante procesos de síntesis sucesivos.

La síntesis de los núcleos de composición  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  se llevó a cabo empleando el método sol-gel y la síntesis hidrotérmal. Como reactivos de partida se usaron:  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  y  $NH_4VO_3$ . En las síntesis llevadas a cabo por sol-gel también se utilizaron AC y EG.

Por el método sol-gel los núcleos luminiscentes se sintetizaron partiendo de cantidades estequiométricas de los reactivos que, una vez depositadas en los vasos de precipitados y diluidas en 50 mL de agua destilada, se les adicionó la citada

disolución de AC (1:1). Tras añadirles la cantidad necesaria de EG, los geles generados se envejecieron, siendo finalmente calcinados a 750 °C durante 4 horas.

Por síntesis hidrotermal los núcleos se prepararon partiendo cantidades estequiométricas de los respectivos reactivos que, tras ser depositadas en los vasos y disueltas en 30 mL de agua destilada hasta su total homogeneización, se trasvasaron a tubos de teflón que se insertaron dentro de autoclaves de acero. Tras tratar las disoluciones resultantes a 130 °C durante 24 horas y enfriarlas a temperatura ambiente, los precipitados originados se separaron por centrifugado y se lavaron y secaron a 100 °C durante 1 hora. Finalmente, con el fin de obtener muestras de cristalinidad significativa y de emisión luminiscente apreciable [1-3], estos polvos fueron tratados a 600 °C durante 3 horas.

Cabe indicar que, con independencia del método de síntesis utilizado, todas las muestras aisladas son de color amarillo.

Una vez sintetizados los núcleos, en una segunda etapa se procedió a su recubrimiento con sílice ( $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4@\text{SiO}_2$ ). Como fuente de sílice se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS). Los nanocomposites se prepararon siguiendo el proceso propuesto por *Stöber* [6], de modo que, los núcleos sintetizados con carácter previo, de composición  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4$ , se dispersaron durante 10 min, en 50 mL de agua destilada, 150 mL de etanol y 5 mL de amoníaco, usando para ello ultrasonidos. A continuación, bajo agitación magnética vigorosa, se añadió lentamente 1 mL de TEOS, dejando transcurrir la reacción durante dos periodos de tiempo diferentes (6 y 18 horas). Finalmente, se obtuvieron polvos de color blanco que se separaron por centrifugación y que se lavaron con una mezcla de agua destilada/etanol. La Tabla 6 resume los nanocomposites sintetizados.

Tabla 6. Nanocomposites sintetizados dentro del sistema  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4@\text{SiO}_2$ .

Estequiometría	Método de síntesis	Nomenclatura	Método de síntesis	Nomenclatura
$\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$	Sol-gel	EuSG	Hidrotermal	EuHT
$\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4@\text{SiO}_2$	Sol-gel	EuSG6	Hidrotermal	EuHT6
$\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4@\text{SiO}_2$	Sol-gel	EuSG18	Hidrotermal	EuHT18
$\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{VO}_4$	Sol-gel	ErSG	Hidrotermal	ErHT
$\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{VO}_4@\text{SiO}_2$	Sol-gel	ErSG6	Hidrotermal	ErHT6
$\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{VO}_4@\text{SiO}_2$	Sol-gel	ErSG18	Hidrotermal	ErHT18
$\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4$	Sol-gel	DySG	Hidrotermal	DyHT
$\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4@\text{SiO}_2$	Sol-gel	DySG6	Hidrotermal	DyHT6
$\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4@\text{SiO}_2$	Sol-gel	DySG18	Hidrotermal	DyHT18

### 3.4. Referencias.

- [1] L. Alcaraz, J. Isasi, M. Fernández, C. Díaz-Guerra, "Effect of synthesis conditions on the structural characteristics and luminescence properties of  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanopowders", *Mater. Chem. Phys.* **145** (2014) 18-26.
- [2] L. Alcaraz, J. Isasi, A. C. Caballero, J. G. Izquierdo, L. Bañares, "Nanopowders  $Y_{1-y}Nd_yV_{1-x}Cr_xO_4$  with  $y = 0$  and  $1$ ;  $x = 0, 0.1, 0.2$  and  $0.5$  synthesized by a sol-gel process. Relationship between morphological characteristics and optical properties", *J. Lumin.* **161** (2015) 110-116.
- [3] L. Alcaraz, J. Isasi, C. Diaz-Guerra, "Effects of preparation method and pH variation on the structural characteristics and luminescence properties of  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  and  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  nanopowders", *J. Lumin.* **165** (2015) 105-114.
- [4] L. Alcaraz, J. Isasi, C. Diaz-Guerra, M. Peiteado, A. C. Caballero, "Preparation of  $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  and  $Ca_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$  nanopowders. Structural characterization and luminescence emission study", *J. Phys. D.* **49** (2016) 115501.
- [5] L. Alcaraz, J. Isasi, M. Peiteado, A. C. Caballero, "Síntesis, caracterización estructural y morfológica de nanofósforos  $Ca_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$ ", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **54** (2015) 236-240.
- [6] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron sizes range", *J. Colloid Interf. Sci.* **26** (1968) 62-69.

## Capítulo 4

# **TÉCNICAS EXPERIMENTALES**



#### 4.1. Difracción de rayos X (DRX).

En el desarrollo de la investigación realizada, la técnica de difracción de rayos X de polvo se empleó: para estudiar la estructura de las muestras sintetizadas, para analizar su grado de cristalinidad y, al tratarse de muestras nanocristalinas, para determinar el tamaño medio del dominio cristalino.

La información aportada por esta técnica está relacionada con las posiciones que ocupan los átomos en el cristal y con los elementos de simetría de la celdilla unidad, que permite la caracterización estructural de las muestras obtenidas.

La evaluación del grado de cristalinidad y del tamaño medio del dominio cristalino también va a resultar esencial, sobre todo, cuando la pretensión final del trabajo desarrollado es el análisis, exhaustivo, de la intensidad de la emisión luminiscente de las muestras sintetizadas.

La DRX es un fenómeno físico que se produce cuando un haz de rayos X de una determinada longitud de onda,  $\lambda$ , de un orden similar al de la distancia existente entre los planos atómicos, interacciona con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase, y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Los rayos X se pueden observar cuando un haz de electrones muy energéticos (del orden de 1 keV) se desaceleran al chocar con un blanco metálico, generalmente de cobre. Los átomos del material metálico emiten también rayos X monocromáticos, lo que se conoce como línea de emisión característica del material. Si un electrón con suficiente energía incide sobre el material metálico, ese electrón es capaz de forzar el desprendimiento de un electrón que se encuentre en la capa más interna del material; como consecuencia, otros electrones de niveles de energía más alta rellenan la vacancia emitiendo rayos X al bajar de nivel. En la Figura 1 se esquematiza este proceso, donde un electrón de un orbital más externo (2s o 3p) baja para ocupar la vacancia del nivel 1s, y la energía liberada en este proceso se corresponde con la radiación de rayos X. Esta transición posee valores de longitud de onda fijos. Para el caso del Cu, la transición electrónica entre orbitales 2p  $\rightarrow$  1s es conocida como  $K_{\alpha}$ , y corresponde a una longitud de onda  $\lambda$  de 1.5418 Å; mientras que la transición entre los orbitales 3p  $\rightarrow$  1s es llamada  $K_{\beta}$ , y corresponde a una longitud de onda  $\lambda$  de 1.3922 Å [1].

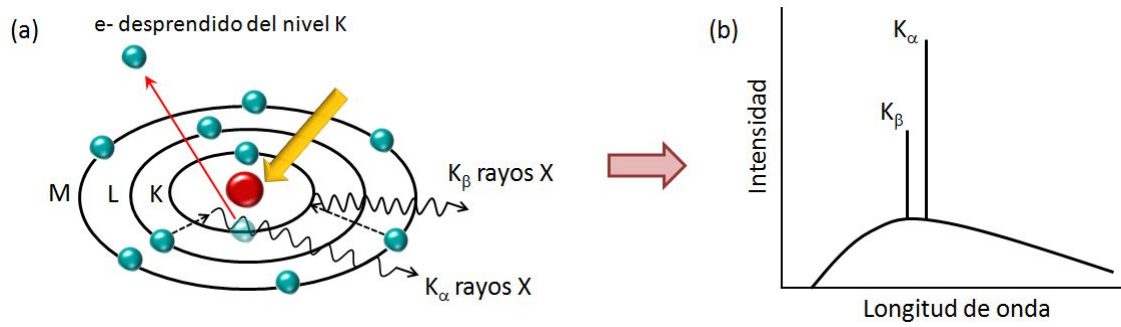


Figura 1. (a) Esquema que ilustra: (a) el proceso de generación de rayos X y (b) el espectro de rayos X del cobre.

La técnica de DRX está basada en el proceso de difusión elástica que experimentan los electrones constitutivos de un haz de rayos X, al incidir sobre una muestra cristalina. Cuando esto sucede, parte de esa radiación se dispersa en todas direcciones y el resto producirá difracción, proceso que ocurre siempre que, en la muestra analizada, exista una disposición ordenada de los átomos en su estructura y cuando, además, se cumplan las condiciones dadas por la ley de Bragg [2]:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta = n \lambda \quad [2]$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X,  $\theta$  es el ángulo que forman el haz incidente y los planos cristalinos,  $n$  es un número entero y  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos cristalinos (Figura 2).

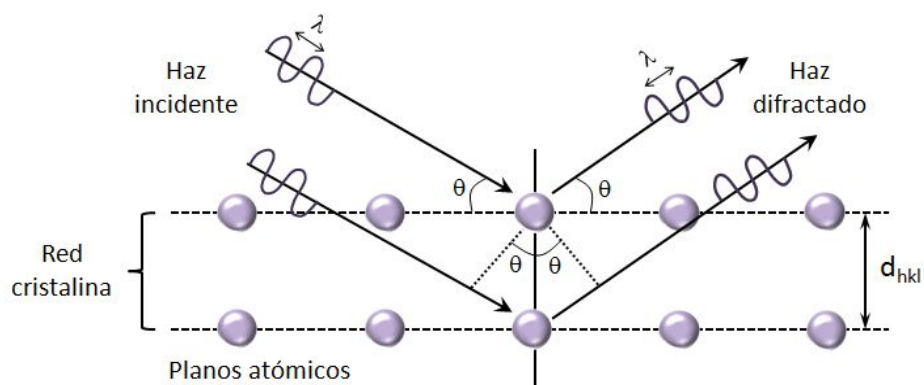


Figura 2. Imagen ilustrativa del proceso de difracción de rayos X ocurrido entre planos adyacentes de un cristal.

Cuando la técnica de DRX se usa para el estudio de una muestra de polvo, el registro gráfico resultante, difractograma o diagrama de rayos X hace visible su perfil de difracción. Y así, como cada muestra cristalina presenta un perfil de DRX único, que depende de la estructura cristalina de la muestra y de los átomos que la forman, la obtención del registro gráfico posibilita la comparación entre el diagrama de una muestra desconocida con el de una muestra patrón; de modo que partiendo de la asignación de cada reflexión a un plano  $hkl$  y del conjunto de planos a un grupo espacial, se puede determinar: (a) la simetría de la celda unidad y (b) la simetría de las posiciones atómicas. Si se tiene en cuenta la intensidad de las reflexiones, también se puede establecer, con más o menos precisión, el factor de ocupación de cada átomo en la red cristalina.

### **Método Rietveld.**

El método Rietveld se emplea para el análisis de los datos de DRX de polvo de una muestra cristalina, permitiendo la interpretación de los perfiles de difracción característicos, al posibilitarse: la identificación de las fases presentes, la determinación de los parámetros reticulares, el refinamiento de las posiciones de los átomos en su estructura, la caracterización de imperfecciones en la muestra analizada (en el caso de existir microdeformaciones) o la evaluación del grado de cristalinidad [3].

Este método trabaja partiendo de un modelo teórico que toma en consideración patrones de difracción de monocristal tabulados. En el inicio del refinamiento se

verifica que el patrón de difracción experimental es semejante, en cuanto a simetría y grupo espacial, al del patrón de DRX teórico. Una vez realizada esta comprobación, se inicia un proceso de variaciones sistemáticas que, en última instancia, persiguen encontrar la equivalencia existente entre los perfiles de DRX teórico y experimental. El refinamiento se da por finalizado cuando el patrón de DRX experimental satisface determinados criterios de convergencia en relación al patrón teórico. Y son los factores de acuerdo  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_b$  y  $\chi^2$  los que finalmente valoran la bondad del ajuste efectuado. Estos factores se definen del modo siguiente:

$$R_p = 100 \times \frac{\sum(Y_i(o) - Y_i(c))}{\sum(Y_i(o))}$$

donde  $Y_i(o)$  es el número de cuentas observadas en cada punto  $2\theta$  e  $Y_i(c)$  es el número de cuentas calculadas, que considera la suma de las contribuciones de las  $k$  reflexiones de Bragg y el fondo correspondiente:

$$Y_i(c) = c \times \sum_k (I_k \Omega_{l,k} + B_i(c))$$

donde  $c$  es el factor de escala (valor que se mantiene constante durante la experiencia),  $I_k$  es la intensidad integrada,  $\Omega_{l,k}$  es la función que describe el perfil de la línea y  $B_i$  es el término relativo al fondo.

$$R_{wp} = 100 \times \frac{\sum \sqrt{W_i(Y_i(o) - Y_i(c))^2}}{\sum \sqrt{W_i Y_i^2(o)}}$$

donde  $W_i$  representa la inversa de la variación asociada a la observación  $i$ .

$$R_b = 100 \times \frac{\Sigma(I_{k(o)} - I_{k(c)})}{\Sigma(I_{k(o)})}$$

Existen unos intervalos válidos, referidos a los valores de los factores de acuerdo, que permiten decidir acerca de la semejanza entre los patrones de DRX teórico y experimental:

$$13 \leq R_{wp} \leq 25 \quad 12 \leq R_p \leq 20 \quad 3 \leq R_b \leq 12$$

La bondad del ajuste también va a venir determinada por el valor del parámetro  $\chi^2$ , que debe ser próximo a 1:

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)$$

### **Condiciones de medida.**

En el transcurso de la investigación realizada, los difractogramas de identificación de las muestras sintetizadas fueron registrados en dos difractómetros de la marca: Philips X'Pert PRO MPD (Figura 3a) y Bruker LynxEye D8 Advance que operan a 40 kV y 45 mA de corriente con un monocromador de grafito y radiación de Cu K $\alpha$ .

Como se muestra en la Figura 3b, un difractómetro incorpora una fuente de energía que suele ser un ánodo giratorio, que produce un haz de rayos X de una determinada longitud de onda  $\lambda$ , un monocromador que aísla el haz de rayos X producido, un colimador que alinea el haz de rayos X, un goniómetro giratorio donde se sitúa la muestra cristalina y que permite posicionarla en diferentes ángulos con respecto al haz y un detector que es el encargado de registrar el patrón de difracción. En la Figura 3c se presenta la imagen del portamuestras que se sitúa en el goniómetro giratorio.

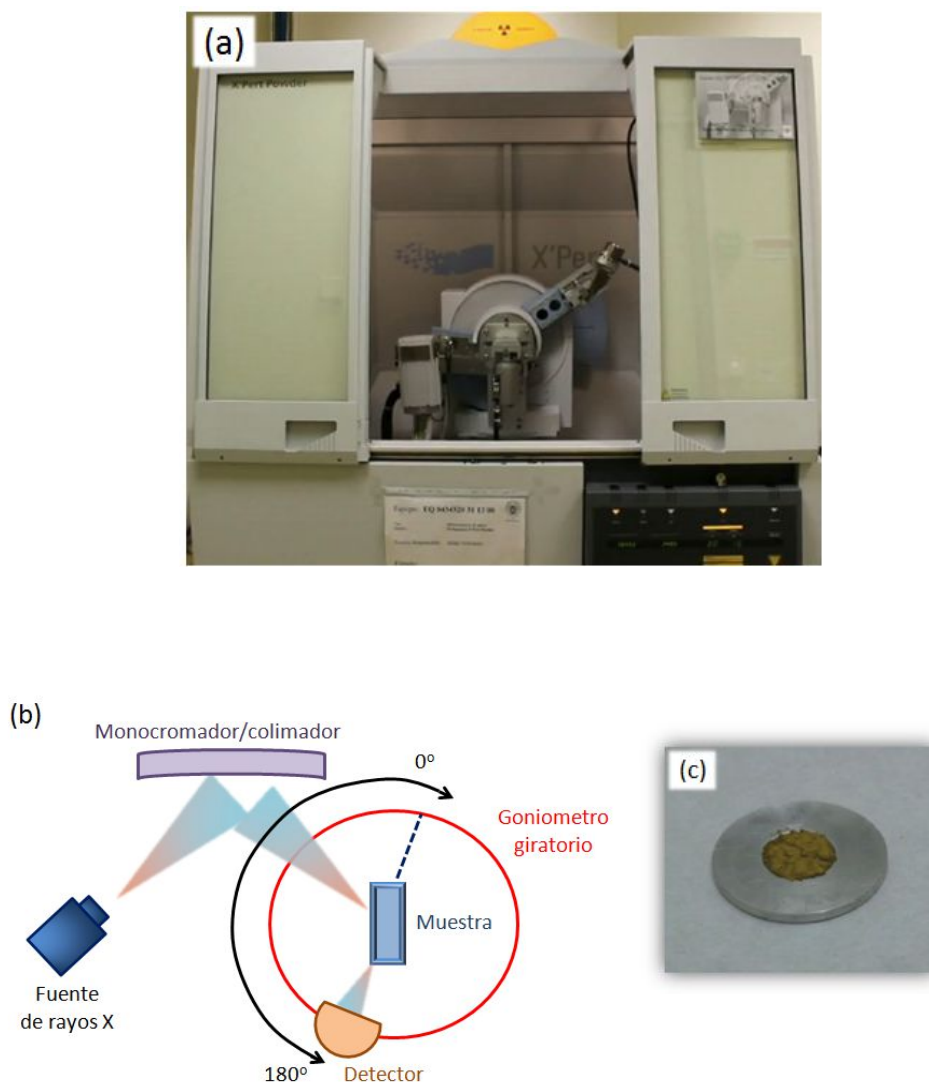


Figura 3. (a) Imagen del difratómetro Phylips X'Pert PRO MPD, (b) esquema del eje central de un difratómetro de rayos X y (c) portamuestras utilizado para el registro de los difractogramas.

La pureza de todas las muestras preparadas se determinó, en un principio, a partir del análisis de los datos de DRX de polvo que se registraron en el rango de  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) comprendido entre  $10^{\circ}$ - $70^{\circ}$  y  $15^{\circ}$ - $70^{\circ}$ . Para efectuar esta recogida se empleó un tiempo de conteo de 1 s y tamaños de paso de  $0.04^{\circ}$  y  $0.03^{\circ}$ , respectivamente.

Más tarde, para llevar a cabo una caracterización estructural mucho más precisa, los datos de DRX de algunas de las muestras sintetizadas se volvieron a recoger, pero siendo registrados en un rango más amplio, comprendido entre  $10^{\circ}$ - $120^{\circ}$ , y empleando un tamaño de paso de  $0.02^{\circ}$  y un tiempo de conteo de 7.90 s. Los refinamientos

estructurales se llevaron a cabo con estos datos, utilizando el programa FullProf [4] que está basado en el método Rietveld [3].

El tamaño medio de los dominios cristalinos (dominios con *scattering* coherente) se determinó utilizando la ecuación de Debye- Scherrer [5]:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

donde  $D_{hkl}$  representa el tamaño medio del dominio cristalino; K es una constante relacionada con la forma de las partículas, denominada factor de forma (de valor 0.89 en el supuesto de considerar que las partículas constitutivas de las muestras sintetizadas son esféricas);  $\beta$  es la anchura a la mitad de altura (FWMH) de los máximos observados más intensos, medida en radianes;  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X (que, para los perfiles analizados, se corresponde con la línea Cu  $K_{\alpha}$  de valor 1.5418 Å) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg al que ocurre la difracción.

#### 4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para analizar la morfología de las partículas que conformaban la microestructura de las muestras sintetizadas.

A diferencia del microscopio óptico que como fuente de radiación emplea fotones o luz visible, el microscopio electrónico hace uso de un haz de electrones. Y como la longitud de onda de los electrones es muy pequeña comparada con la de la luz visible, al emplear un haz de electrones como fuente de radiación, pueden visualizarse agrupaciones mucho más pequeñas, posibilitando así una mejor caracterización de la microestructura [6].

El microscopio electrónico se compone de un sistema de vacío, una pantalla donde se proyecta una imagen aumentada de la muestra y una cámara fotográfica o pantalla de ordenador para registrar la imagen. Dentro del sistema de vacío se encuentran un cañón que produce un haz electrones y un sistema de lentes electromagnéticas [6, 7].

En la Figura 4 se presenta un esquema de un microscopio electrónico. Para la obtención de una imagen, el cañón produce un haz de electrones que es acelerado

mediante una diferencia de potencial de entre 80 y 600 KeV. El haz es dirigido y focalizado por las lentes condensadoras hacia la rejilla donde está depositada la muestra. Cuando los electrones interactúan con la muestra una parte de los electrones chocan y “rebotan”, mientras que otros la atraviesan la muestra formando una imagen que posteriormente será aumentada y proyectada por las lentes proyectoras.

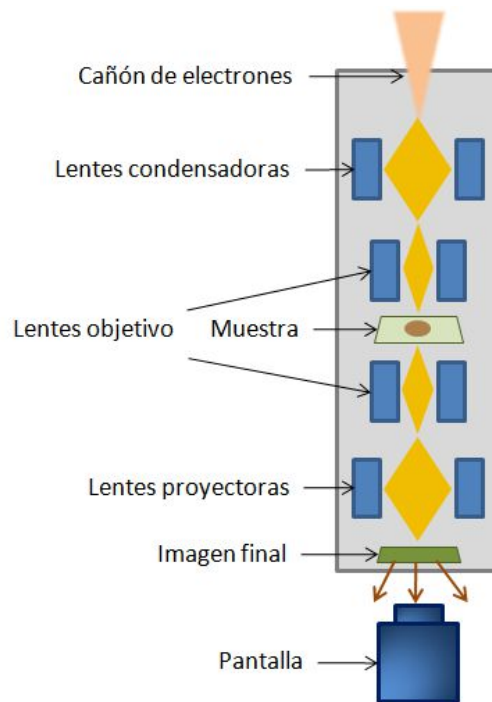


Figura 4. Esquema de un microscopio electrónico.

En el microscopio electrónico de barrido la imagen se hace visible por focalización de un estrecho haz de electrones sobre la superficie de la muestra. De esta forma, al tiempo que el haz de electrones va recorriendo la superficie de la muestra, en un monitor auxiliar se va dibujando una imagen ampliada de esa superficie.

### **Condiciones de medida.**

Las imágenes de SEM que se incluyen en la tesis se realizaron utilizando dos microscopios electrónicos de barrido: JEOL JSM-6335F (Figura 5) y Field Emission

SEM Hitachi S4700. Para su observación, las muestras fueron espolvoreadas sobre una cinta de grafito y recubiertas con una fina capa de oro.



Figura 5. Imagen del microscopio electrónico de JEOL JSM-6335F.

#### **4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

La microscopía electrónica de transmisión se empleó para obtener información acerca de la morfología y de la composición de las partículas presentes en el polvo de las muestras sintetizadas.

#### **Microanálisis por dispersión de energías de rayos X (XEDS).**

El análisis mediante EDS se ha realizado en el microscopio electrónico de transmisión y se ha utilizado para analizar la distribución y composición de elementos químicos a lo largo de una línea (línea de barrido) o dentro de una zona de interés (mapeo).

Como se esquematiza en la Figura 6, la interacción entre electrones de alta energía y una muestra investigada en un microscopio electrónico, propicia la emisión de electrones y rayos X de los átomos de esta muestra. Cuando los electrones interactúan con la muestra de manera inelástica, tiene lugar una pérdida de energía y se crean distintos tipos de señales. Una de las más importantes son los rayos X, que permiten obtener y cuantificar la composición química de la muestra.

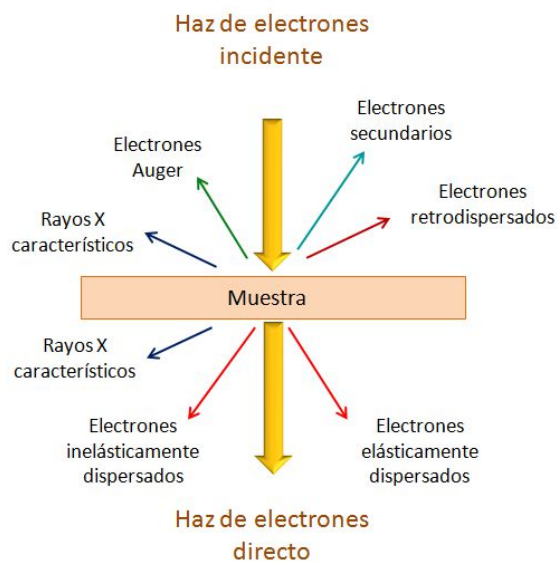


Figura 6. Esquema que muestra la interacción de un haz de electrones con la materia.

Para que se generen rayos X característicos, un haz de electrones con alta energía debe penetrar la capa de electrones más externa del átomo de la muestra del material a analizar. El choque con los electrones de la capa más interna causará su eyección a través del campo atractivo del núcleo, de tal manera que el átomo ionizado queda en un estado excitado. El átomo ionizado puede retornar a su mínimo de energía llenando una vacante con un electrón de un nivel más externo. Esta transición puede estar acompañada por una emisión de rayos X o de electrones Auger. En ambos casos, la energía de emisión es característica de la diferencia de energía de las dos capas de electrones involucradas y es única para cada átomo.

En el espectro registrado se presentan las cuentas de rayos X (intensidad) respecto a la energía de rayos X [9]. Este método permite una resolución espacial muy alta, porque la información se obtiene de un volumen de muestra muy pequeño, del orden de unos pocos nanómetros [10]. Por este motivo, también se llama microanálisis de rayos X.

### **Condiciones de medida.**

La adquisición directa de las imágenes y de los respectivos microanálisis por dispersión de energía de rayos X se llevaron a cabo utilizando dos microscopios electrónicos de transmisión: JEOL JEM 2100 (Figura 7a) e Hitachi H 7100 que operan a 200 kV.

Para la observación de las muestras, se prepararon suspensiones diluidas de las mismas en n-butanol que se dispersaron utilizando ultrasonidos. Más tarde, unas gotas de las suspensiones fueron depositadas sobre rejillas de cobre recubiertas por una capa de carbono agujereada (Figura 7b). Tras la evaporación del solvente, la rejilla se introdujo en el microscopio para su análisis.

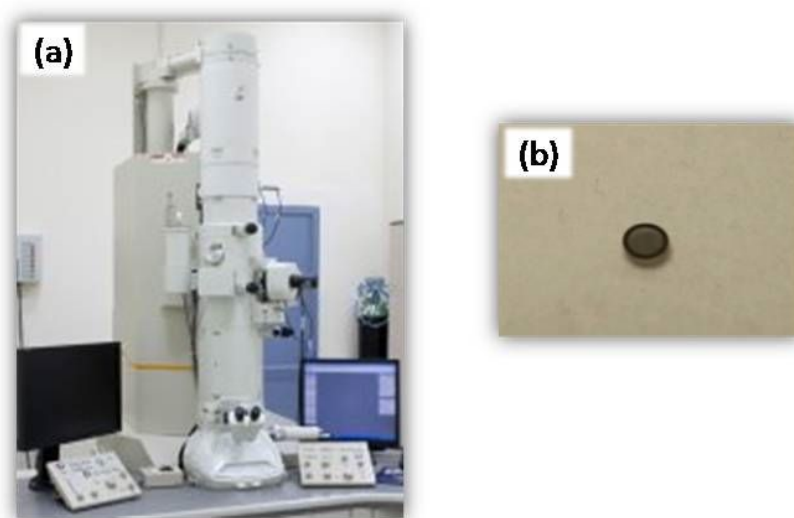


Figura 7. (a) Microscopio electrónico de transmisión y (b) rejilla de cobre utilizada.

### **4.4. Espectroscopía infrarroja (FTIR).**

La espectroscopía infrarroja se utilizó para la identificación de los enlaces presentes en la estructura de las muestras sintetizadas. Rama de la espectroscopía que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta porción cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopía de absorción. Según el tipo de la radiación que se analiza, se puede dividir en: espectroscopía del IR cercano, medio y lejano. El infrarrojo lejano (entre  $400-10\text{ cm}^{-1}$ ) usado en espectroscopía rotacional, el infrarrojo medio (entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) se utiliza para

estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ( $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La base de la espectroscopía IR reside en la presencia de niveles de energía discretos (modos normales vibracionales) en los movimientos de rotación y vibración moleculares. Las frecuencias vibracionales o frecuencias resonantes son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente, por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional sea activo en IR debe estar asociado con cambios en el momento dipolo permanente. En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer [11] y armónicas, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la especie considerada. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos de ese enlace, por lo que las frecuencias de las vibraciones pueden asociarse con un tipo particular de enlace [12].

Cuando un rayo de luz IR atraviesa una muestra, se produce absorción cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo. Esta absorción de energía provoca transiciones entre los niveles de energía discretos (modos normales vibracionales) y provoca estiramientos y balanceos de los enlaces correspondientes a los grupos que conforman la muestra.

Los enlaces pueden vibrar de diferentes maneras, ver Figura 8: tensión simétrica y asimétrica, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (*scissoring* y *rocking*) y las flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (*wagging* y *twisting*).

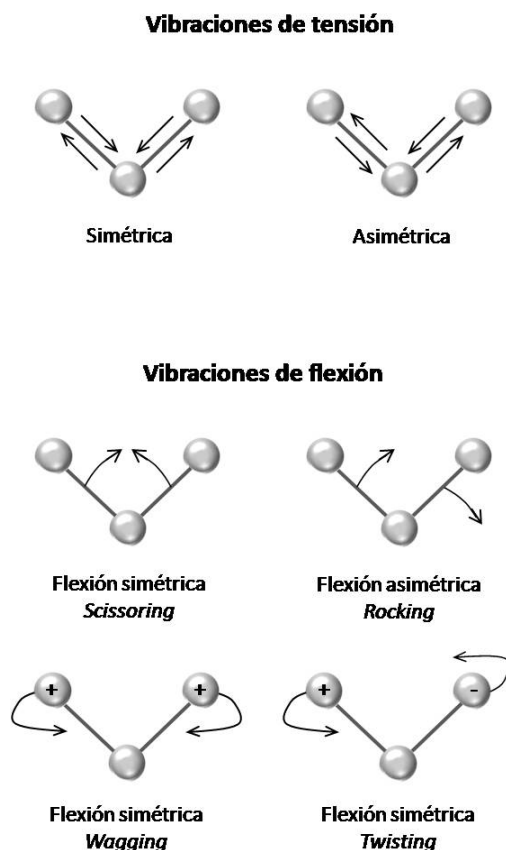


Figura 8. Esquema que muestra los modos vibracionales de un enlace.

En el espectro IR se va a registrar la cantidad de energía absorbida a cada valor de número de onda ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático que cambia de longitud de onda a través del tiempo o usando una transformada de Fourier para medir todos los números de onda a la vez. A partir de esto, se traza el espectro de transmitancia o absorbancia que muestra las longitudes de onda a las que la muestra absorbe y ello permite la interpretación de los enlaces presentes [7, 12].

### **Condiciones de medida.**

Los espectros infrarrojos de las muestras sintetizadas se han registrado en un espectrofotómetro IR-Prestige-21 Fourier Transform (Figura 9) que opera en un rango de frecuencias comprendido entre  $400$  y  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad de las mismas en bromuro potásico, KBr, y empastillando la mezcla bajo presión. A partir del registro, se traza el espectro de

transmitancia o absorbancia y se analizan en él las longitudes de onda a las que absorbe cada muestra.

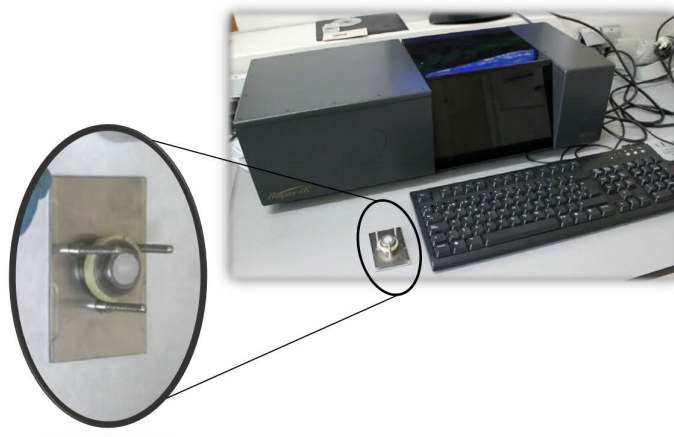


Figura 9. Imagen del espectrofotómetro IR-Prestige-21 Fourier Transform y ampliación que recoge la pastilla emplazada para su medida.

#### **4.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) y espectroscopía del infrarrojo cercano (NIR).**

Las espectroscopías UV-VIS y NIR se utilizaron para identificar la presencia de átomos o grupos de átomos en las muestras investigadas.

La espectroscopía o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopía de emisión de fotones que utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, de una longitud de onda  $\lambda$  comprendida entre 190 nm y 800 nm.

La absorción de radiación UV-Vis origina la transferencia de electrones que se encuentran en un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. En general, el espectro de absorción esperado consiste en líneas de absorción agudas debidas a las transiciones electrónicas, donde cada línea coincide con la energía requerida para originar la transición. En absorción UV-Vis, pueden observarse las distintas transiciones electrónicas: transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$

( $\lambda < 150$  nm), transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  ( $\lambda < 150 - 200$  nm), transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda < 200 - 700$  nm).

La región espectral del infrarrojo cercano (NIR) se extiende desde el extremo de las longitudes más altas del visible (alrededor de  $780 \text{ nm}$ ) hasta los  $3000 \text{ nm}$  ( $13000 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $3300 \text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas de absorción en esta zona son sobretonos o combinaciones de las bandas vibracionales de tensión que se producen en la región de  $1700$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Los enlaces implicados son por lo general: C-H, N-H y O-H. Debido a que las bandas son sobretonos o combinaciones, el proceso de absorción da lugar a espectro de bandas anchas y de escasa intensidad [7, 12, 13].

Los espectros UV se registran como absorbancia ( $A$ ) frente a la longitud de onda  $\lambda$  ( $\text{\AA}$ ), y las bandas observadas son anchas porque incluyen la estructura fina de transiciones vibracionales y rotacionales de menor energía.

### **Condiciones de medida.**

Los espectros de las muestras analizadas se registraron en un espectrómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda 950 (Figura 10) en el rango comprendido entre  $200$  y  $1200 \text{ nm}$  y utilizando un tamaño de paso de  $1 \text{ nm}$ . La resolución espectral del sistema utilizado fue de  $0.05 \text{ nm}$  para la región UV-Vis y de  $0.20 \text{ nm}$  para la región NIR. Como fuentes de luz se utilizaron lámparas de deuterio y de tungsteno.



Figura 10. Imagen del espectrómetro de UV/Vis Perkin Elmer Lambda 950.

#### **4.6. Espectroscopía Raman.**

La caracterización estructural de las muestras investigadas también se realizó por espectroscopía Raman.

Considerando que los átomos de moléculas y redes covalentes se ven sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales, dichas oscilaciones relacionadas con la masa y con el comportamiento dinámico de los átomos, se realizan a frecuencias bien determinadas, por lo que cada uno de esos movimientos vibracionales y rotacionales se corresponde con un valor de energía determinado. Este hecho permite la asignación de los diferentes modos de vibración [12].

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información sobre la estructura de un material, a partir del estudio de los modos de baja frecuencia (vibracionales y rotacionales). Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica o dispersión Raman que se producen al incidir luz monocromática sobre un material.

Cuando sobre una muestra de material se hace incidir un haz de luz monocromática, de una frecuencia determinada, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la densidad electrónica en la muestra, y este efecto provoca la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido que, a su vez, actúa como fuente de radiación. Como resultado una porción grande de ese haz (dispersión Rayleigh), de la misma frecuencia que la de la luz incidente, va a ser dispersada, mientras que una fracción muy pequeña (dispersión Raman) será la que experimente una ligera variación de frecuencia. Estas dispersiones están dirigidas en todas las direcciones, excepto en la de la propia dirección del dipolo. Como se puede observar en la Figura 11, la luz dispersada elásticamente es filtrada de modo que la dispersión inelástica es la única que pasa a ser registrada sobre un detector [7, 12].

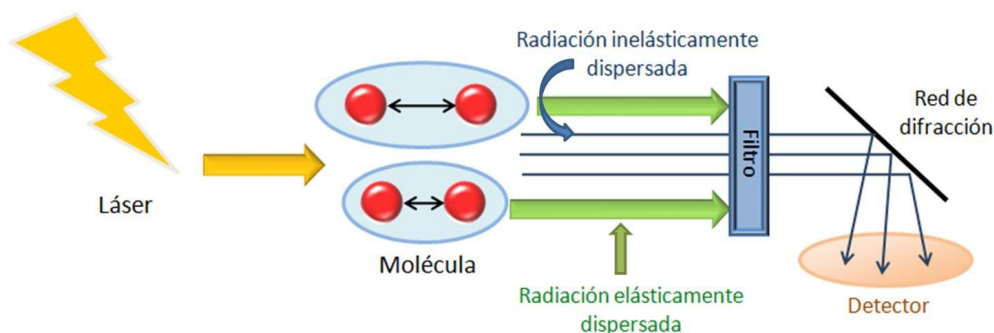


Figura 11. Esquema ilustrativo del principio de funcionamiento de la técnica de espectroscopía Raman.

La intensidad de la luz dispersada inelásticamente o dispersión Raman suele ser débil en comparación con la luz dispersada elásticamente (Rayleigh); por tanto, la principal dificultad de la espectroscopía Raman radica en separar ambas señales.

La luz dispersada elásticamente o dispersión Rayleigh no aporta información acerca de la composición de la muestra a analizar; contrariamente, la luz dispersada inelásticamente o dispersión Raman experimenta ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia del haz incidente.

### **Condiciones de medida.**

Las medidas de espectroscopía Raman de las muestras sintetizadas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Para su medida, las muestras se espolvorean sobre una cinta de carbono. Las medidas se realizaron empleando un dispositivo de la marca Horiba Jovin-Ybón LabRAM HR800 (Figura 12), y excitando las muestras con una longitud de onda de 325 nm procedente de un láser He-Cd Olympus BX 41, que se incluye en un microscopio confocal y que lleva incorporada una lente objetivo de 40x. Los datos se registran en un detector de acoplamiento de carga encargado de recoger la luz dispersada y una rejilla de 2400  $\text{mm}^{-1}$  líneas. La resolución espectral del sistema utilizado fue de 2  $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 12. Láser de He-Cd acoplado al microscopio confocal con el que se llevan a cabo las medidas de espectroscopía Raman.

#### 4.7. Espectroscopía de fotoluminiscencia.

El estudio de la intensidad luminiscente de las muestras sintetizadas se realizó haciendo uso de la técnica de espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

Esta técnica proporciona información de las bandas de emisión características de las redes anfitrión estudiadas y de los diferentes iones activadores presentes en las mismas. En función de la existencia, o no, de picos claros, bien definidos y estrechos, permitirá decidir en relación a la pureza y cristalinidad de las muestras sintetizadas, ya que, en el caso de materiales no homogéneos, variará el valor del *gap*, y se obtendrán picos superpuestos que conducirán a bandas muy anchas. Por último, si se consideran materiales de diferente composición, también la espectroscopía de fotoluminiscencia hace visible la alineación de las bandas de emisión.

La espectroscopía de fotoluminiscencia analiza la emisión de radiación que tiene lugar tras un proceso previo de absorción de energía en forma de luz ( $h\nu$ ). Esta absorción provoca una transición electrónica desde un nivel inferior de energía  $E_1$ , de menor energía, a uno superior de mayor energía  $E_2$  (ver Figura 13a). En el proceso de desexcitación, el electrón puede regresar a su estado fundamental emitiendo energía  $E_f = E_2 - E_1$  (Figura 13b). Pero ese proceso ocurrirá siempre que la energía del fotón sea exactamente equivalente a la energía que separa a los dos niveles energéticos. En este caso, se producirá emisión de luz cuando la frecuencia de esa emisión corresponda a valores de longitud de onda  $\lambda$  pertenecientes al espectro visible [14]. Este fotón se emite con dirección y fase aleatoria, lo que quiere decir que puede salir

hacia cualquier lado y sus propiedades no dependen de nada que lo que haya ocurrido con anterioridad. Este fenómeno se conoce con el nombre de emisión espontánea.

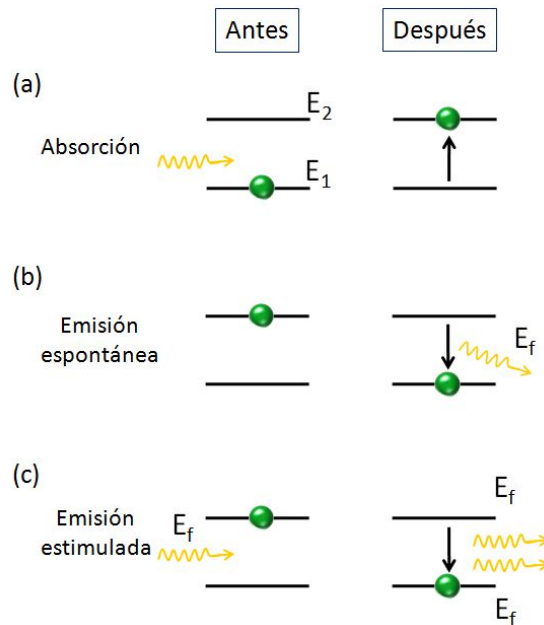


Figura 13. Esquema que ilustra los procesos por los que un electrón puede absorber o emitir energía en forma de luz.

Los fenómenos de absorción y emisión están implicados en la técnica de fotoluminiscencia, pero existe un tercer proceso conocido por emisión estimulada que, aunque no es particularmente significativo para la fotoluminiscencia, conviene tener conocimiento de su existencia porque en este proceso está basado, por ejemplo, el láser utilizado para realizar las medidas de PL en la investigación que aquí se resume. Partiendo pues de la situación en la que el electrón está en el estado de alta energía  $E_2$ , a esta escena se añade un fotón, cuya energía es equivalente a la que separa los dos niveles energéticos. El fotón interactúa con el electrón y con los dos niveles de energía, provocando que el electrón vuelva al nivel de energía  $E_1$  y que se emita un fotón (Figura 13c), que también tiene una energía semejante a la que separa los dos niveles electrónicos. Al contrario que lo que ocurre en la Figura 13b, el fotón así emitido, tiene la misma energía, la misma dirección y misma fase del incidente. El hecho de que los dos fotones tengan la misma fase quiere decir que los dos fotones suman su intensidad, por lo que al existir dos fotones viajando juntos, se habrá amplificado la intensidad de la luz.

Si en lugar de tener un sistema imaginario constituido por dos niveles electrónicos aislados, se considera un diagrama de bandas característico de un material, el experimento de fotoluminiscencia se vería de la forma ilustrada en la Figura 14.

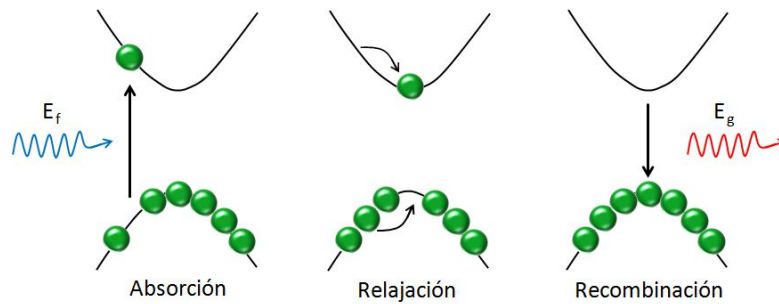


Figura 14. Tres pasos básicos en los que se basa la fotoluminiscencia.

Cuando el material absorbe energía de la luz incidente, un fotón de energía  $E_f$  se absorbe por un electrón que sube de la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Pero el electrón se relaja y descienden a la parte más baja de la banda (suponiendo que esté libre y no existan otros electrones con esas energías). De esta forma, la energía que pierde el electrón se transmite al material en forma de calor.

Con los huecos pasa algo semejante, el hueco que deja el electrón que pasa a la banda de conducción, pierde su energía subiendo hasta el borde de la banda de valencia, y esto es debido a que el hueco es una posición en la que falta un electrón. Si todos los electrones que rodean al hueco pierden energía y migran a la parte más baja de la banda, el hueco acaba subiendo impulsado por esa misma energía. Cuando el electrón y el hueco están relajados, puede ocurrir que el electrón vuelva a su banda original emitiendo un fotón de energía  $E_g$ , que es la energía del gap, por lo que el electrón y el hueco se *recombinan*.

**Condiciones de medida.**

Las medidas de fotoluminiscencia de las muestras se realizaron a temperatura ambiente, empleando dos sistemas de medida: un sistema Horiba Jovin-Ybón LabRAM HR800 (Figura 12) y un láser pulsado.

En el primero, las muestras se excitan con una longitud de onda de 325 nm procedente de un láser He-Cd Olympus BX 41, que se encuentra acoplado a un microscopio confocal, cuyo lente objetivo es de 40x. Para la recogida de los datos se utilizó un detector de acoplamiento que recoge la luz dispersada y que incorpora una rejilla de 600 mm<sup>-1</sup> líneas. La resolución espectral del sistema utilizado fue de 0.1 nm.

En el láser pulsado (Figura 15a) de aproximadamente 50 femtosegundos de duración, las medidas se realizaron excitando las muestras a una longitud de onda de 333 nm, producida por un amplificador óptico paramétrico (OPA) (Figura 15b). Este sistema se encuentra acoplado a un sistema de microluminiscencia (Figura 15c) que permite que la radiación emitida por la muestra, después de haber sido excitada, se recoge por medio de espectrómetros de fibra óptica Ocean Optics USB2000+ y BWTEK BTC261E.

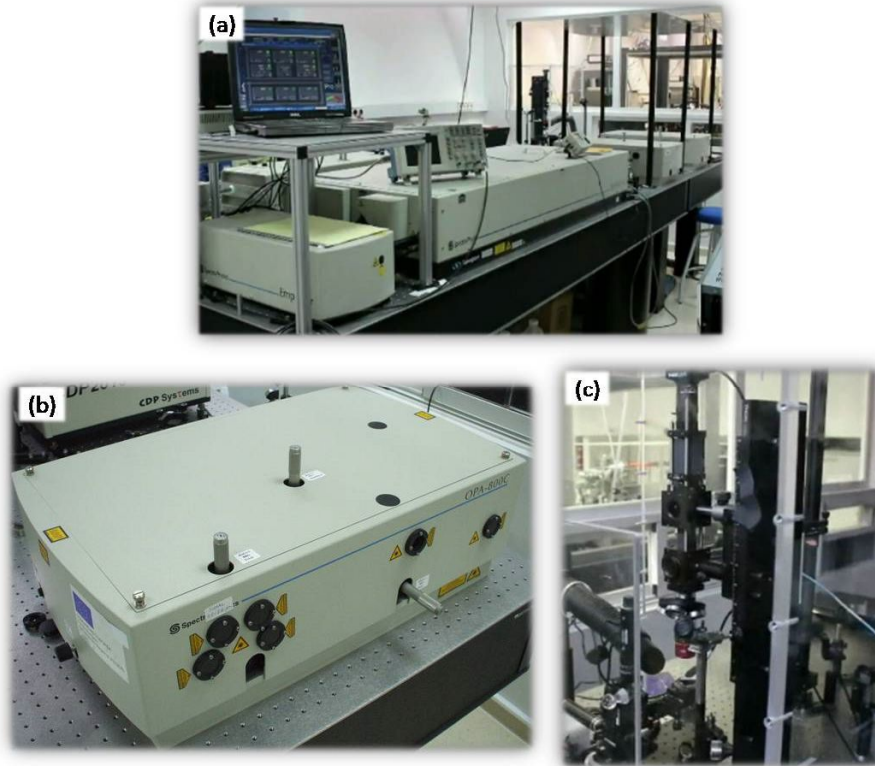


Figura 15. (a) Imagen del láser pulsado, (b) amplificador óptico paramétrico y (c) sistema de microluminiscencia utilizado para las medidas.

Los datos de intensidad de luminiscencia en función de la longitud de onda  $\lambda$  de emisión, correspondientes a los espectros de PL registrados, en algunos casos, fueron deconvolucionados con una función gaussiana de múltiples parámetros. Para ello, se realizó un ajuste a una curva no lineal de mínimos cuadrados [15]. Tal adaptación requiere que el espectro de PL se dibuje como una función de la energía fotónica [16]. Se utilizó el mínimo número de gaussianas necesarias para alcanzar los valores de  $R^2$  para el ajuste. La posición, anchura y altura de cada pico se refinó de manera iterativa hasta conseguir la convergencia a  $R^2 = 0.995$ .

#### 4.8. Medidas magnéticas.

Con la finalidad de determinar el momento magnético efectivo de las muestras que constituyeron en su momento objeto de interés, se llevó a cabo el estudio del comportamiento magnético de las mismas por consideración de medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura.

La medida de la susceptibilidad magnética da cuenta de la respuesta de un material ante un campo magnético aplicado. Cuando un material es expuesto a un campo magnético constante puede repeler ligeramente las líneas del campo aplicado (diamagnetismo) o experimentar una fuerza de atracción de las mismas (paramagnetismo). Cuando las medidas de susceptibilidad magnética vienen expresadas con respecto a un mol de la sustancia a analizar, se define la susceptibilidad magnética molar  $\chi_m$  como el cociente entre la magnetización (M) de una muestra y el campo aplicado (H) necesario para llevar a cabo las medidas [17].

En un material paramagnético, la susceptibilidad magnética viene dada por la expresión:

$$\chi = C / (T-\theta)$$

donde C es la constante de Curie del material, T es la temperatura y  $\theta$  es la temperatura de Curie (ambas medidas en grados kelvin).

Para temperaturas suficientemente altas,  $T > \theta$ , y puede definirse:

$$1/\chi = (T-\theta)/C$$

donde  $C = (N\mu_{\text{eff}}^2 / 3kT)$ .

De esta expresión, puede deducirse que:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3kT / N\mu_{\text{eff}}^2} \Rightarrow \mu_{\text{eff}} = 2.82 \sqrt{C}$$

En la representación de  $1/\chi$  vs. T, los datos de susceptibilidad magnética se pueden ajustar a una recta, y a partir de la pendiente, calcular la constante de Curie C. De esta forma se puede obtener el valor del momento magnético efectivo de las muestras investigadas [17].

**Condiciones de medida.**

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en un magnetómetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design XL que incorpora un superconductor de interferencia cuántica (Figura 16), en el rango comprendido entre 2-300 K y bajo la aplicación de un campo magnético constante de 1kOe. Para la medida, las muestras en polvo fueron soportadas en capsulas dentro de la cámara central del dispositivo que está aislada por el baño de helio, lo que permite el control de la temperatura de la muestra.

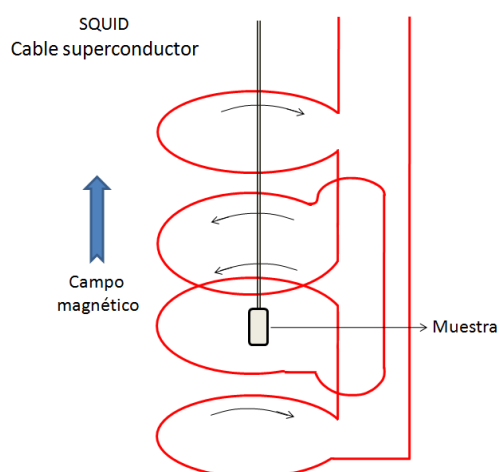


Figura 16. Esquema de un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)

#### 4.9. Referencias.

- [1] S. Zhang, I. Li, A. Kumar, *Materials characterization techniques*, CRC press, 2008.
- [2] A. J. Blake, J. M. Cole, W. Clegg, J. S. O. Evans, P. Main. *Crystal structure analysis: Principles and practice*. Ed. Oxford Science Publications, 2009.
- [3] The Rietveld Method, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [4] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR, plotr@llb.saclay.cea.fr, [http:// www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm](http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm).
- [5] M.I. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 443-446.
- [6] L. Reime, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Ed. Springer, 1998.
- [7] M. Faraldos, C. Goberna. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.
- [8] D. B. Williams, C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Ed. Springer, 2ª ed. 2009.
- [9] A. Mayoral, *Production of nanowires from porous solids*, Ed. The university of Birmingham, 2008.
- [10] P. Stadelmann, K. Leifer, C. Verdon, "EDS and EELS using a TEM-FEG microscope", *Ultramicroscopy*, **58** (1995) 35-41.
- [11] J. R. Oppenheimer, *La ciencia y el conocimiento común*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1995
- [12] D. L. Pavia, G. M. Lapman, G. S. Kriz. *Introduction to Spectroscopy*. Ed. Brooks-Cole, 2000.
- [13] J. Solé, L. Bausa, D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy in inorganic solids*, Ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [14] D. F. Shiver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Química Inorgánica*, Ed. Reverté, 2004.
- [15] PEAKFIT Systat Software Inc. 2107 North First Street, Suite 360 San Jose, CA 95131 USA.

[16] M. A. Stevens Kalceff, M. R. Phillips, "Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz", *Phys. Rev. B* **52** (1995) 3122-3134.

[17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Ed. John Wiley & Sons, 2005.

## Capítulo 5

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



**SISTEMA  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$**



## 5.1. Muestras $Y_{0.9}Ln_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ con $0 \leq x \leq 0.5$ y $Ln^{3+} = Eu^{3+}$ o $Nd^{3+}$ .

### 5.1.1. Estudio de muestras $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

#### – Difracción de rayos X.

En la Figura 1 se presentan los perfiles de DRX de las muestras de composición  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $0 \leq x \leq 0.5$ , que fueron sintetizadas por un proceso sol-gel en un medio de reacción ácido de  $pH \approx 2$ . En todos los casos, se observan máximos de difracción que pueden indexarse en base a una simetría tetragonal de grupo espacial  $I4_1/amd$  con  $Z = 4$ , que resulta compatible con una estructura tipo zircón, característica del óxido  $YVO_4$  [JCPDS n° 00-017-0341]. Dentro de los límites de sensibilidad de las medidas realizadas, no se aprecian máximos de difracción extra correspondientes a fases secundarias, lo que asegura la pureza de las muestras obtenidas y pone, además, de manifiesto que, tanto el catión europio  $Eu^{3+}$  como el catión cromo  $Cr^{5+}$ , se han incorporado de modo satisfactorio dentro de la matriz  $YVO_4$ . Cabe indicar que los estados de oxidación a los que se han aludido para el europio y el cromo,  $3+$  y  $5+$ , están asociados a las cargas formales de los átomos involucrados en la fórmula.

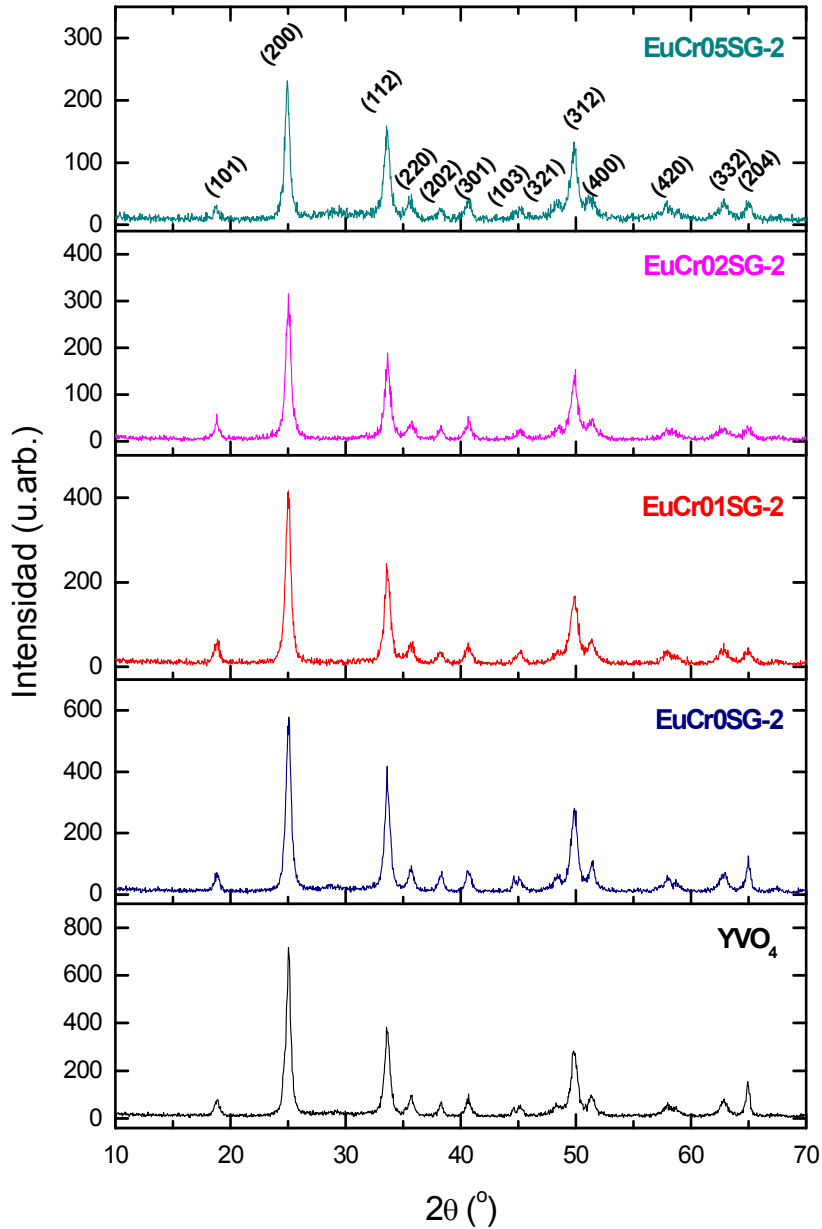


Figura 1. Perfiles de DRX de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

En la Figura 1 puede apreciarse, también, cómo las reflexiones observadas se reducen en intensidad al aumentar el contenido en cromo. Este resultado parece indicar una pérdida progresiva de la cristalinidad del polvo a medida que, en la fórmula, el vanadio se sustituye por cromo [1].

Los datos de DRX de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  se refinaron por el método Rietveld [2] haciendo uso del programa FullProf [3] y tomando como referencia los datos cristalográficos del óxido  $YVO_4$ . Así, considerando la estequiometría

$Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ , los átomos de itrio y europio se situaron en las posiciones cristalográficas especiales 4a (0, 3/4, 1/8), los de vanadio y cromo en las posiciones especiales 4b (0, 1/4, 3/8) y los de oxígeno en las posiciones generales 16h (0, y, z).

En la Figura 2 se exponen, a modo de ejemplo, los perfiles de difracción observados, calculados y su diferencia, obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  (con  $x = 0$  y 0.5). Si se tiene en cuenta, además, el valor de los factores de acuerdo R que se incluyen dentro de los gráficos, puede visualizarse el buen acuerdo alcanzado en los refinamientos. Comparando los gráficos de muestras con  $x = 0$  y  $x = 0.5$ , también aquí se hace visible la reducción de la intensidad de los máximos de difracción con el incremento en cromo.

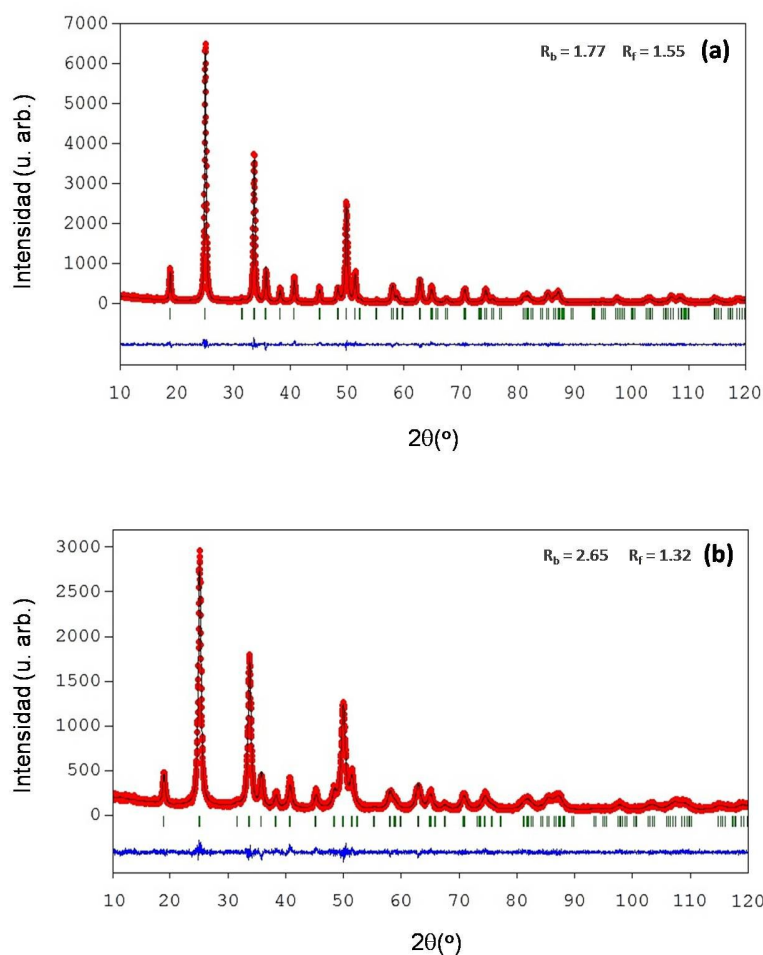


Figura 2. Perfiles de DRX observados (línea roja), calculados (línea negra) y su diferencia (línea azul) de muestras: (a) EuCr0SG-2 y (b) EuCr05SG-2.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros cristalográficos refinados y los volúmenes de celda calculados para el conjunto de las muestras sintetizadas. A la vista de la tabla, puede observarse cómo la sustitución parcial de  $Y^{3+}$  por  $Eu^{3+}$  provoca un ligero incremento de los parámetros de celdilla, resultado que es acorde con la diferencia entre los radios iónicos de Shannon para esos iones en un entorno de coordinación ocho [4]. En cambio, si se considera la sustitución de vanadio por cromo, tal reemplazo no parece alterar de manera significativa el valor de los parámetros de red, aunque sí que se observa una ligera reducción de los mismos, que también resulta justificable por la diferencia entre los radios iónicos del  $V^{5+}$  y del  $Cr^{5+}$  en un entorno de coordinación tetraédrico [4]. Las variaciones descritas, relativas al valor de los parámetros de celdilla, quedan también reflejadas en los volúmenes de celda tabulados, donde puede apreciarse un ligero incremento de estos valores con la sustitución de itrio por europio en la matriz del  $YVO_4$  y, a la vez, una ligera reducción al incrementarse el contenido en cromo [1]. No obstante, se observa que, aunque los parámetros reticulares se modifican ligeramente, la relación  $c/a$  no se ve afectada y en todos los casos permanece constante e igual a 0.88.

Tabla 1. Parámetros cristalográficos de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>c / a</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>
<b>YVO<sub>4</sub></b>	7.103(1)	6.272(8)	0.88	316.48
<b>EuCr0SG-2</b>	7.122(1)	6.299(5)	0.88	319.53
<b>EuCr01SG-2</b>	7.114(1)	6.279(2)	0.88	317.79
<b>EuCr02SG-2</b>	7.111(9)	6.277(6)	0.88	317.51
<b>EuCr05SG-2</b>	7.108(1)	6.262(2)	0.88	316.40
	<b>d [(Y/Eu)-O] (Å)</b>	<b>d [(V/Cr)-O] (Å)</b>	<b>O (x, y, z)</b>	
<b>EuCr0SG-2</b>	2.299(3) x 4 2.447(4) x 4	1.702(8) x 4	(0, 0.434(6), 0.203(1))	
<b>EuCr01SG-2</b>	2.295(5) x 4 2.442(4) x 4	1.703(2) x 4	(0, 0.434(9), 0.202(7))	
<b>EuCr05SG-2</b>	2.282(4) x 4 2.426(1) x 4	1.688(2) x 4	(0, 0.435(7), 0.200(1))	
<b>Radios iónicos de Shannon [3]</b>	r (Y <sup>3+</sup> ) = 1.019 Å    r (Eu <sup>3+</sup> ) = 1.066 Å r (V <sup>5+</sup> ) = 0.355 Å    r (Cr <sup>5+</sup> ) = 0.345 Å			

Si se continúa con el análisis de los datos mostrados en la Tabla 1, se observa que, en muestras con diferente contenido en cromo, son apreciables valores de la coordenada del oxígeno (x, y, z) que presentan una mínima variación en la coordenada z, mientras que la y permanece prácticamente inalterable. Finalmente, cabe señalar que todas las distancias de enlace (Y/Eu-O) y (V/Cr-O) obtenidas, estando en buen acuerdo con las que se calculan a partir de la suma de los radios iónicos de Shannon, se reducen con el contenido en cromo. Este resultado pone de manifiesto la ligera distorsión estructural que la incorporación de cromo provoca en la matriz  $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  [1].

En la Figura 3 se evidencia el efecto que el pH del medio de reacción provoca sobre los perfiles de DRX. Se exponen los patrones de difracción de las muestras que se sintetizaron a  $pH \approx 2$  por adición de ácido cítrico al medio de reacción y a  $pH \approx 9$  por adición de amoníaco en ausencia de ácido cítrico.

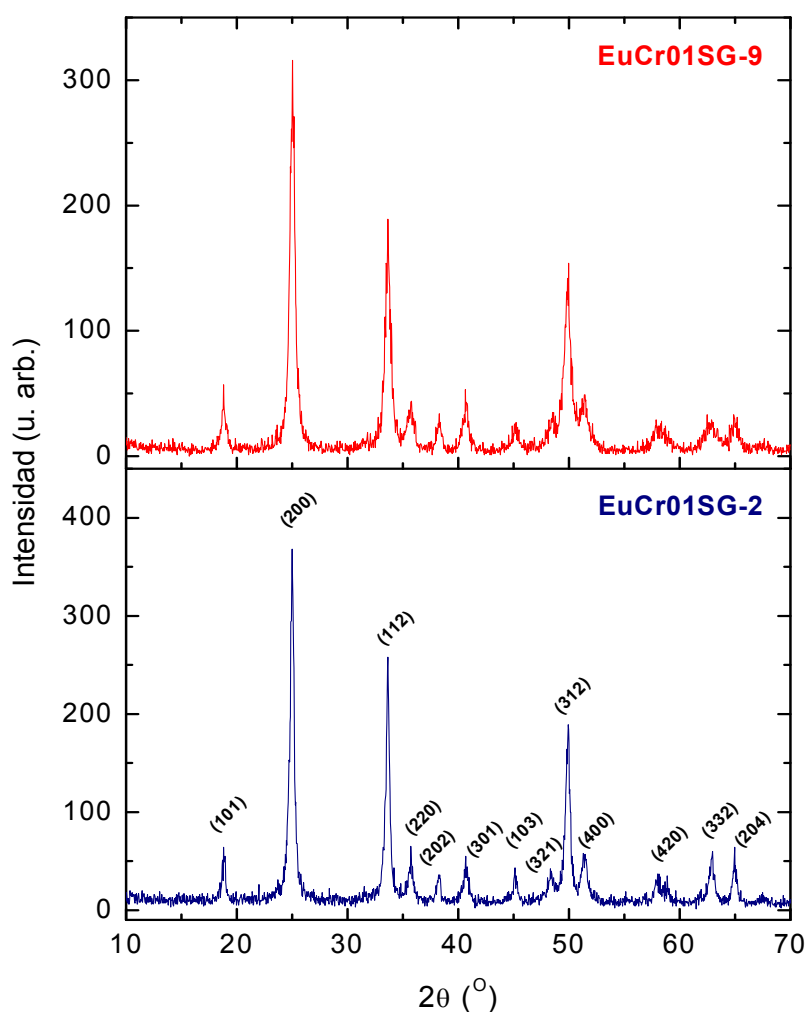


Figura 3. Perfiles de DRX de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ .

Si bien todas las reflexiones observadas en la Figura 3 se corresponden con las del óxido  $YVO_4$ , pueden apreciarse máximos de difracción más intensos en el perfil de DRX de la muestra EuCr01SG-2. Este resultado evidencia que el empleo de un medio de reacción ácido posibilita la obtención de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  que son algo más cristalinas.

En la Figura 4 se presentan los perfiles de difracción refinados de las muestras EuCr01SG-2 y EuCr01SG-9. Se incluyen dentro de los gráficos algunos de los factores de acuerdo determinados en los refinamientos Rietveld, que señalan el buen acuerdo existente entre los patrones experimental y teórico. También en estos difractogramas se hacen visibles reflexiones más intensas en la muestra preparada a  $pH \approx 2$ , EuCr01SG-2, en relación a la sintetizada a  $pH \approx 9$ , EuCr01SG-9. En la Tabla 2 se exponen los parámetros cristalográficos ultimados en estos refinamientos.

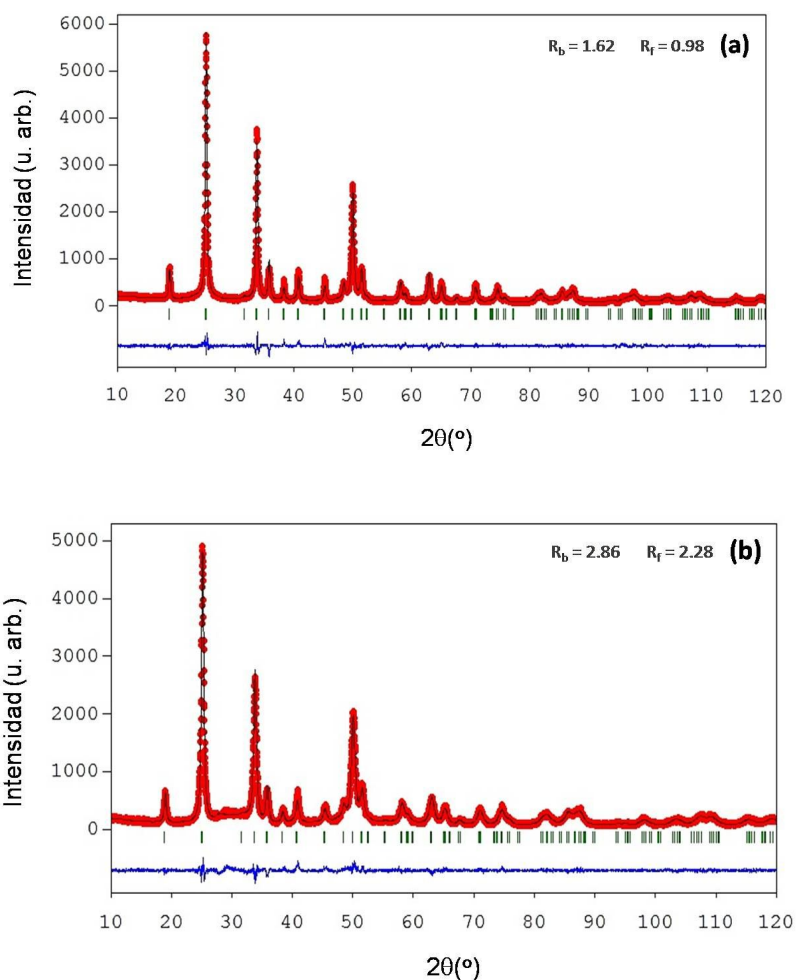


Figura 4. Perfiles de DRX refinados de muestras: (a) EuCr01SG-2 y (b) EuCr01SG-9.

Tabla 2. Parámetros cristalográficos de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ .

	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
<b>EuCr01SG-2</b>	7.114(1)	6.279(2)
<b>EuCr01SG-9</b>	7.110(2)	6.280(3)
<b>O (x, y, z)</b>	(0, 0.434(9), 0.202(7))	(0, 0.431(4), 0.201(6))
	<b>EuCr01SG-2</b>	<b>EuCr01SG-9</b>
<b>d [(Y/Eu)-O] (Å)</b>	2.295(5) x 4 2.442(4) x 4	2.316(4) x 4 2.423(3) x 4
<b>d [(V/Cr)-O] (Å)</b>	1.703(2) x 4	1.688(2) x 4

Aunque la diferencia es muy pequeña, en la Tabla 2 se observa que en la muestra EuCr01SG-9, los parámetros de red *a* y *b* se reducen a medida que el *c* se incrementa, en relación a los determinados para la EuCr01SG-2. No obstante, en ambos casos se mantiene constante la relación *c/a*. Los resultados de los refinamientos señalan variaciones prácticamente despreciables si se consideran las coordenadas del oxígeno (0, *y*, *z*). Con respecto a las distancias de enlace determinadas, acordes con las calculadas considerando los radios iónicos de Shannon [4], puede visualizarse para la muestra EuCr01SG-9 una ligera reducción de las distancias (V/Cr)-O y de cuatro (Y/Eu)-O en conjunción con un aumento de las otras cuatro (Y/Eu)-O, con respecto a las obtenidas para la EuCr01SG-2 [1]. Estas variaciones ponen de manifiesto la distorsión existente en los poliedros de coordinación constitutivos de la estructura tipo zircón.

Si se compara la estructura determinada a partir de los refinamientos Rietveld para las muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ , con la tipo zircón del óxido  $YVO_4$ , se encuentra que, a pesar de las diferencias encontradas en los parámetros de red y en las distancias de enlace, los átomos de itrio y europio se sitúan también, aunque distribuidos al azar, en bisdisfenoides o entornos de coordinación ocho algo deformados, mientras que los átomos de vanadio y cromo, igualmente situados al azar, se localizan en entornos de coordinación tetraédricos. En la Figura 5 se muestran dos proyecciones de esta estructura, donde pueden apreciarse cadenas de bisdisfenoides que comparten aristas y que discurren paralelas al eje *a*. Estas cadenas se conectan compartiendo aristas con tetraedros aislados a lo largo del eje *c*.

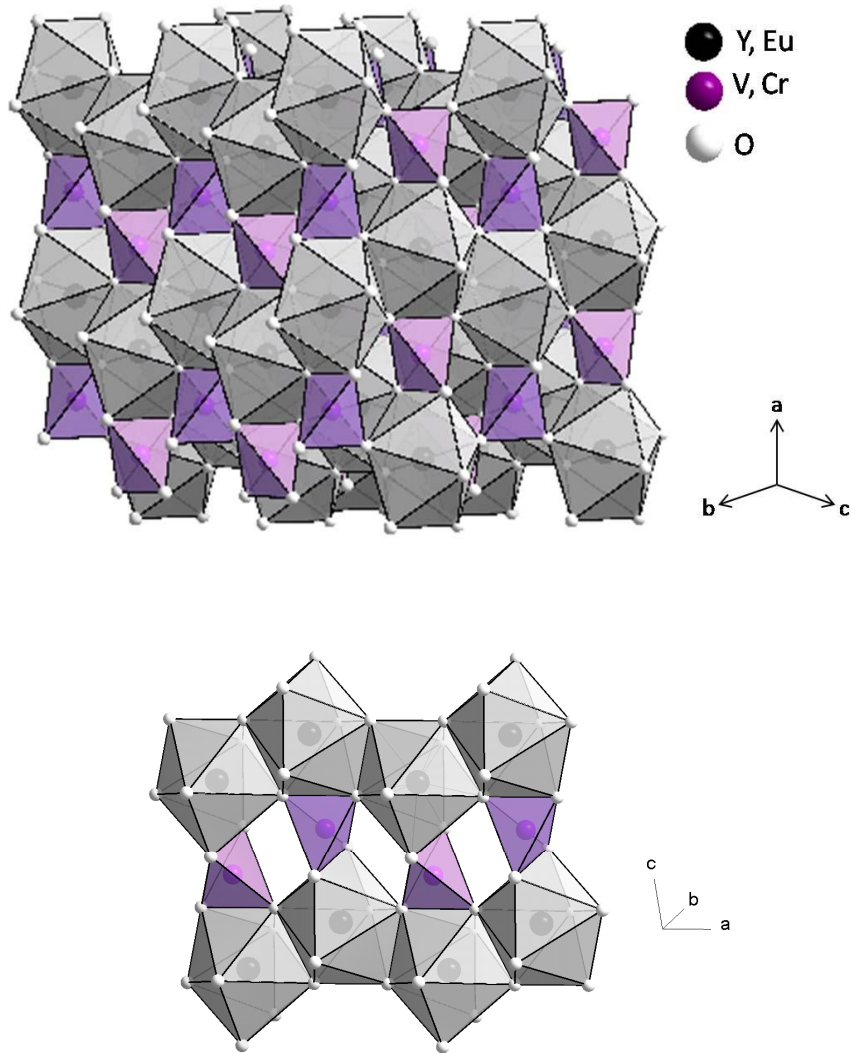


Figura 5. Representaciones esquemáticas de la estructura tipo zircón. Se muestra la conexión entre los bisdisfenoides (Y/Eu) $O_8$  y los tetraedros (V/Cr) $O_4$ .

Empleando la ecuación de Debye-Scherrer [5]  $D_{hkl} = 0.89 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$ , se realizó una estimación del tamaño medio cristalino de las muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  obtenidas. En esta ecuación  $D_{hkl}$  o tamaño medio del dominio cristalino se calculó por consideración, en los perfiles de DRX de la Figura 1, de los máximos: (200), (112), (312) y (101). Se determinaron valores de tamaño medio cristalino de 14, 16, 23 y 30 nm para muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $x = 0, 0.1, 0.2$  y  $0.5$ , respectivamente. Estos resultados ponen claramente de manifiesto que el tamaño medio cristalino se incrementa con el contenido en cromo. Tomando en consideración, además, los máximos de DRX mostrados en la Figura 1, que hacen visibles reflexiones menos

intensas para la muestra con  $x = 0.5$ . Parece inferirse que el incremento del contenido en cromo conduce al aislamiento de un polvo conformado por partículas más grandes, que se encuentran mucho más aglomeradas y parece ser que son estos aglomerados los que provocan una menor cristalinidad de la muestra [1].

#### – Microscopía electrónica de transmisión y de barrido.

En la Figura 6 se presentan las imágenes de TEM de las muestras dopadas con diferentes porcentajes de cromo: EuCr01SG-2 y EuCr05SG-2. También se exponen los respectivos microanálisis EDS que indican el contenido de cada elemento en las muestras. Cabe señalar que, aunque las características de las muestras sintetizadas, referidas al tamaño de las partículas y a su estado de aglomeración, no permiten un análisis EDS cuantitativo preciso, se observa un buen acuerdo en relación a las composiciones formuladas.

En las Figuras 6a y 6b pueden observarse partículas de morfología aproximadamente esférica, cuyo tamaño medio es de 14 nm para la muestra con  $x = 0.1$  y de 27 nm para la de  $x = 0.5$ . Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con los valores determinados al considerar los máximos de difracción de rayos X de la Figura 1 y hacer uso de la ecuación de Debye-Scherrer [5]. También puede visualizarse (Figura 6b) cómo se aglomera el polvo con el incremento del contenido en cromo.

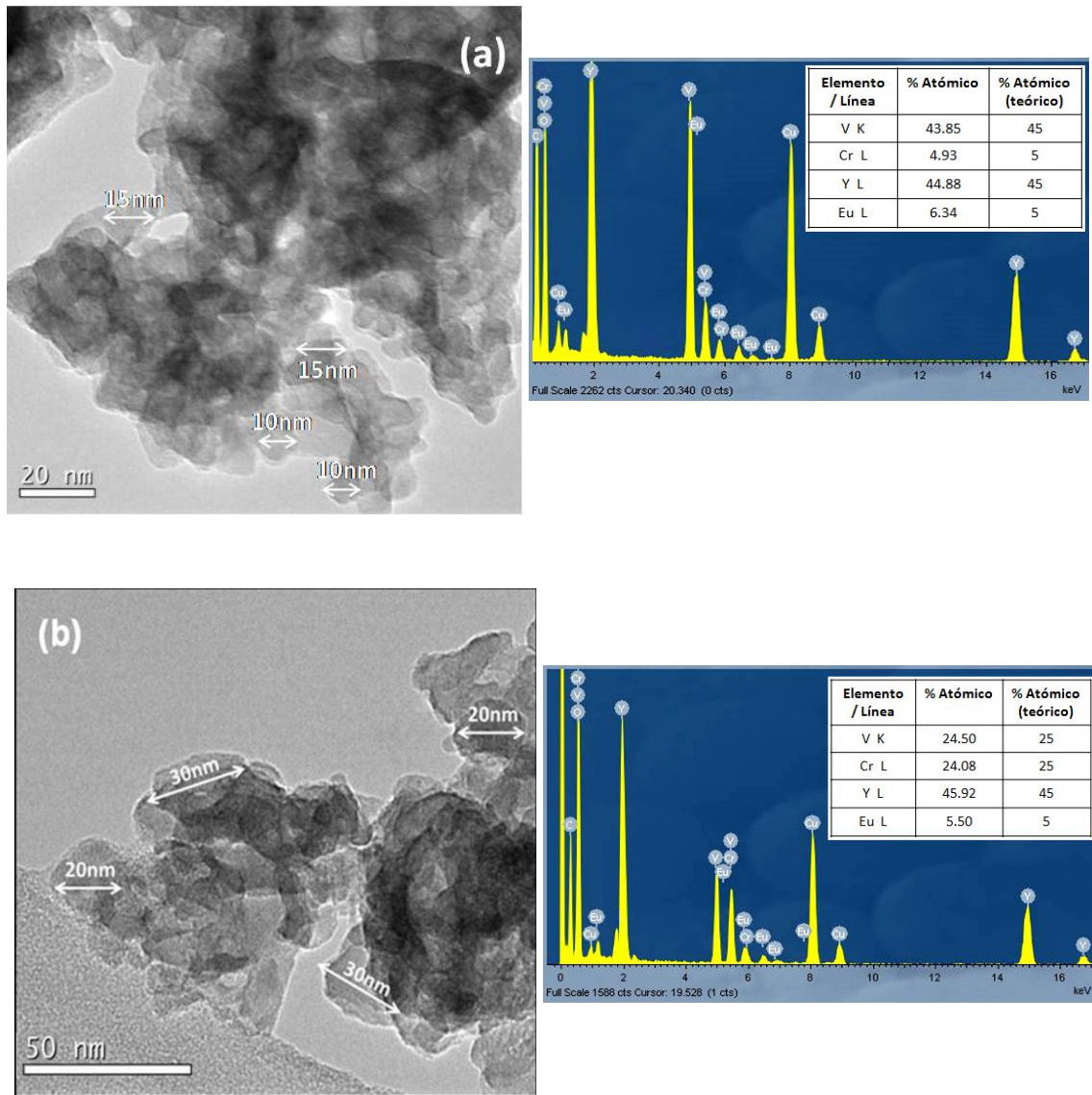


Figura 6. Micrografías TEM y patrones EDS de las muestras: (a) EuCr01SG-2 y (b) EuCr05SG-2.

Pasando a tomar en consideración las imágenes de SEM de las muestras que se prepararon con variación del pH del medio de reacción: EuCr01SG-2 y EuCr01SG-9 (Figura 7); se visualizan agregados de partículas cuya morfología es dependiente de las condiciones de síntesis. En la muestra preparada a pH ácido con adición de cítrico, EuCr01SG-2, las partículas presentan una forma aproximadamente esférica, en buen acuerdo con los resultados descritos por Zhang y col. [6] y Yang col. [7]; mientras que una forma más alargada se observa en la sintetizada a pH básico y sin adición de ácido cítrico, EuCr01SG-9. Esta última morfología puede apreciarse de forma más clara en la Figura 8, donde la imagen de TEM hace visibles partículas mucho más

dispersas y que presentan una forma algo más alargada de diámetro medio 10 nm x 45 nm de longitud [1].

Los resultados obtenidos ponen claramente de manifiesto que la adición de un agente plantilla como es el ácido cítrico al medio de reacción, modifica la morfología de las partículas constitutivas de las muestras preparadas [1, 6-8].

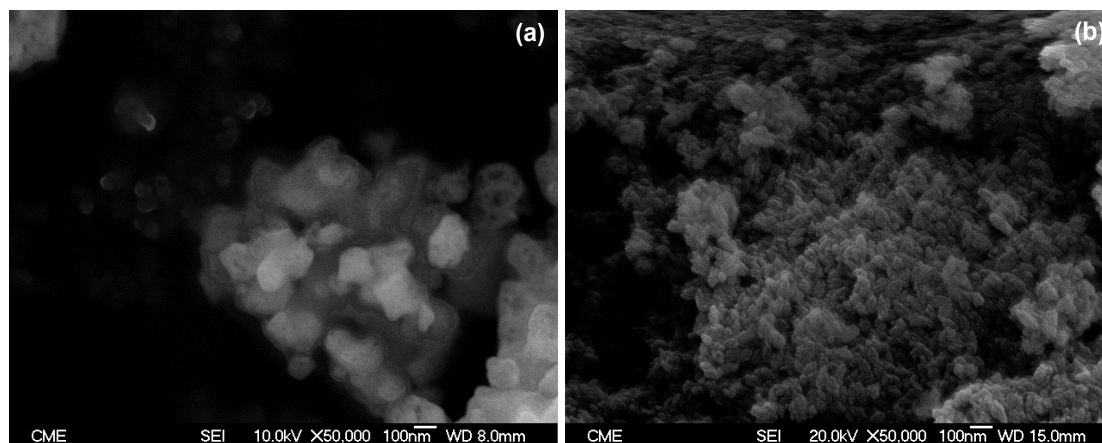


Figura 7. Micrografías SEM de muestras: (a) EuCr01SG-2 y (b) EuCr01SG-9.

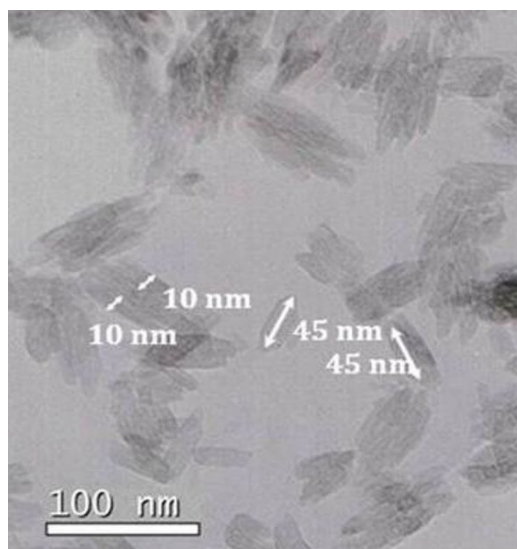


Figura 8. Micrografía TEM de la muestra de EuCr01SG-9.

– **Espectroscopía infrarroja.**

La Figura 9 exhibe los espectros FTIR de las muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $x = 0.1, 0.2$  y  $0.5$ , que se registraron en el rango de frecuencias comprendido entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

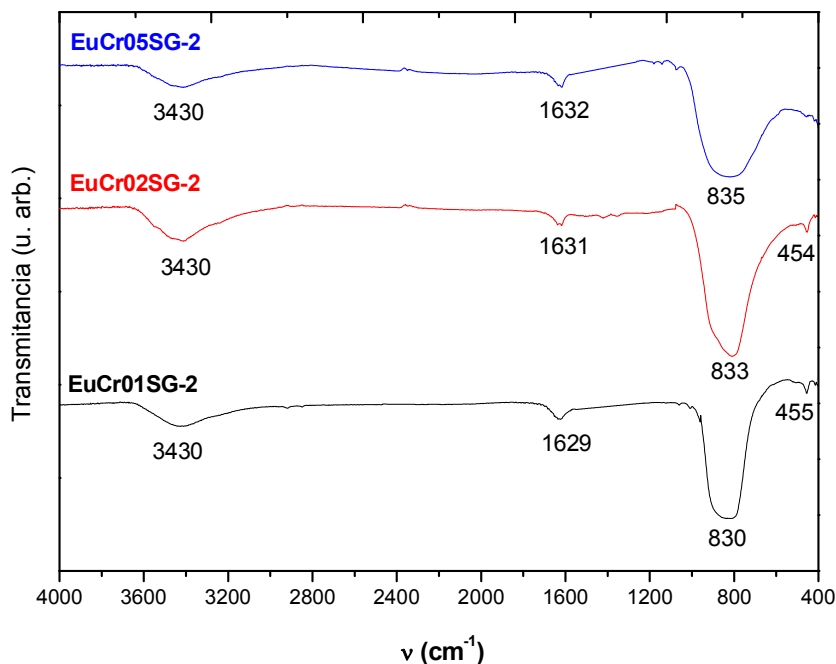


Figura 9. Espectros FTIR de las muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

En el espectro FTIR pueden apreciarse bandas de absorción en el entorno de  $1630\text{ cm}^{-1}$  y  $3430\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones de flexión y estiramiento simétrico de los grupos  $-OH$  del  $H_2O$ , debidas al agua contenida en el reactivo de KBr que se usa en la preparación de las pastillas. Las bandas de absorción presentes alrededor de los  $450\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a la vibración de los enlaces  $(Y/Eu)-O$  [9-11]; mientras que las más intensas que se encuentran centradas a  $830\text{ cm}^{-1}$ , en general, se atribuyen al modo de estiramiento antisimétrico de los enlaces  $V-O$  en los grupos  $VO_4^{3-}$ , que suelen aparecer en el intervalo comprendido entre  $780-855\text{ cm}^{-1}$  [12-14]. En trabajos previos de Aoki y col., relativos al análisis de espectros IR de fases con estructura tipo zircón, se ha descrito que el modo de estiramiento antisimétrico de los grupos  $CrO_4^{3-}$  suele visualizarse en el entorno de los  $780\text{ cm}^{-1}$  [15]. Si se tienen en cuenta los resultados descritos, las bandas de absorción de los modos

de estiramiento antisimétrico de los grupos  $\text{VO}_4^{3-}$  y  $\text{CrO}_4^{3-}$  aparecerán en el espectro infrarrojo en un rango de frecuencias muy similar. En este sentido, cabe indicar que, en los espectros registrados en la Figura 6, se encuentra una superposición de esas bandas de absorción, lo que impide que cada una de ellas pueda ser apreciada de forma individual. También puede observarse que el incremento del contenido en cromo provoca un claro ensanchamiento y un ligero desplazamiento de las bandas presentes en el entorno de  $830 \text{ cm}^{-1}$ , hacia valores algo más altos en unidades de frecuencia (de  $830, 833$  a  $835 \text{ cm}^{-1}$ ). Este desplazamiento podría estar asociado con la ligera reducción que, por este mismo hecho, experimentan las distancias de enlace (V/Cr)-O (véase Tabla 1).

Se ha de indicar que no se ha incluido los datos de FTIR de muestras preparadas a pH ácido y básico (EuCr01SG-2 y EuCr01SG-9), porque no aportan nada diferente a lo que ya se ha descrito.

#### – Espectroscopía de ultravioleta-visible e infrarrojo cercano.

Las espectroscopías de UV-Vis y de NIR han permitido confirmar la presencia de  $\text{Cr}^{5+}$  en las muestras sintetizadas.

En la Figura 10 se presentan los espectros de absorción UV-Vis y de NIR de las muestras de composición  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  con  $x = 0.1, 0.2$  y  $0.5$ . En el rango de longitudes de onda analizado, pueden observarse anchas bandas de absorción entre  $200$  y  $1200 \text{ nm}$ . Las centradas en el rango comprendido entre  $275 \text{ nm}$  y  $400 \text{ nm}$  se pueden asociar a la absorción intrínseca de transferencia de carga de los grupos vanadato  $\text{VO}_4^{3-}$  [16-18] y cromato  $\text{CrO}_4^{3-}$  [19, 20]. La banda a  $650 \text{ nm}$  puede asignarse a la transición que tiene lugar en el cromo desde el nivel de energía  ${}^2\text{A}_1$  al nivel  ${}^2\text{E}$ . Finalmente, la banda ancha de absorción en el entorno de los  $1100 \text{ nm}$  se puede atribuir a la transición  ${}^2\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_2$ , que aparece de forma exclusiva cuando los cationes cromo se encuentran en un estado de oxidación  $5+$  [19-21]. También puede apreciarse que la intensidad de esta banda se incrementa con el contenido en cromo en las muestras, resultado que permite confirmar la presencia de  $\text{Cr}^{5+}$  en todas las muestras estudiadas.

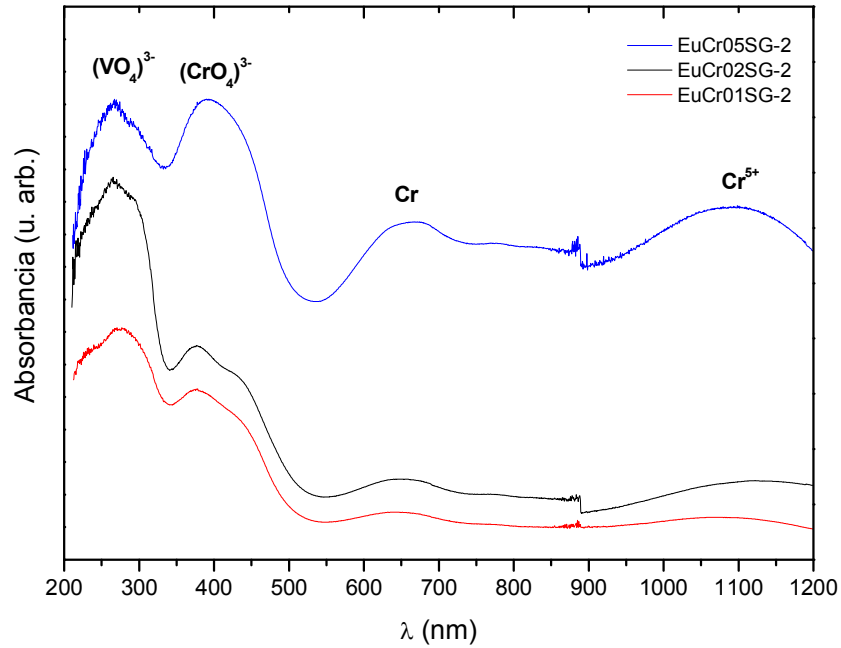


Figura 10. Espectros de absorción UV-Vis y de NIR de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

– **Espectroscopía Raman.**

Las muestras dopadas con cromo también se caracterizaron por espectroscopía micro-Raman [1]. Hasta 2014, no existían estudios que abordaran la influencia de la inserción de cromo en el espectro Raman del óxido  $YVO_4$  y se habían publicado pocos artículos en los que se tratara el espectro Raman del  $YCrO_4$ . Por este motivo, para abordar este epígrafe con propiedad, antes de exponer los resultados obtenidos, se van a describir contenidos que van a permitir una buena discusión de los mismos.

Es conocido que en la estructura zircón-tipo del  $YVO_4$  con dos fórmulas unidad por celda primitiva, se posibilitan 36 modos normales de vibración [13-15], que pueden descomponerse en las representaciones irreducibles de simetría  $D_{4h}$  de la siguiente manera:

$$\Gamma_{36} = (2A_{1g} + 2B_{1u}) + (4B_{1g} + 4A_{1u}) + (A_{2g} + B_{2u}) + (B_{2g} + A_{2u}) + (5E_g + 5E_u) \quad [22-24]$$

Los pares indicados entre paréntesis derivan del mismo movimiento. Los dos modos acústicos provienen de los modos  $A_{2u}$  y  $E_u$ , mientras que el resto corresponden

a los modos ópticos. El primero es par con respecto a la inversión, por lo que es activo en Raman, y el segundo es impar, por lo que es activo en infrarrojo. Y dado que el modo  $A_{2g}$  es un modo “silencioso”, lo que quiere decir que por lo general no es activo en Raman, es de esperar que sean 12 los modos activos en Raman.

Los modos vibracionales del óxido  $YVO_4$  pueden clasificarse en modos internos o modos externos del grupo  $VO_4$ . Los modos externos se corresponden con la traslación pura ( $T$ ) o con la rotación pura ( $R$ ) de los grupos  $VO_4$  y con las traslaciones de los iones  $Y^{3+}$ . Por su parte, los modos internos pueden descomponerse en cuatro tipos de movimiento  $\nu_{1,2,3,4}$  de los átomos de oxígeno en un entorno de simetría tetraédrica de los grupos  $VO_4$ . La reducción en la representación de simetría  $T_d$  de los grupos  $VO_4$  a un sitio de simetría  $D_{2d}$  en la red tipo zircón del  $YVO_4$ , y la transformación de la simetría  $D_{2d}$  a la  $D_{4h}$ , conduce a los siguientes 12 modos activos en Raman:

$$\Gamma = \nu_1(A_g) + \nu_2(A_g) + \nu_2(B_{2g}) + \nu_3(B_g) + \nu_3(E_g) + \nu_4(B_g) + \nu_4(E_g) + R(E_g) + 2T(B_g) + 2T(E_g)$$

Cabe señalar que los modos externos aparecen a valores de frecuencias más bajas que las de los modos internos y son vibraciones de los modos internos, las correspondientes a vibraciones de los átomos de oxígeno en los grupos  $VO_4^{3-}$  ( $\nu_1$ - $\nu_4$ ) [22-24].

Según los estudios recogidos en la bibliografía en relación al espectro Raman del óxido  $YVO_4$ , las bandas correspondientes a los modos vibracionales de estiramiento simétrico ( $\nu_1$ ) se observan en el entorno de  $891 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las de estiramiento antisimétrico ( $\nu_3$ ) aparecen centradas en  $840 (E_g)$  y  $817 (B_{2g}) \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En relación a los modos vibracionales de flexión simétrica ( $\nu_2$ ), por lo general, aparecen cercanas a  $260 (B_{1g})$  y  $379 (A_{1g}) \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las de flexión antisimétricas ( $\nu_4$ ), dan lugar a bandas Raman aproximadamente en el entorno de  $489 \text{ cm}^{-1}$  [22-24]. Finalmente, los modos externos aparecen por debajo de  $265 \text{ cm}^{-1}$ .

En la Figura 11 se presentan los espectros Raman de muestras  $YVO_4$  y  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $0 \leq x \leq 0.5$  que se prepararon a  $\text{pH} \approx 2$ , medidos en un rango de frecuencias comprendido entre  $150$  y  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Para visualizar la comparativa, el rango de frecuencias se ha separado en dos representaciones gráficas. Cabe señalar que estos espectros se registraron en áreas diferentes de la misma muestra y resultaron ser idénticos, revelando así el carácter homogéneo de todas las muestras analizadas. Las bandas observadas junto con sus correspondientes asignaciones se resumen en la Tabla 3.

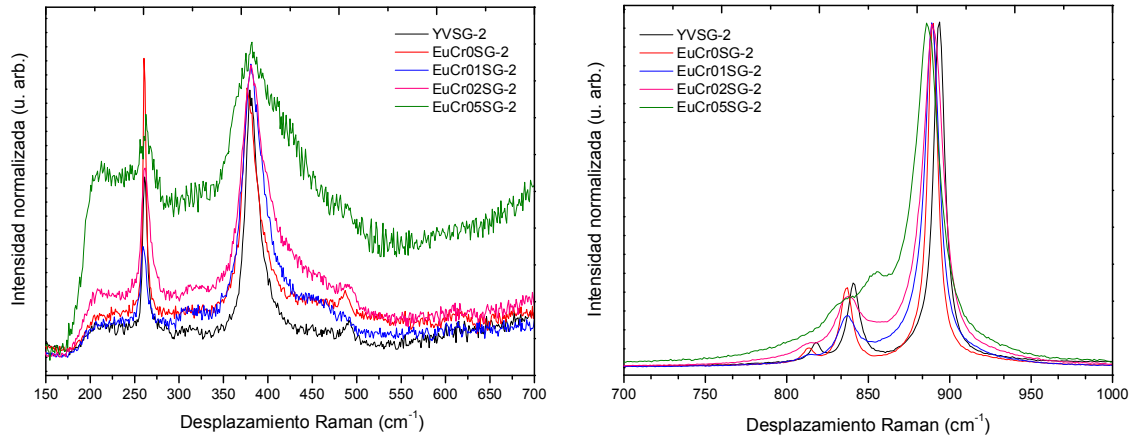


Figura 11. Espectros Raman normalizados de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

Tabla 3. Bandas presentes en los espectros Raman de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

Composición	Bandas Raman ( $cm^{-1}$ )						
	$\nu_2$ ( $B_{1g}$ )	$\nu_2$ ( $A_{1g}$ )	$\nu_4$ ( $B_{2g}$ )	$\nu_3$ ( $B_{2g}$ )	$\nu_3$ ( $E_g$ )	$\nu_1$ ( $A_{1g}$ )	$\nu_1$ ( $A_{1g}$ )
<b>YVSG-2</b>	261	380	491	818	841	---	893
<b>EuCr0SG-2</b>	261	377	487	814	837		890
<b>EuCr01SG-2</b>	259	381	---	815	837		889
<b>EuCr02SG-2</b>	262	381	490	815	839		889
<b>EuCr05SG-2</b>	263	382	---	818	839	856	886

Al igual que en la Figura 11, en la Tabla 3 se muestran las bandas observadas en el espectro Raman del óxido  $YVO_4$  que se sintetizó por sol-gel a efectos de comparación. Las bandas de los modos internos presentes en el espectro del  $YVO_4$  sintetizado se observan a valores: 893 ( $\nu_1$ ), 841, 818 ( $\nu_3$ ) y 491 ( $\nu_4$ )  $cm^{-1}$  y 261, 380 ( $\nu_2$ ). Mientras que las de los modos externos, que aparecen por debajo de 265  $cm^{-1}$  [22-24], no se detectan.

Según se ha descrito en la bibliografía en relación a los espectros Raman de óxidos  $YXO_4$  (con  $X = As, Cr, V, P$ ), las frecuencias de los modos vibracionales internos y externos activos en Raman disminuyen al pasar del  $YPO_4$  al  $YAsO_4$ . Estos resultados evidencian que, a menor masa atómica de  $X$ , mayor es la frecuencia a la que aparecen esos modos en los espectros Raman de estos óxidos [25].

En base a los hechos mencionados, puede apreciarse, tanto en la Figura 11 como en la Tabla 3, que, aunque los radios de Shannon del vanadio y del cromo difieren en menos de un 3%, cuando el cromo reemplaza al vanadio en la matriz  $YVO_4$ , las bandas correspondientes a los modos internos se localizan, en general, a frecuencias algo más bajas en el espectro Raman de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ , si se las compara con las del óxido  $YVO_4$ . Así, las bandas de vibraciones  $\nu_1$  aparecen en el intervalo comprendido entre  $890-886\text{ cm}^{-1}$ , las  $\nu_3$  entre  $837-839\text{ cm}^{-1}$  y  $814-818\text{ cm}^{-1}$ , las  $\nu_4$  entre  $487-490\text{ cm}^{-1}$  y las  $\nu_2$  entre  $377-382\text{ cm}^{-1}$  y  $259-263\text{ cm}^{-1}$  [1]. En relación a las bandas de los modos externos que aparecen por debajo de  $\sim 265\text{ cm}^{-1}$ , esas bandas tampoco se detectan en las muestras dopadas con cromo [1].

Los bandas observadas y tabuladas (Figura 11 y Tabla 3) son acordes con lo que se recoge en estudios previos descritos por Long y col. [26] y Errandonea y col. [25], donde se señala que, en el espectro Raman del óxido  $YCrO_4$ , las bandas aparecen a menores valores de frecuencias con respecto a las encontradas en el del  $YVO_4$ : a  $863\text{ (A}_{1g}\text{) cm}^{-1}$  las de vibraciones  $\nu_1$ , a  $818\text{ (E}_g\text{) y }778\text{ (B}_{2g}\text{) cm}^{-1}$  las de vibraciones  $\nu_3$ , mientras que las vibraciones  $\nu_2$  en el entorno de  $362\text{ (A}_{1g}\text{) y }257\text{ (B}_{1g}\text{) cm}^{-1}$ . La única excepción a la tendencia general descrita, la constituye el desplazamiento observado en la frecuencia del modo  $\nu_4\text{ (B}_{2g}\text{)}$ , que en el óxido  $YCrO_4$  se observa a un mayor valor de frecuencia,  $552\text{ cm}^{-1}$ , lo que se atribuye a efectos provocados por las interacciones electrónicas  $3d^1$  en los iones  $Cr^{5+}$  [26]. También puede observarse (Figura 11), pero únicamente en el espectro registrado para la muestra  $EuCr05SG-2$ , una banda Raman adicional centrada en el entorno de los  $856\text{ cm}^{-1}$  [1], que es próxima a la correspondiente al modo de vibración  $\nu_1\text{ (A}_{1g}\text{)}$  y que es la más intensa de las observadas en el  $YCrO_4$  [25, 26]. Finalmente, cabe indicar que a medida que se incrementa el contenido en cromo, se hace visible un ensanchamiento progresivo de todas las bandas en los espectros Raman de las muestras analizadas, lo que pone de manifiesto la existencia de una cierta distorsión en la red, en buen acuerdo con lo que ya se había observado a partir de los perfiles de DRX (Figura 1 y Tabla 2). Esta distorsión puede estar producida por vibraciones no equivalentes de los grupos  $VO_4^{3-}$ , provocadas por la parcial sustitución de vanadio por cromo en la estructura del óxido

$Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ . Como puede apreciarse en la Figura 11a, este ensanchamiento se hace especialmente notable en el espectro Raman de la muestra EuCr05SG-2, concretamente, cuando se observa la banda centrada a  $382\text{ cm}^{-1}$ . Teniendo en cuenta estos resultados y considerando, a su vez, los patrones de DRX que se han mostrado en la Figura 1, donde se aprecian máximos de difracción menos intensos en los perfiles de muestras con mayor contenido en cromo [1], queda patente que la incorporación de cromo en la composición, aunque únicamente modifica de un modo sutil los parámetros de celdilla, sí que introduce una clara distorsión en la estructura del óxido  $YVO_4$ . Esta conclusión se encuentra doblemente apoyada por las investigaciones llevadas a cabo por Erdei y col. en monocristales de composición  $YVO_4$  [27], donde se ha descrito que la anchura de la banda centrada a  $382\text{ cm}^{-1}$ , es especialmente sensible a la estequiometría de los cationes y al desorden. En las muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  investigadas, es claro que existe una distribución al azar de los cationes involucrados en la fórmula, tanto del cromo que sustituye al vanadio, como del europio que sustituye al itrio. Por tanto, al existir un desorden, es evidente que esas sustituciones van a modificar parámetros tales como las masas iónicas, las constantes de fuerza y probablemente también influyan en los potenciales interiónicos, en particular, en el grado de anarmonicidad, lo que también afectaría a la anchura de línea de los modos de vibración [28].

Con el fin de analizar en los espectros Raman, la influencia del pH de medio (ácido o básico) en el que se preparan las muestras, en la Figura 12 se presentan los espectros de las muestras EuCr01SG-2 y EuCr01SG-9. Las posiciones de las bandas observadas y su asignación se presentan en la Tabla 4.

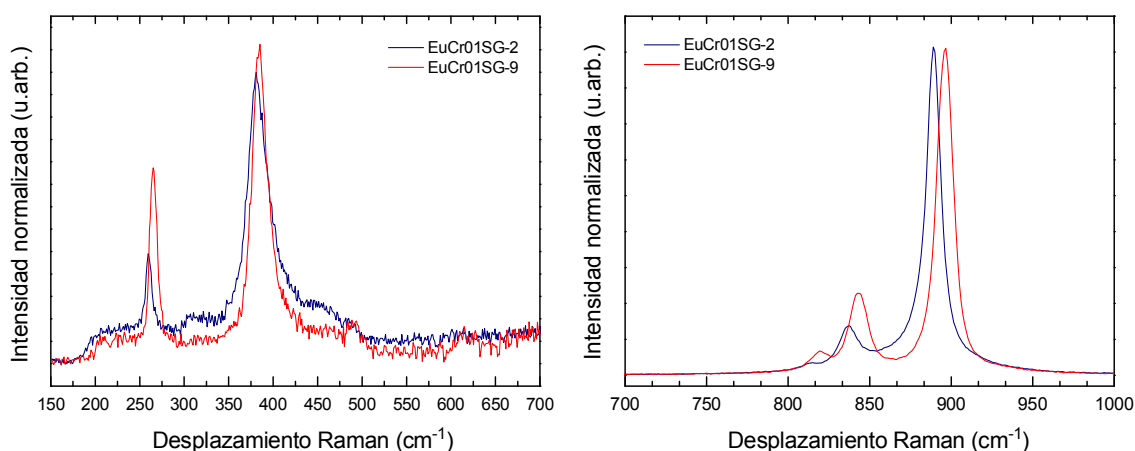


Figura 12. Espectros Raman normalizados de muestras EuCr01SG-2 y EuCr01SG-9.

Tabla 4. Bandas presentes en espectros Raman de muestras EuCr01SG-2 y EuCr01SG-9.

Composición	Bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )						
Asignación	$\nu_2$ ( $B_{1g}$ )	$\nu_2$ ( $A_{1g}$ )	$\nu_4$ ( $B_{2g}$ )	$\nu_3$ ( $B_{2g}$ )	$\nu_3$ ( $E_g$ )	$\nu_1$ ( $A_{1g}$ )	$\nu_1$ ( $A_{1g}$ )
<b>EuCr01SG-2</b>	259	381	---	815	837	---	889
<b>EuCr01SG-9</b>	262	383	---	819	841	---	893

Todas las bandas observadas en el espectro Raman de la muestra EuCr01SG-2 (Figura 12 y Tabla 4) aparecen a valores más bajos de frecuencias, en relación a las visualizadas en el de la EuCr01SG-9. Este resultado es acorde con los valores de distancias de enlace determinadas a partir de los refinamientos Rietveld, ya que, como las bandas Raman están relacionadas con las vibraciones de los átomos de oxígeno en los grupos  $\text{VO}_4^{3-}$  ( $\nu_1$ - $\nu_4$ ), y se han encontrado distancias (V/Cr)-O más largas en la muestra EuCr01SG-2, las bandas correspondientes a esos enlaces habrán de visualizarse a frecuencias más bajas en los espectros Raman [1].

#### – Espectroscopía de fotoluminiscencia.

En la Figura 13 se presenta el espectro de PL de la muestra de composición  $\text{YVO}_4$ , donde se aprecia una banda ancha e intensa alrededor de 515 nm, junto con una banda bien resuelta a 434 nm. Esta emisión puede atribuirse a la transferencia de carga electrónica desde los orbitales  $2p$  del oxígeno a los  $3d$  vacíos del  $\text{V}^{5+}$ , existentes en los grupos  $\text{VO}_4^{3-}$  [29, 30]. Además, también puede apreciarse una banda mucho más débil centrada en torno a 816 nm cuya asignación, hasta la fecha, es dudosa. En general, las bandas observadas por encima de 700 nm en los espectros de PL del  $\text{YVO}_4$ , normalmente se han atribuido a la presencia de impurezas desconocidas [31].

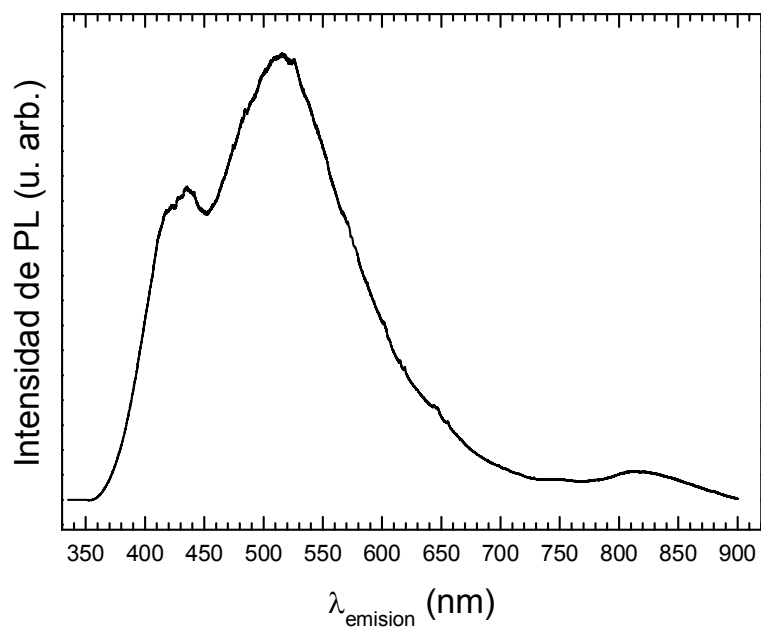


Figura 13. Espectro de PL de la muestra  $\text{YVO}_4$ .

En la Figura 14 se exponen los espectros de PL de las muestras de estequiometría  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  con  $x = 0, 0.1$  y  $0.5$ . Se incluye en la figura el diagrama que incluye las coordenadas de color que se calcularon a partir de los espectros de PL registrados.

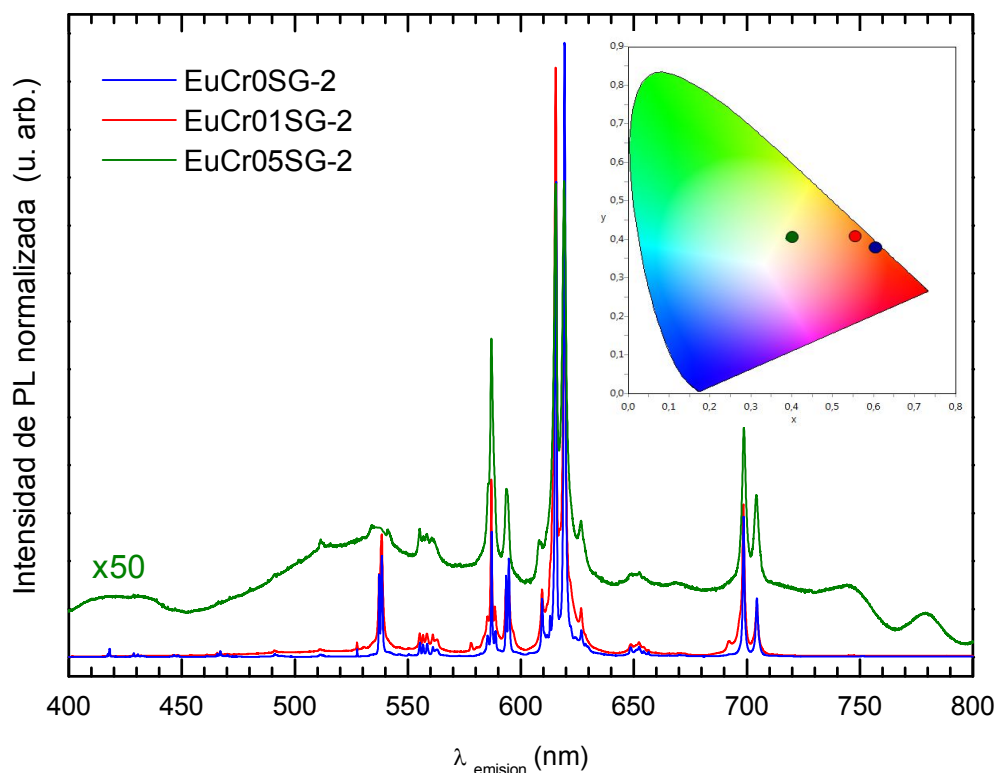


Figura 14. Espectro de PL de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

En relación a las coordenadas de color determinadas, puede apreciarse (Figura 14) un claro desplazamiento (en 0.2 nm) del rojo hacia el azul al aumentar el contenido en cromo. También puede observarse que la intensidad de las emisiones decrece, y su anchura aumenta, al incrementarse la sustitución de vanadio por cromo.

Las principales transiciones se exponen con mayor detalle en la Figura 15. Todas las bandas observadas (Tabla 5) pueden atribuirse a las transiciones intraónicas  $4f-4f$  de los iones  $Eu^{3+}$  y son acordes con las transiciones ópticas observadas en espectros PL de partículas  $Eu^{3+}:YVO_4$  [29-35]. En relación a la emisión de los iones  $Cr^{5+}$  observada a baja temperatura (aproximadamente 15 K) en los sistemas  $Cr^{5+}:YVO_4$  y  $Cr^{5+}:YPO_4$  o a temperatura ambiente en el sistema  $Cr^{5+}:ZrSiO_4$ , dentro del rango correspondiente al infrarrojo cercano, haciendo visibles líneas de emisión comprendidas entre 1200 y 1590 nm; cabe señalar que, en las condiciones experimentales utilizadas, no se observó esta emisión en ninguna de las muestras estudiadas en la investigación que aquí se recoge.

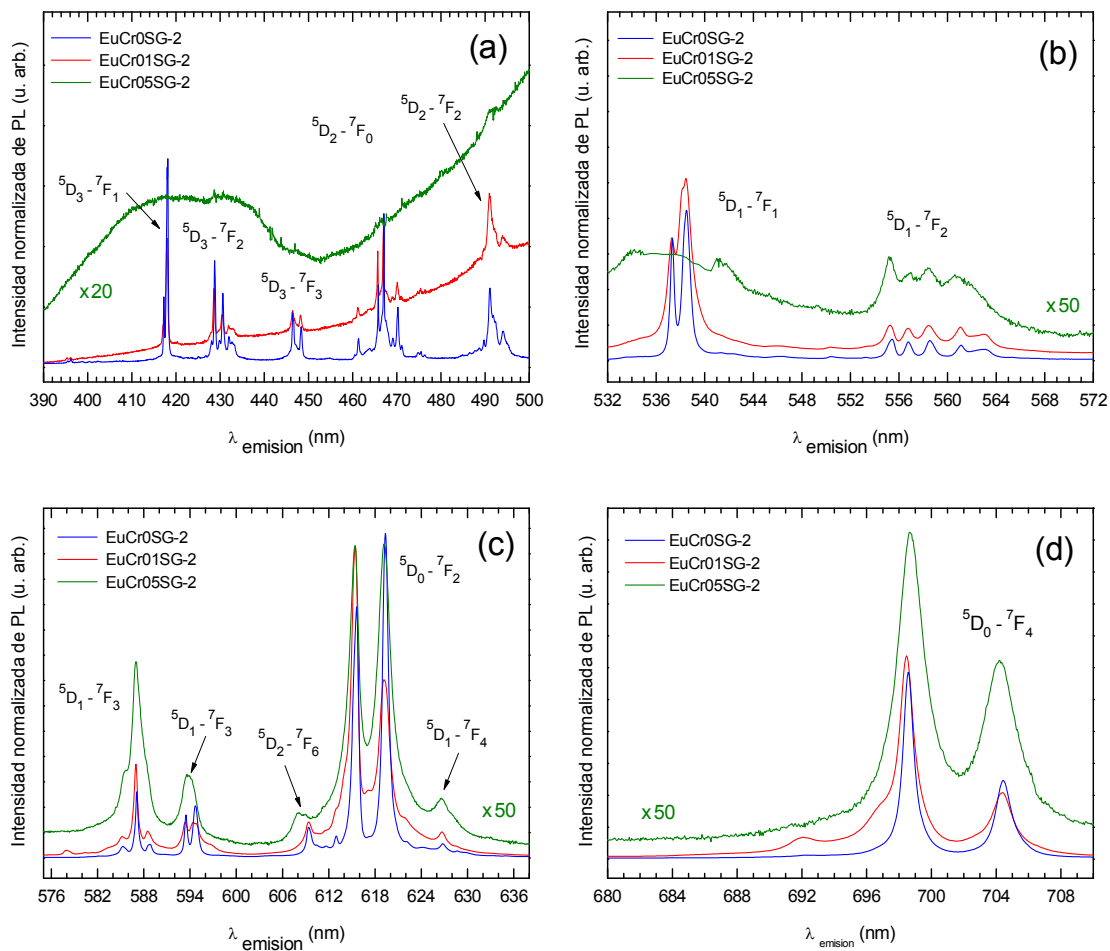


Figura 15. Fracciones ampliadas de los espectros de PL que aparecen en la Figura 14. Se muestran con mayor detalle las principales transiciones intraionicas del  $\text{Eu}^{3+}$ .

Tabla 5. Líneas de emisión presentes en espectros PL  
de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

Posiciones de las bandas ( $\pm 0.1$ nm)	Asignación	Comentarios
395.5, 396.3	$^5G_2 - ^7F_2$	
417.2, 418.0	$^5D_3 - ^7F_1$	
428.0, 428.7, 429.9, 430.5	$^5D_3 - ^7F_2$	429.9 sólo en EuCr0SG-2
431.9, 432.8	$^5L_6 - ^7F_3$	
446.4, 448.3	$^5D_3 - ^7F_3$	
461.3, 469.1, 470.2, 471.1	$^5D_2 - ^7F_0$	
474.8, 475.5, 476.4	$^5D_2 - ^7F_1$	
489.8, 491.1, 491.9, 492.4, 494.1	$^5D_2 - ^7F_2$	
511.1, 511.4, 511.7, 512.8, 514.2, 515.1	$^5D_3 - ^7F_3$	
526.7, 527.6	$^5D_1 - ^7F_0$	
533.7, 535.1, 537.3, 538.5, 541.4, 542.3, 550.4, 553.2	$^5D_1 - ^7F_1$	
555.3, 556.8, 558.6, 561.1, 563.0	$^5D_1 - ^7F_2$	
572.7, 578.0	$^5D_2 - ^7F_5$	
580.4, 581.1	$^5D_0 - ^7F_0$	
585.3, 587.0, 588.6	$^5D_1 - ^7F_3$	
593.4, 594.4, 594.8, 596.7, 597.5, 598.3, 599.4	$^5D_0 - ^7F_1$	597.5, 598.3 y 599.4 sólo en EuCr0SG-2
609.4, 610.4, 611.6, 613.0	$^5D_2 - ^7F_6$	
615.6, 619.3	$^5D_0 - ^7F_2$	Bandas dominantes. Desplazamiento hacia el azul <0.2 nm en las muestras dopadas con cromo.
617.3, 622.0, 624.4, 626.8, 628.7, 629.5	$^5D_1 - ^7F_4$	
648.6, 651.2, 652.3, 654.4, 656.5	$^5D_0 - ^7F_3$	
660.2, 665.3, 667.4, 670.2, 672.4	$^5D_1 - ^7F_5$	
692.1, 697.0, 698.6, 704.5	$^5D_0 - ^7F_4$	
746.2, 750.4, 759.6	$^5D_0 - ^7F_5$	
804.9, 812.0, 816.0	$^5D_0 - ^7F_6$	

La mayoría de las líneas de emisión observadas en los espectros PL de las muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ , registradas en la Figura 15 y descritas en la Tabla 5, pueden asignarse a transiciones permitidas de tipo dipolo eléctrico [1]. Las más intensas se originan por transiciones ocurridas en el ion  $Eu^{3+}$ , desde el nivel fundamental  $^5D_0$ . Desde ese nivel hay una transición permitida de tipo dipolo eléctrico al subnivel  $^7F_1$ , dos transiciones a subniveles  $^7F_2$ , tres transiciones a subniveles  $^7F_3$ , tres transiciones a subniveles  $^7F_4$ , y cinco transiciones a  $^7F_6$ .

De acuerdo con la teoría de Judd-Ofelt [36], las transiciones a valores de J pares presentan una mayor intensidad que las correspondientes a valores de J impares. Las líneas de luminiscencia más intensas se corresponden pues con transiciones ocurridas entre los niveles  $D_0$ - $^7F_2$ , que tienen lugar en la región roja del espectro visible (indicadas una flecha roja en Figura 16a, emisión roja que se hace visible en la Figura 6b). Las tres transiciones a los subniveles  $^7F_6$  pueden apreciarse como líneas muy débiles. También se observan transiciones adicionales que presentan una menor intensidad, la mayoría de ellas asignables a transiciones ocurridas desde el nivel  $^5D_1$ , junto con otras transiciones de muy baja intensidad procedentes principalmente del nivel  $^5D_2$  (desdoblado en 4 subniveles).

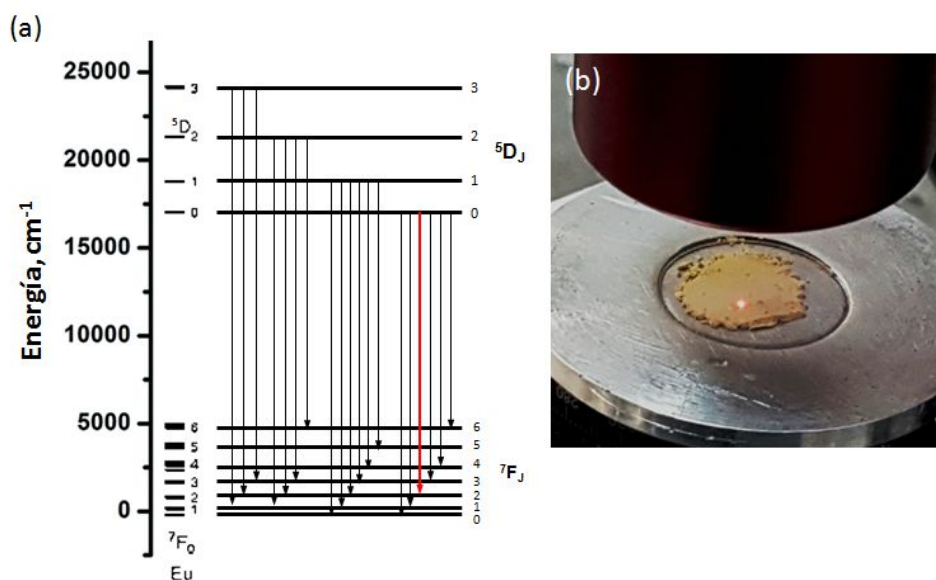


Figura 16. (a) Esquema de las transiciones entre los diferentes niveles de energía en el ion  $Eu^{3+}$ , (b) Imagen de la emisión roja de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con bajo contenido en cromo.

Se ha descrito que las líneas de emisión  ${}^5D_0-{}^7F_2$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , mostradas en los espectros de PL de la Figura 15, son originadas por transiciones de tipo dipolo eléctrico (ED) que son muy sensibles a la simetría sitio; mientras que las correspondientes a transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_1$ , son fundamentalmente de tipo dipolo magnético (MD) y no se encuentran influenciadas por la simetría del entorno.

De acuerdo con la teoría de Judd-Ofelt [36], las transiciones de tipo dipolo magnético son transiciones permitidas, mientras que las de dipolo eléctrico están prohibidas, y únicamente van a estar permitidas, si los iones  $\text{Eu}^{3+}$  ocupan una posición en la red del  $\text{YVO}_4$  que no posea centro de inversión. La relación de intensidad de las dos transiciones (ED) y (MD)  $R$  (denominada razón de asimetría) va a proporcionar información estructural de la distorsión del entorno ligando y de la simetría del sitio. En todas las muestras investigadas en este epígrafe,  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentran en una posición 4a (0, 3/4, 1/8) en la red del  $\text{YVO}_4$ . Esa posición no presenta centro de inversión, por lo que las transiciones de tipo dipolo eléctrico están permitidas y son mucho más intensas que las de tipo dipolo magnético.

La relación de asimetría  $R$ , determinada para la muestra no dopada con cromo,  $\text{EuCr0SG-2}$ , es  $R = 6.3$  y esta relación se incrementa para la muestra  $\text{EuCr01SG-2}$  ( $R = 8.8$ ), mientras que se reduce para la  $\text{EuCr05SG-2}$  ( $R = 5.3$ ) [1]. Los valores de  $R$  obtenidos se podrían explicar considerando que, al aumentar la polarizabilidad de los aniones existentes en el entorno de los cationes, la intensidad relativa de la transición hipersensible  ${}^5D_0-{}^7F_2$  se incrementa [30, 35]; sin embargo, esto no es posible porque la polarizabilidad de los aniones óxido  $\text{O}^{2-}$  es la misma en todas las muestras. Podría pensarse, entonces, que es el dopaje con cromo el que afecta el entorno de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , de forma que se puede pasar a considerar una cierta contribución al desorden estructural, inducida por la distribución aleatoria de vanadio y cromo en los tetraedros. El catión  $\text{Cr}^{5+}$  presenta mayor capacidad de polarización que el catión  $\text{V}^{5+}$  (según muestra la razón  $q/r$ ), y con su distribución al azar, contribuiría a incrementar el desorden en los tetraedros  $(\text{V/Cr})\text{O}_4$ . De ese modo, sería finalmente esa desorganización, la causante de la pérdida de la simetría local en el entorno de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , dando lugar a la mejora de intensidad experimentada por la transición hipersensible [1]. Este razonamiento puede aplicarse a lo que sucede para las muestras  $\text{EuCr0SG-2}$  y  $\text{EuCr01SG-2}$ , donde  $R = 6.3$  y  $8.8$ , respectivamente. Sin embargo, a medida que se incrementa el contenido en cromo,  $R$  se reduce ( $R = 5.3$ ) en la muestra  $\text{EuCr05SG-2}$ , ya que, en este caso, la mayor capacidad de polarización

del  $\text{Cr}^{5+}$  va a originar una mayor covalencia en los enlaces, haciendo que disminuya así la intensidad de la transición hipersensible.

Todos los efectos que se han relatado pueden resultar de aplicación a lo visualizado en el espectro PL de las muestras investigadas, donde se encuentra que, a mayor contenido en cromo, disminuye la intensidad de emisión PL y se incrementa la anchura de las bandas observadas, siendo la intensidad de la muestra EuCr01SG-2 aproximadamente 10 veces menor que la de la EuCr0SG-2, y aproximadamente 50 veces menor la de la EuCr05SG-2. Cabe indicar que en el espectro PL de esta última, si se compara con los picos visualizados en el espectro de PL de la muestra EuCr0SG-2, se hacen también visibles un número escasamente significativo de picos bien resueltos.

Ciertamente, la intensidad de emisión PL de la muestra EuCr05SG-2 es poco significativa; sin embargo, es justo en este espectro donde se observa la luminiscencia de los grupos vanadato, cuya máxima intensidad de emisión suele aparecer entre 350 y 650 nm. Ese resultado es bastante interesante, ya que pone en evidencia que la incorporación de cromo a la red anfitrión dificulta la transferencia de energía eficaz desde los grupos  $\text{VO}_4^{3-}$  a los iones  $\text{Eu}^{3+}$  [1]. Un efecto similar se ha descrito en alusión a espectros de PL de películas delgadas y polvos de estequiometrías  $\text{Y}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ , con el incremento del contenido en fósforo, lo que se ha razonado, considerando los cambios que experimentan las distancias relativas entre grupos  $\text{VO}_4$  y  $\text{PO}_4$  y entre grupos  $\text{VO}_4$  e iones  $\text{Eu}^{3+}$  [29-35].

En la Figura 17 se presentan los espectros de PL de muestras dopadas con cromo que se prepararon a diferentes valores de pH del medio de reacción; EuCr01SG-2 y EuCr01SG-9. Se incluye en la figura el diagrama de coordenadas de color. Se observa cómo la emisión de las dos muestras, con bajo contenido en cromo, se encuentra en la región roja del espectro visible.

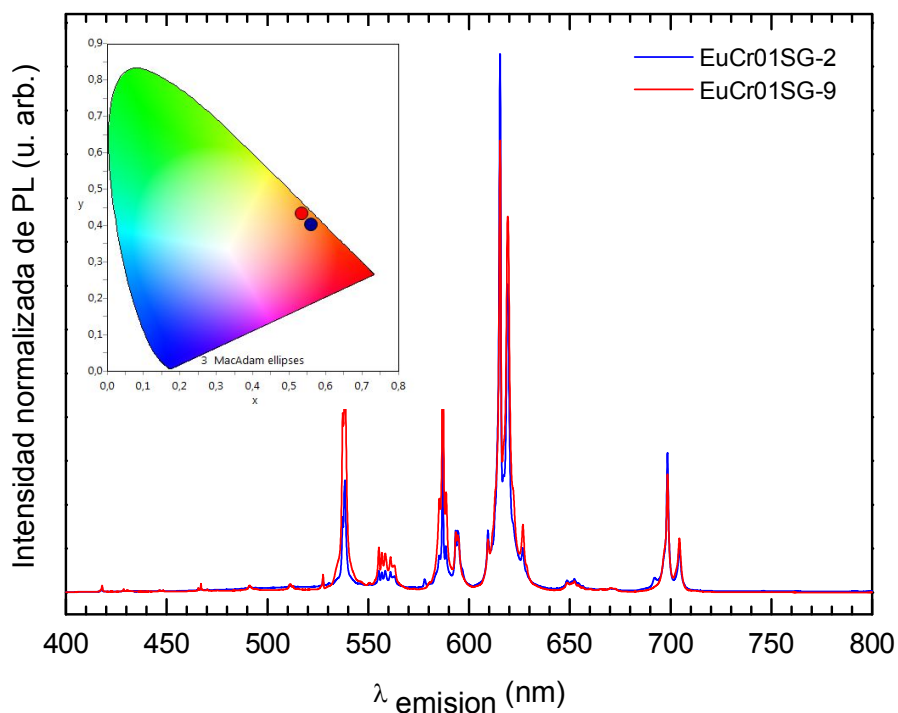


Figura 17. Espectros de PL de muestras EuCr01SG-2 y EuCr01SG-9.

Analizando en la Figura 17 cómo se modifica la intensidad de la emisión luminiscente con respecto al pH del medio en el que se prepararon las muestras, se aprecia una mayor intensidad de la emisión en la muestra EuCr0SG-2 que se encuentra constituida por partículas de morfología esférica, si se contrasta con la emisión visualizada en la EuCr0SG-9, conformada por partículas alargadas [1]. Estos resultados ponen de manifiesto que los nanofósforos de partículas esféricas suministran, por lo general, una mayor intensidad de luminiscencia, en relación a la que proporcionan los materiales fósforos cuyas partículas son más más irregulares. Y esto sucede porque producen una densidad de empaquetamiento mucho más elevada y reducen la dispersión de la luz, generando así una distribución de intensidad mucho más uniforme [37].

Las diferentes ampliaciones de los espectros registrados, las bandas observadas y su asignación se muestran en la Figura 18, donde puede visualizarse su equivalencia con las mostradas en la Figura 15.

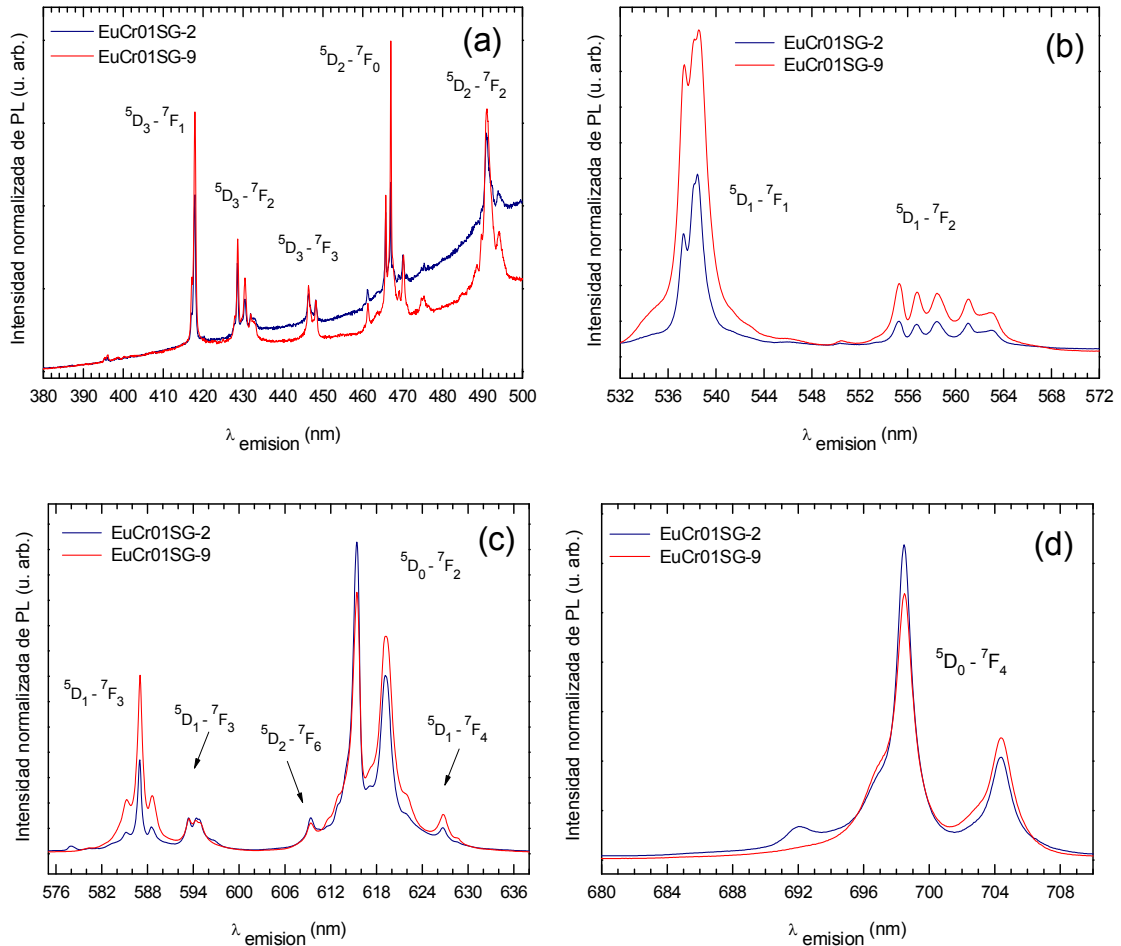


Figura 18. Fracciones ampliadas de los espectros de PL de muestras EuCr01SG-2 y EuCr01SG-9

### 5.1.2. Estudio de muestras $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$

#### – Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 19 se presentan los perfiles de difracción de las muestras de estequiometría  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $0 \leq x \leq 0.5$  que se sintetizaron por un proceso sol-gel a  $pH \approx 9$ . En todos los casos, también, pueden apreciarse perfiles de difracción

cuyas reflexiones se corresponden con las del vanadato de itrio de estructura tipo zircón. La ausencia de reflexiones extra correspondientes a fases secundarias indica que se lograron las condiciones óptimas de preparación para el aislamiento de muestras puras. Al igual que sucedía en los difractogramas de las muestras de composición  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  [1], se observa una disminución en la intensidad de los máximos de difracción con el incremento del contenido en cromo que indica una pérdida progresiva de la cristalinidad de las muestras.

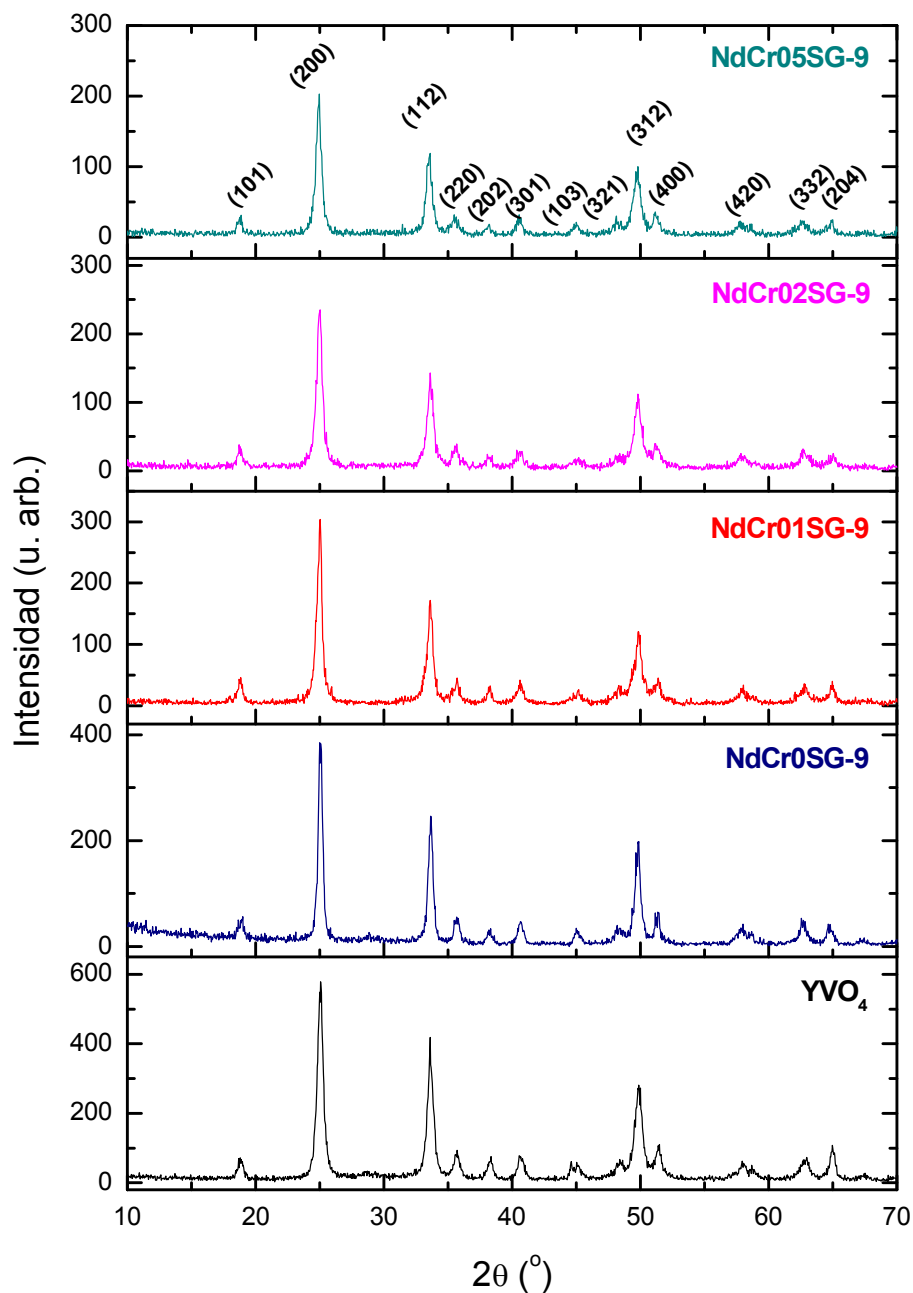


Figura 19. Patrones de DRX de las muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

Los valores refinados de los parámetros cristalográficos que se calcularon utilizando el programa Fullprof [3], se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros reticulares, volumen de red y tamaño medio cristalino de muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

	a = b (Å)	c (Å)	c / a	V (Å <sup>3</sup> )	D <sub>m</sub> (nm)
<b>YVO<sub>4</sub></b>	7.103(1)	6.272(8)	0.88	316.48	23
<b>NdCr0SG-9</b>	7.125(4)	6.283(5)	0.88	318.96	10
<b>NdCr01SG-9</b>	7.123(3)	6.273(1)	0.88	318.27	13
<b>NdCr02SG-9</b>	7.118(2)	6.270(3)	0.88	317.67	18
<b>NdCr05SG-9</b>	7.113(7)	6.265(2)	0.88	316.97	25
		<b>NdCr01SG-9</b>		<b>NdCr05SG-9</b>	
<b>d [(Y/Nd-O)] (Å)</b>		2.309(2) x 4		2.301(9) x 4	
		2.445(4) x 4		2.441(5) x 4	
<b>d [(V/Cr-O)] (Å)</b>		1.703(5) x 4		1.685(1) x 4	
<b>O (x, y, z)</b>		(0, 0.436(4), 0.203(4))		(0, 0.436(5), 0.201(1))	
<b>Radios iónicos de Shannon [3]</b>		$r(Y^{3+}) = 1.019 \text{ \AA}$		$r(Nd^{3+}) = 1.109 \text{ \AA}$	
		$V^{5+} = 0.355 \text{ \AA}$		$Cr^{5+} = 0.345 \text{ \AA}$	

En la Tabla 6 puede apreciarse un ligero incremento de los parámetros de celda con la sustitución parcial de itrio por neodimio, en buen acuerdo con los radios iónicos de Shannon para iones  $Y^{3+}$  y  $Nd^{3+}$  en un entorno de coordinación ocho [4]. Y, al igual que sucedía en las muestras de composición  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  [1], se visualiza cómo la incorporación de cromo en la matriz  $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  provoca la reducción de los parámetros de red, manteniéndose constante la relación c/a. Estas variaciones quedan reflejadas de igual modo en los valores de los volúmenes de red [38]. Comparando las

coordenadas refinadas del oxígeno, puede apreciarse una pequeña variación en la coordenada  $z$ , al igual que ocurría en las muestras de estequiometría  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ . También se observa en la tabla cómo las distancias de enlace (Y/Nd)-O y (V/Cr)-O se reducen ligeramente con el contenido en cromo. Este resultado vuelve a poner de manifiesto que la incorporación de cromo en la matriz  $Y_{0.9}Nd_{0.1}VO_4$  provoca una pequeña distorsión estructural en la celda unidad [1, 38].

Se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer [5] para determinar el tamaño medio cristalino de las muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ , valor que también se expone en la Tabla 6, donde puede observarse que, al igual que sucedía en las muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  [1], la sustitución de vanadio por cromo origina un polvo constituido por partículas más grandes que deben encontrarse mucho más aglomeradas, a raíz de la baja intensidad de los máximos de DRX que se registran en la Figura 19 para la muestra NdCr05SG-9 [38].

En la Figura 20 se muestran, a modo de ejemplo, los perfiles de difracción refinados de las muestras NdCr01SG-9 y NdCr05SG-9. También aquí puede apreciarse el buen acuerdo existente entre los patrones de difracción observados y calculados, además de la reducción en la intensidad de los máximos de difracción al incrementarse el contenido en cromo en las muestras.

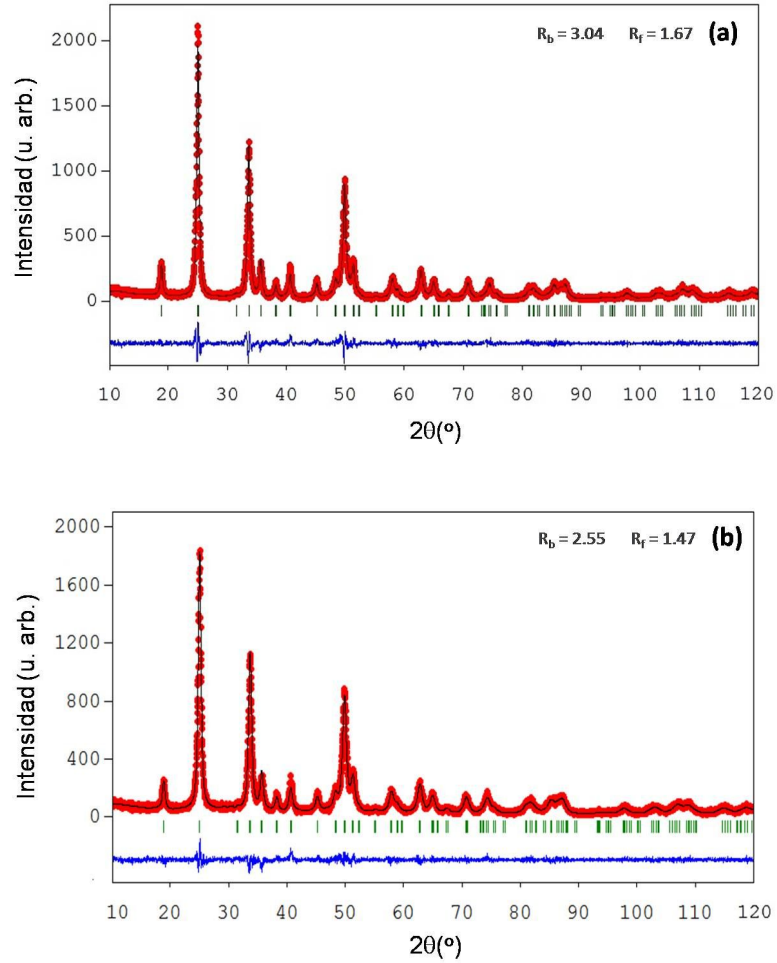


Figura 20. Perfiles de DRX refinados de muestras NdCr01SG-9 y NdCr05SG-9.

– **Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.**

La Figura 21 exhibe las imágenes de SEM de las muestras NdCr01SG-9 y NdCr05SG-9. Se observan aglomerados de nanopartículas y un polvo mucho más aglomerado en la muestra con alto contenido en cromo NdCr05SG-9. Este resultado está en buen acuerdo con los datos que proporciona la DRX [38].

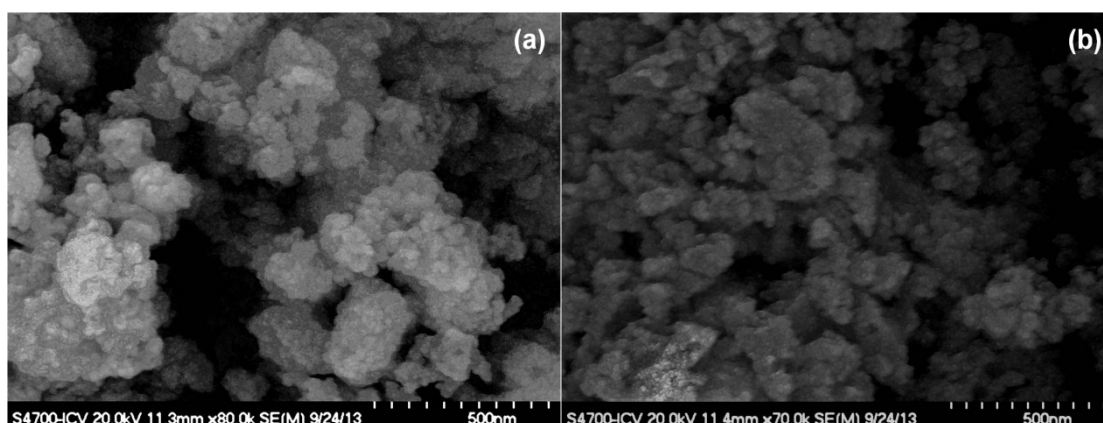
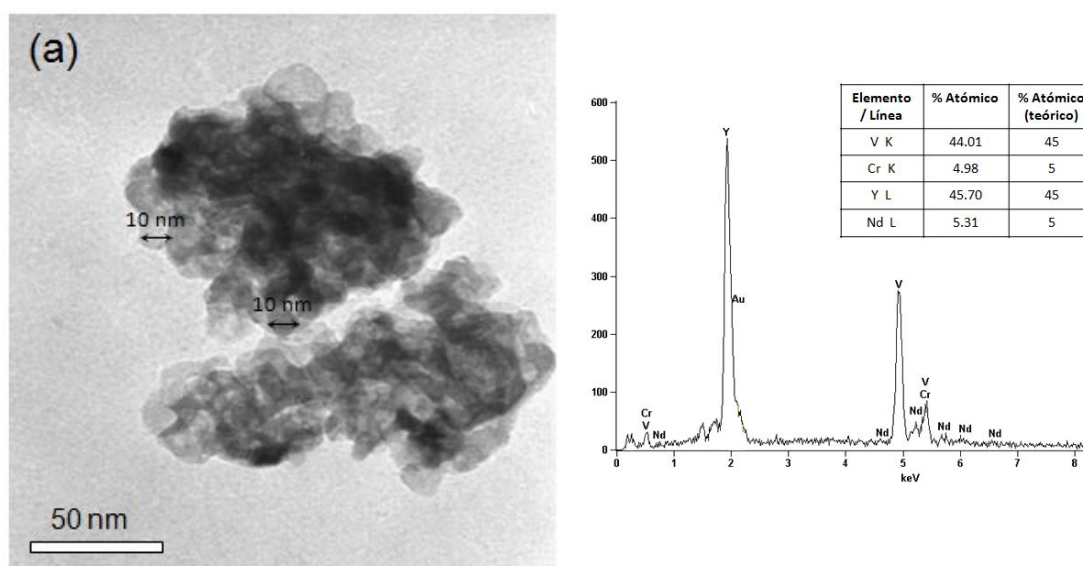


Figura 21. Micrográficas SEM de las muestras NdCr01SG-9 (a) y NdCr05SG-9 (b).

En la Figura 22 se exponen las micrográficas de TEM junto con los microanálisis composicionales EDS de las muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $x = 0.1, 0.2$  y  $0.5$ . En todos los casos se puede visualizar una morfología de partícula esférica que, al igual que en las muestras dopadas con europio, está relacionada con la presencia de ácido cítrico adicionado al medio de reacción para su obtención [1, 6-8, 38]. El tamaño medio de partícula determinado, después de haber medido más de 100 partículas en estas imágenes, proporciona valores de 10, 15 y 20 nm de forma respectiva. Estos resultados evidencian, de nuevo, el incremento del tamaño medio de partícula con el contenido en cromo [1, 38]. También los correspondientes análisis EDS muestran un buen acuerdo en relación a las composiciones formuladas.



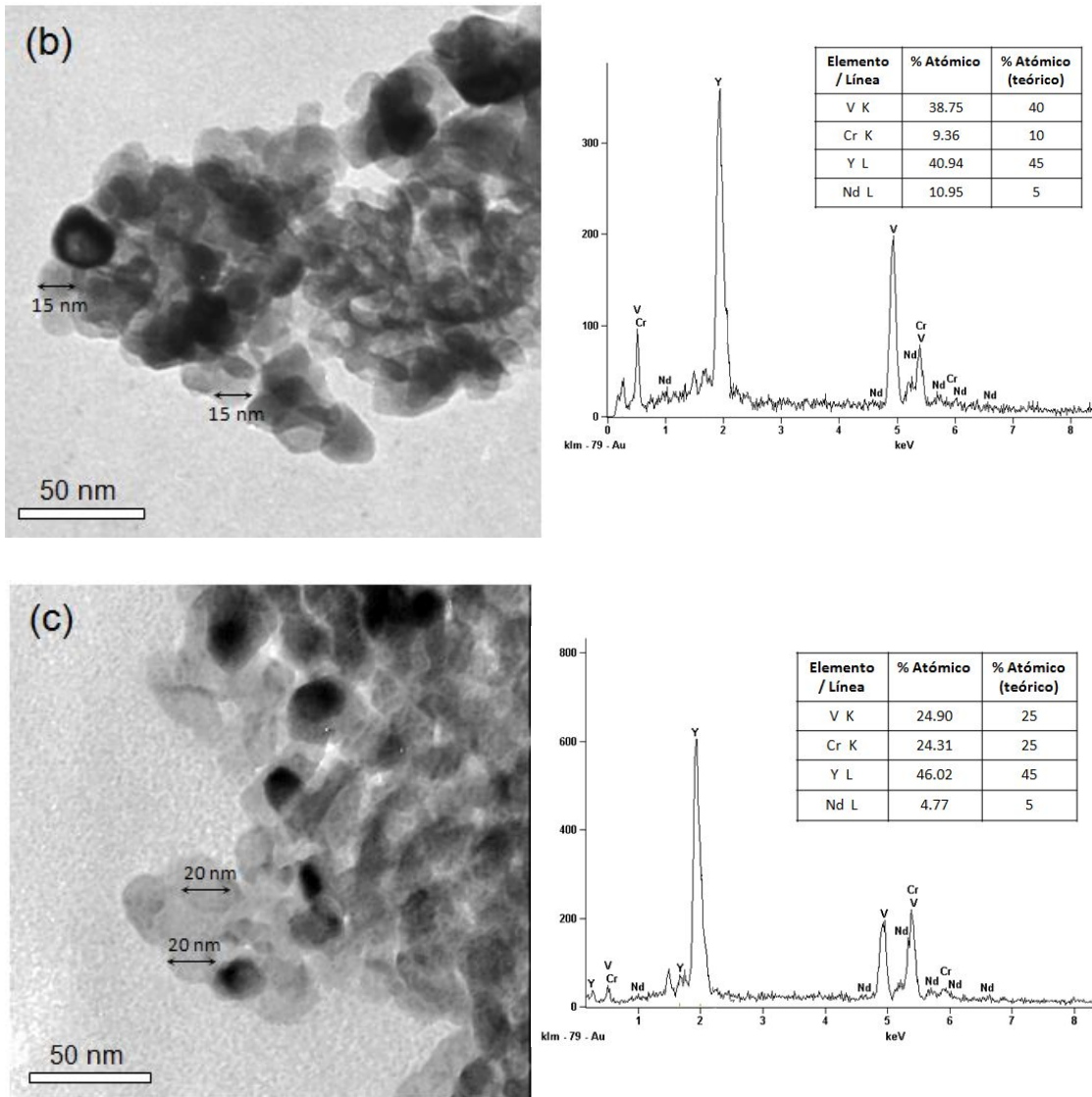


Figura 22. Micrografías TEM de muestras: (a) NdCr01SG-9, (b) NdCr02SG-9 y (c) NdCr05SG-9.

– Espectroscopía infrarroja (IR).

En la Figura 23 se presentan los espectros FTIR de las muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $x = 0.1, 0.2$  y  $0.5$ , que se registraron en el rango de frecuencias comprendido entre  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

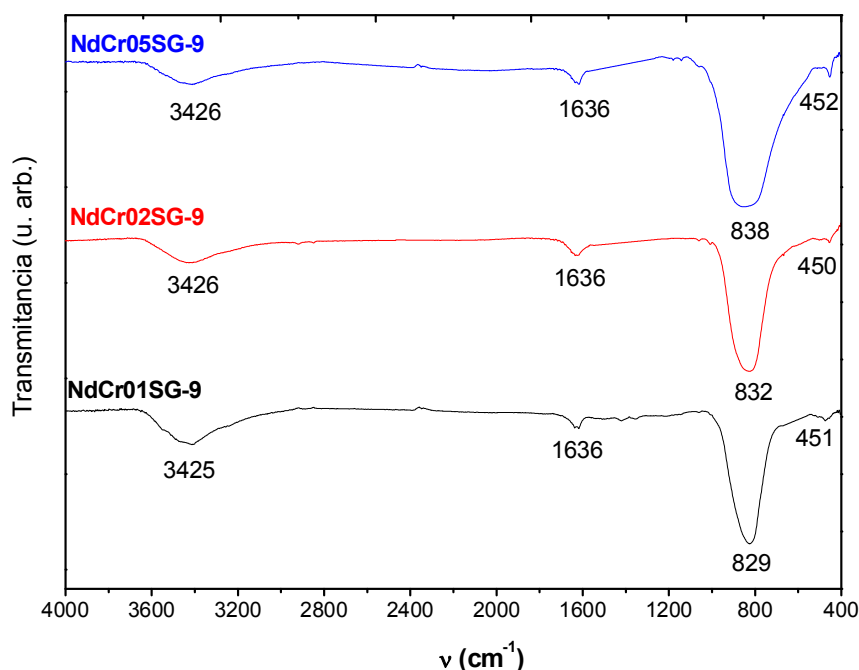


Figura 23. Espectros FTIR de las muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

Al igual que se ha descrito para las muestras dopadas con europio, las bandas observadas en el entorno de  $450\text{ cm}^{-1}$ , se pueden atribuir a la vibración de los enlaces (Y/Nd)-O [9-11]. Las bandas registradas centradas a  $830\text{ cm}^{-1}$  son atribuibles al estiramiento antisimétrico de los enlaces V-O en los grupos  $VO_4^{3-}$ , observables entre  $780\text{-}855\text{ cm}^{-1}$  [12-14]. También puede apreciarse un ensanchamiento y un pequeño desplazamiento de las bandas pertenecientes a las vibraciones de los enlaces V-O, hacia valores de frecuencia más altos al incrementarse el contenido en cromo, lo que está relacionado con el posible solapamiento de las bandas Cr-O y V-O de los grupos  $VO_4^{3-}$  y  $CrO_4^{3-}$  [15] y con la reducción que experimentan las distancias de enlace (V-O) con la sustitución de vanadio por cromo (ver Tabla 6). Finalmente, cabe señalar que las bandas observadas alrededor de  $1636\text{ cm}^{-1}$  y  $3425\text{ cm}^{-1}$ , son atribuibles, también en este caso, a las vibraciones de flexión y estiramiento simétrico de los grupos -OH del  $H_2O$  de humedad del bromuro potásico que se utilizó en la preparación de las pastillas.

– Espectroscopía de ultravioleta visible e infrarrojo cercano.

En la Figura 24 se presentan los espectros de absorción UV-Vis y de NIR de muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $x = 0.1, 0.2$  y  $0.5$ .

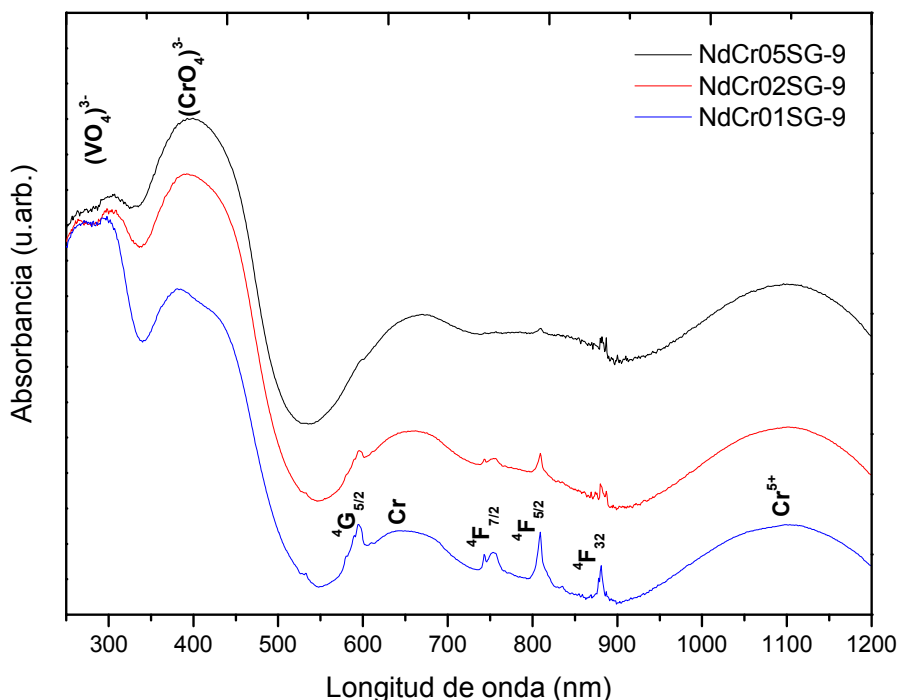


Figura 24. Espectros UV-Vis y NIR de las muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

Dentro del rango de longitudes de onda medido (Figura 24), comprendido entre 200 y 1200 nm, pueden observarse algunas bandas de absorción más anchas junto con otro conjunto de líneas más agudas. La banda localizada a 275 nm se asocia a la absorción intrínseca de transferencia de carga del grupo vanadato  $VO_4^{3-}$  [16-18]; mientras que el resto de las bandas pueden ser atribuidas a las absorciones de los iones  $Cr^{5+}$  localizados en un entorno tetraédrico de oxígenos, que tienen lugar desde el nivel de energía  $^2A_1$  a otros niveles de energía superiores [19-21]. Así, la banda observada en el entorno de los 400 nm puede asociarse a una transición de transferencia de carga del grupo  $CrO_4^{3-}$  y la banda a 650 nm corresponde a la transición ocurrida desde el nivel de energía  $^2A_1$  al nivel  $^2E$ . Finalmente, la banda de absorción ancha visible en el entorno de 1100 nm, que aparece de forma exclusiva aparece cuando los cationes cromo se encuentran en un estado de oxidación 5+, está asociada a la transición  $^2A_1 \rightarrow ^2B_2$  [19-21]. En la figura también puede apreciarse cómo

la intensidad de la banda a 1100 nm se incrementa con el contenido en cromo, confirmándose así la presencia de  $\text{Cr}^{5+}$  en todas las muestras investigadas [38].

En relación a las líneas agudas que se visualizan en los espectros a 593, 753, 807, y 878 nm, todas ellas son debidas a transiciones 4f-4f ocurridas en los iones  $\text{Nd}^{3+}$ , desde el estado fundamental  $^4I_{9/2}$  [39], a diferentes niveles excitados [39, 40]:  $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ ,  $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$  y  $^4F_{3/2}$  [41-43], pero debido a la alta absorción de los cationes  $\text{Cr}^{5+}$  en las muestras estudiadas, puede apreciarse cómo la intensidad de estas líneas va disminuyendo cuando se incrementa el contenido en cromo. De hecho, las bandas de absorción de los cationes  $\text{Cr}^{5+}$  son tan intensas, que estas bandas no resultan apreciables ya en el espectro de la muestra NdCr05SG-9 [38].

### – Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

La Figura 25 exhibe los espectros de emisión PL de muestras NdCr01SG-9 y NdCr05SG-9. Para una mejor comparación, el rango de frecuencias se ha separado en dos representaciones gráficas. Todas las líneas observadas pueden atribuirse las transiciones intraónicas 4f-4f del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en una posición cristalográfica de simetría  $D_{2d}$ . Cabe indicar que, en las condiciones experimentales utilizadas, tampoco aquí se observó la emisión correspondiente al ion  $\text{Cr}^{3+}$  en las muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

En la Tabla 7 se muestran las bandas de emisión encontradas junto con su asignación que es acorde con las pertenecientes a las transiciones del ion  $\text{Nd}^{3+}$  en la matriz  $\text{YVO}_4$  [44-46].

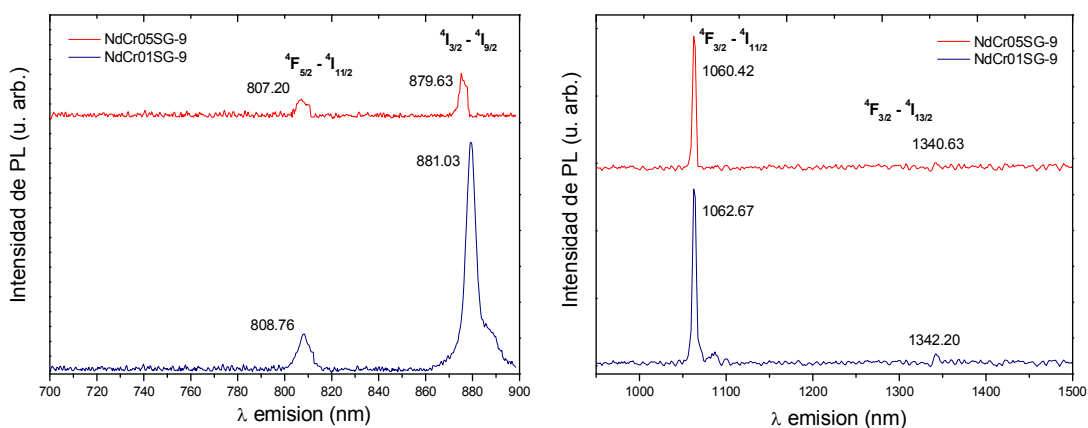


Figura 25. Espectro de emisión PL de muestras NdCr01SG-9 y NdCr05SG-9.

Tabla 7. Líneas de emisión de espectros PL de muestras  $Y_{0.9}Nd_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

Posiciones de las bandas ( $\pm 1$ nm)	Asignación	Comentarios
807.20, 808.76	${}^4F_{5/2} - {}^4I_{11/2}$	
879.63, 881.03	${}^4I_{3/2} - {}^4I_{9/2}$	
1060.42, 1062.67	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	Bandas dominantes
1340.63, 1342.20	${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$	

En la Figura 25 se hace visible una línea de emisión dominante en la región infrarroja del espectro electromagnético, asignable a la transición electrónica ocurrida desde el nivel  ${}^4F_{3/2}$  al nivel  ${}^4I_{11/2}$ , que queda, asimismo, señalizada por una flecha roja en la Figura 26.

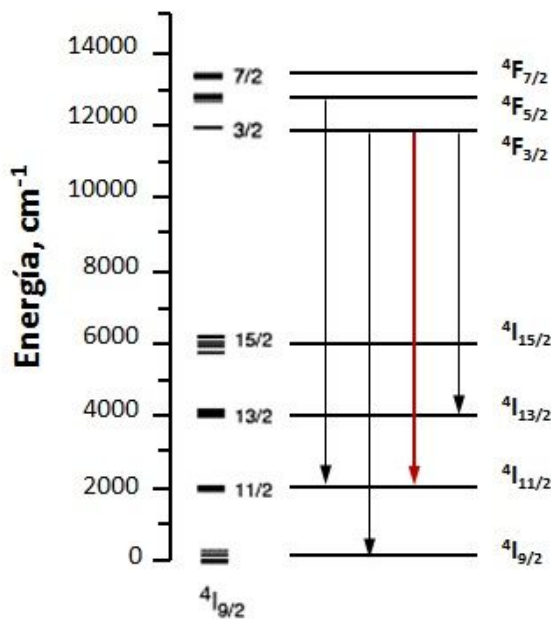


Figura 26. Esquema de las principales transiciones ocurridas entre diferentes niveles de energía del ion  $Nd^{3+}$ .

La comparativa de los espectros de PL de muestras NdCr01SG-9 y NdCr05SG-9, pone de manifiesto que el contenido en cromo, aunque no afecta a la posición de las bandas, pero sí reduce la intensidad de la emisión luminiscente asociada con los iones  $\text{Nd}^{3+}$  que se encuentran incluidos en la red anfitrión del  $\text{YVO}_4$ . Estos resultados son similares a los que se han descrito en los espectros de PL de muestras de  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  [1] y de nanopulvos  $\text{Y}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$  [29-32, 35], y vuelven a confirmar que la adición de cromo dificulta la transferencia de energía eficaz de los grupos vanadato a los iones  $\text{Nd}^{3+}$ , provocando así una parcial extinción de la intensidad de la emisión luminiscente del ion  $\text{Nd}^{3+}$  [1, 38].

## **5.2. Muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4$ y $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ con $x = 0$ y $0.1$ .**

### **5.2.1. Estudio de muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4$ .**

#### **– Difracción de rayos X.**

En la Figura 27 se presentan los perfiles de DRX de muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4$  que se prepararon por el método sol-gel y por síntesis hidrotermal a valores de  $\text{pH} \approx 2$  y de  $\text{pH} \approx 9$ .

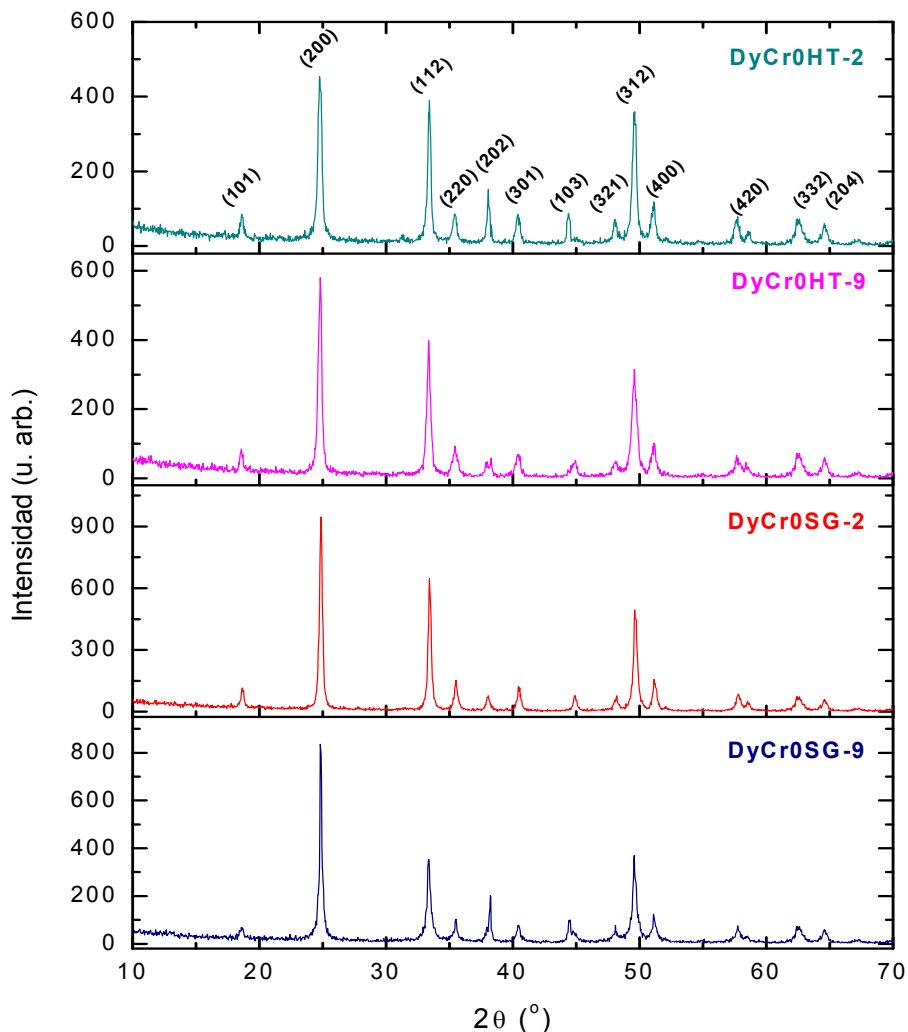


Figura 27. Perfiles de DRX de muestras  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$ .

En los difractogramas mostrados en la Figura 27, todas las reflexiones se indexan en base a una simetría tetragonal de grupo espacial  $I4_1/amd$  con  $Z = 4$ , compatible con la estructura tipo zircón del  $YVO_4$  [JCPDS 00-017-0341]. Se aprecian diferencias en la intensidad de los máximos de difracción que se relacionan con el método de preparación empleado. Así, en los patrones de DRX de muestras sintetizadas por el método sol-gel se hacen visibles reflexiones de mayor intensidad, lo que parece indicar que, con respecto a la síntesis hidrotermal, el empleo del método sol-gel incrementa la cristalinidad del polvo sintetizado. Por otra parte, si se atiende al pH del medio de reacción en el que se prepararon de las muestras, se encuentran reflexiones más intensas en las que se sintetizan por sol-gel en medio ácido, mientras que la tendencia opuesta se aprecia en las muestras que, en ese mismo medio, se sintetizan vía hidrotermal.

En la Tabla 8 se presentan los parámetros, volúmenes de red y tamaño medio cristalino determinados para las diferentes muestras sintetizadas, donde se observan parámetros de red algo más altos en las muestras sintetizadas por sol-gel, en relación a los de las que, en las mismas condiciones, se preparan por síntesis hidrotermal. También son ligeramente más elevados los parámetros reticulares de muestras sintetizadas por el método sol-gel a  $\text{pH} \approx 2$ , en relación a los de las preparadas a  $\text{pH} \approx 9$ . La tendencia opuesta se visualiza para las obtenidas a partir de la síntesis hidrotermal, encontrándose, en este caso, parámetros cristalográficos superiores en las muestras que se sintetizan en medio básico.

Tabla 8. Parámetros y volúmenes de red de muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4$ .

	a = b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	D <sub>nm</sub>
DyCr0SG-2	7.121(3)	6.266(5)	317.74	55
DyCr0SG-9	7.120(5)	6.265(4)	317.61	52
DyCr0HT-2	7.115(8)	6.261(4)	317.15	30
DyCr0HT-9	7.118(6)	6.263(7)	317.32	45

Si en la Tabla 8 se considera el tamaño medio del dominio cristalino determinado, puede apreciarse un mayor tamaño en las muestras preparadas por sol-gel (DyCr0SG-2 y DyCr0SG-9) en relación al de muestras sintetizadas vía hidrotermal (DyCr0HT-2 y DyCr0HT-9). Y para muestras obtenidas por sol-gel, se encuentra un mayor tamaño en la muestra sintetizada a pH ácido DyCr0SG-2, mientras que la tendencia opuesta se encuentra en las muestras preparadas por síntesis hidrotermal.

#### – Microscopía electrónica de transmisión.

En las Figuras 28 y 29 se exponen las micrografías TEM de todas las muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4$  que se prepararon por sol-gel y por síntesis hidrotermal, junto con sus correspondientes microanálisis composicionales. Los análisis EDS muestran el buen acuerdo con la composición formulada y esto sucede con independencia del método

de síntesis empleado en la preparación de las muestras y del pH del medio de reacción.

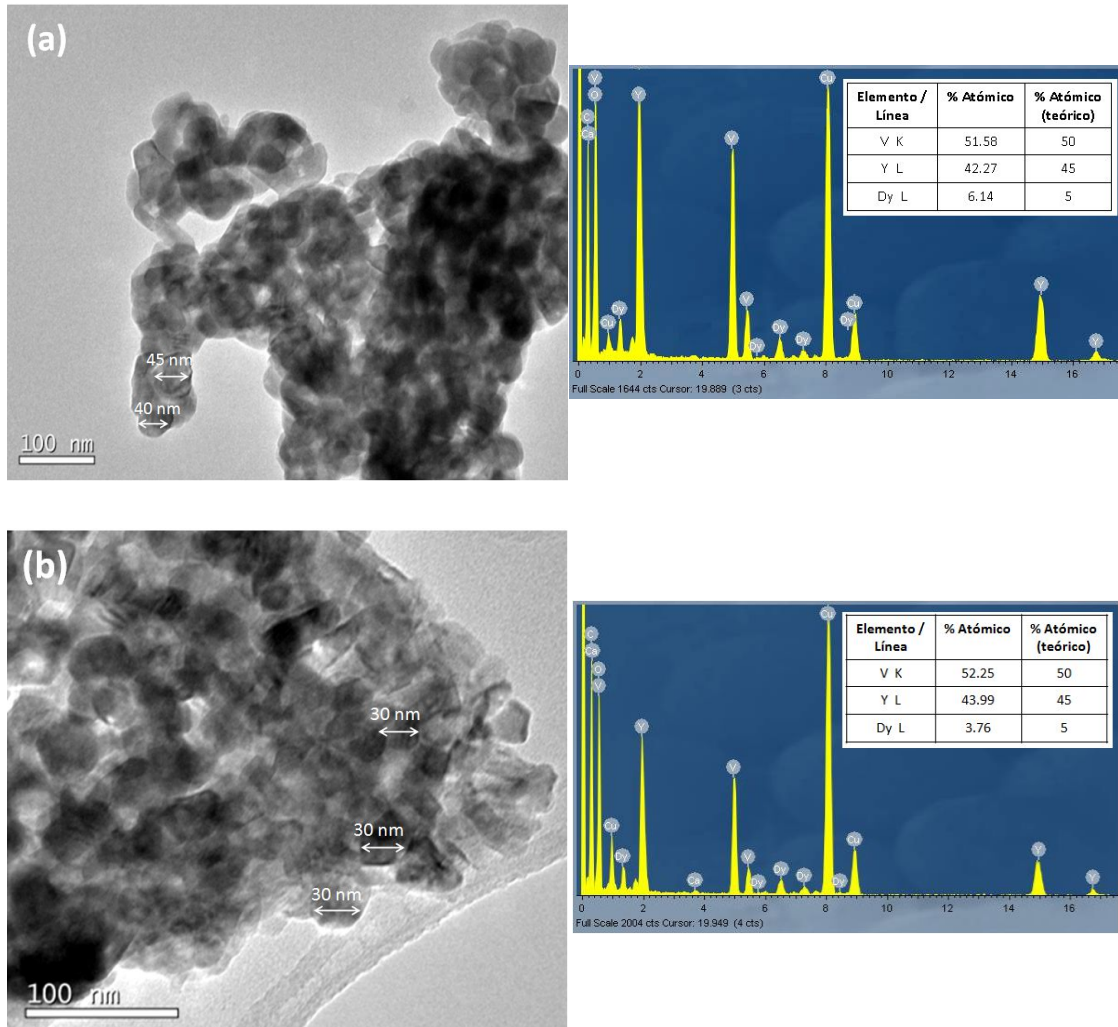


Figura 28. Imágenes TEM Y microanálisis EDS de las muestras:  
(a) DyCr0SG-2 y (b) DyCr0SG-9.

En la Figura 28 se visualizan aglomerados de partículas prácticamente esféricas. En los agregados encontrados en la muestra DyCr0SG-2, el tamaño medio de partícula es de 42 nm y de 30 nm en la DyCr0SG-9. Esta morfología es acorde con el hecho de haber adicionado ácido cítrico al medio de reacción durante la preparación de estas muestras [1, 6, 7, 38, 47] y está en buen acuerdo con el tamaño medio que se ha determinado a partir de los perfiles de DRX de la Figura 27.

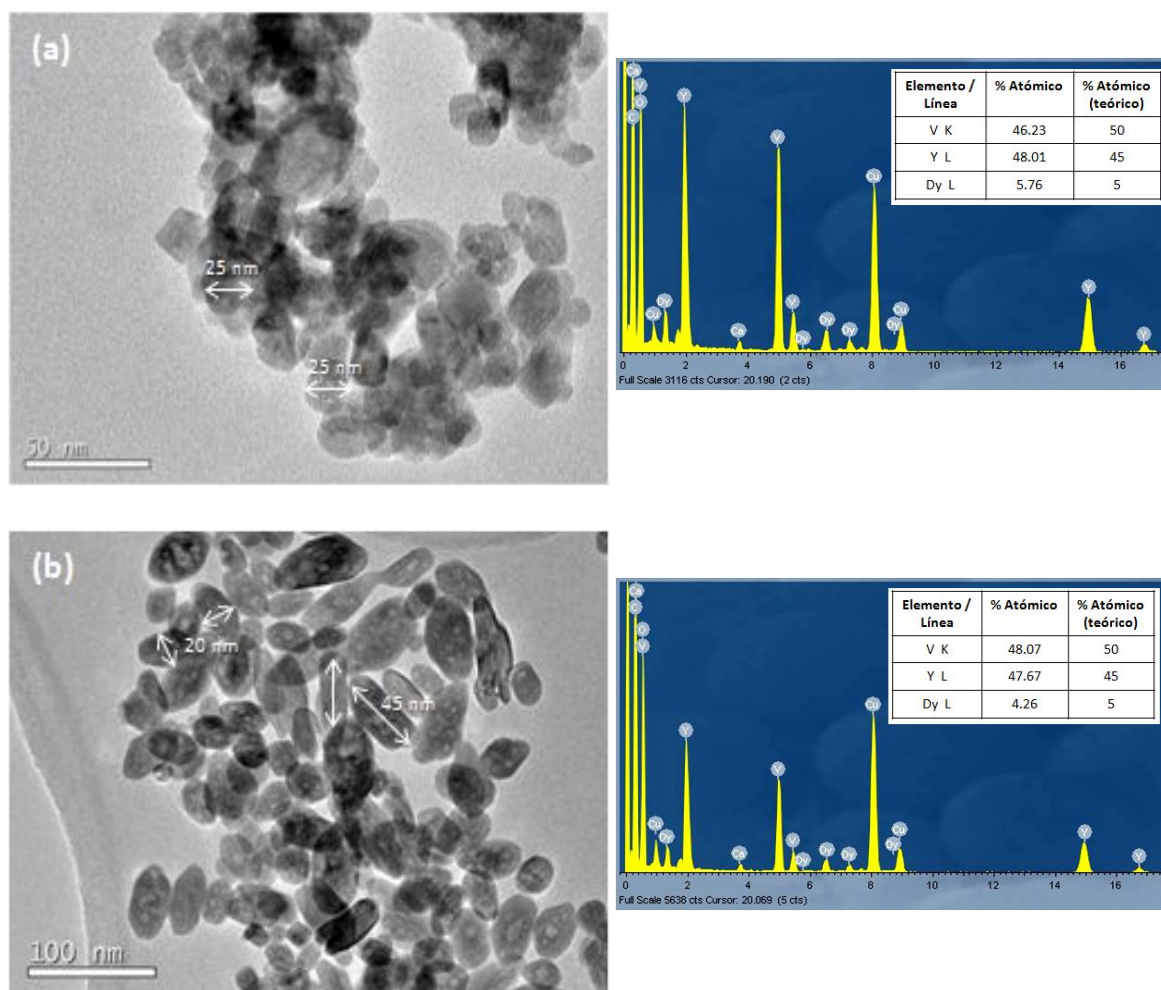


Figura 29. Imágenes TEM de muestras: (a) DyCrOHT-2 y (b) DyCrOHT-9.

En la Figura 29 puede apreciarse que existe una morfología de partícula diferente. Mientras que la muestra DyCrOHT-2 presenta partículas esféricas de un tamaño medio 25 nm, la DyCrOHT-9, exhibe partículas alargadas de longitud 45 nm y un diámetro medio de 20 nm.

Comparando los tamaños medios de partícula determinados a partir de las micrografías mostradas en las Figuras 28 y 29, se observa que la muestra preparada por sol-gel a pH ácido, DyCrOSG-2, se constituye por partículas más grandes (42 nm), esto mismo sucede en la preparada por síntesis hidrotermal, pero a pH básico DyCrOHT-9, (45 x 20 nm). Estos resultados son acordes con el mayor grado de cristalinidad observado en los patrones de DRX (Figura 27) de las muestras DyCrOSG- 2 y DyCrOHT-9.

– **Espectroscopía Raman.**

En la Figura 30 se presentan los espectros Raman normalizados y fragmentados de las muestras  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$  que se sintetizaron por el método sol-gel y por síntesis hidrotérmal con variación del pH del medio de reacción. En la Tabla 9 se presentan las bandas presentes en los espectros Raman junto con sus correspondientes asignaciones.

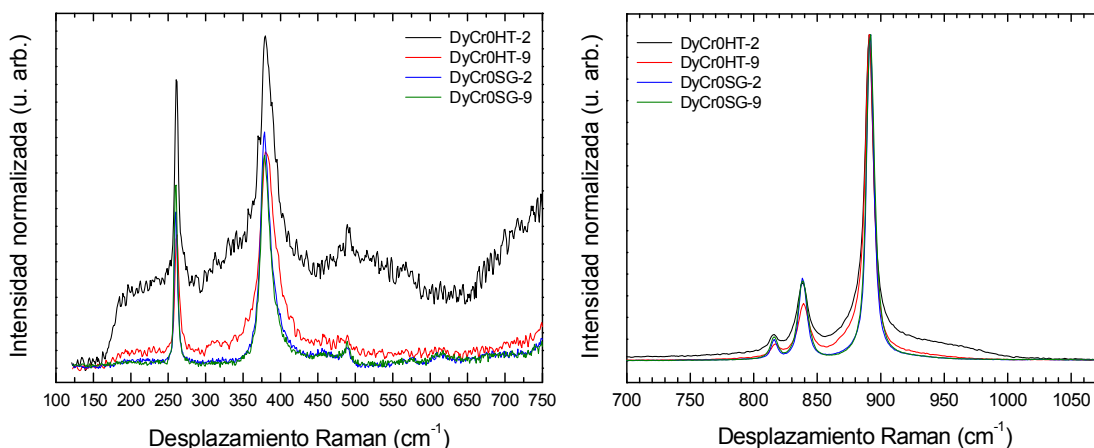


Figura 30. Espectros Raman normalizados de muestras  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$ .

Tabla 9. Bandas presentes en los espectros Raman de muestras  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$ .

Muestras	Bandas Raman ( $cm^{-1}$ )						
	Asignación	$\nu_2 (B_{1g})$	$\nu_2 (A_{1g})$	$\nu_4 (B_{2g})$	$\nu_3 (B_{2g})$	$\nu_3 (E_g)$	$\nu_1 (A_{1g})$
DyCr0SG-2		261	379	488	817	838	892
DyCr0SG-9		261	379	489	816	838	892
DyCr0HT-2		261	380	489	816	838	891
DyCr0HT-9		262	379	---	817	839	891

En los espectros Raman de muestras sintetizadas por método sol-gel a valores de pH ácido y básico del medio de reacción (Figura 30), se encuentran bandas semejantes, tanto en la posición como en su anchura. Sin embargo, un ensanchamiento de estas bandas se evidencia en el espectro de la muestra DyCrOHT-2, poniendo así de manifiesto la menor cristalinidad de esta muestra, algo que ya se visualizaba a partir de los perfiles poco intensos de DRX de la Figura 27.

Pasando a comparar en la Figura 30, los espectros Raman de muestras preparadas en medios de reacción de igual pH, se aprecian igualmente bandas más anchas en el espectro de muestras obtenidas por síntesis hidrotermal, evidenciando su menor cristalinidad. Estos resultados son acordes con los máximos de difracción más intensos visualizados (Figura 27) en muestras sintetizadas por sol-gel.

Cabe de nuevo indicar que los modos externos de vibración que se producen por debajo de  $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$  [1, 22-24], tampoco se han detectado en los espectros Raman de estas muestras.

En lo concerniente a la posición de las bandas observadas en los espectros Raman de las muestras estudiadas, se encuentra que estas bandas difieren en menos de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , variación que se encuentra dentro del error experimental, por lo que se puede considerar que todas ellas son coincidentes en los espectros registrados.

#### – Espectroscopía de fotoluminiscencia.

En la Figura 31 se presentan los espectros de PL y el gráfico de coordenadas de color de las muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{VO}_4$  sintetizadas. Según se expone en el diagrama, todas las muestras presentan una emisión centrada en la región amarilla, no existiendo desplazamiento apreciable de estas coordenadas que esté relacionado con el método o con el valor del pH del medio de reacción utilizado en la preparación de las muestras. En relación a las líneas de emisión, todas ellas se corresponden con las transiciones ópticas de ion  $\text{Dy}^{3+}$  localizado en una posición cristalográfica de simetría  $D_{2d}$  en la red  $\text{YVO}_4$  [48-50].

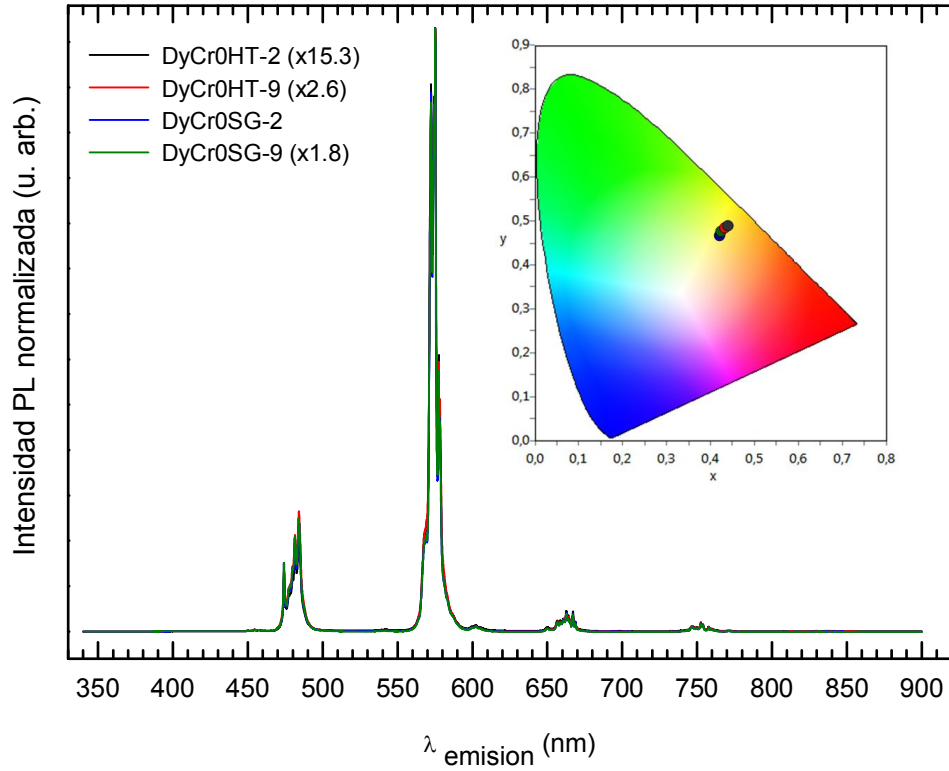


Figura 31. Espectros PL de muestras  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$ .

En la Figura 32 se muestra una ampliación de los espectros PL, donde se detallan las principales transiciones. Del mismo modo, en la Tabla 10 se exponen las posiciones de las líneas de emisión PL observadas y sus correspondientes asignaciones.

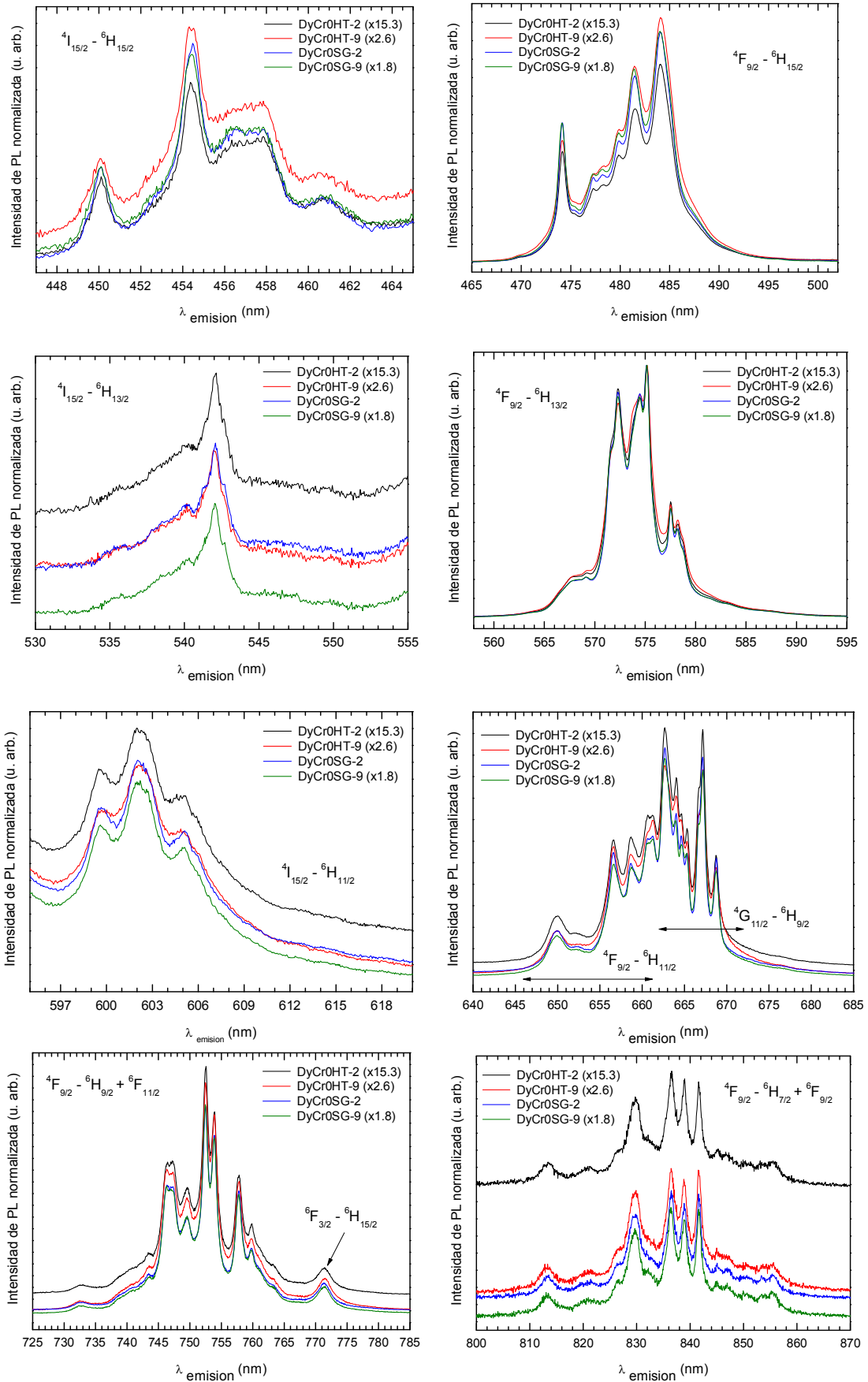


Figura 32. Espectros PL ampliados de las muestras  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$ .

Tabla 10. Líneas de emisión presentes en espectros PL de muestras  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$ .

Posición de las bandas ( $\pm 0.1$ nm)	Asignación	Comentarios
450.1, 454.5, 456, 458, 461	$^4I_{15/2} - ^6H_{15/2}$	
474.1, 477.3, 478.3, 479.9, 481.5, 484.1	$^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$	2º grupo de emisión (en términos de intensidad de PL)
537, 539, 540.5, 542, 542.7	$^4I_{15/2} - ^6H_{13/2}$	
568, 569.1, 572.3, 574, 574.5, 575.1, 577.5, 578.2, 578.2, 579, 583	$^4F_{9/2} - ^6H_{13/2}$	Grupo de emisión dominante
599.5, 602, 602.3, 605	$^4I_{15/2} - ^6H_{11/2}$	
650, 652, 656.6, 658.8, 660.6, 661.3	$^4F_{9/2} - ^6H_{11/2}$	
666.7, 664, 664.7, 665.3, 666.7, 667.2, 668.7	$^4G_{11/2} - ^6H_{9/2}$	
733, 741, 743, 746.5, 747.3, 750, 752.6, 753.9, 757.8, 760, 763	$^4F_{9/2} - ^6H_{9/2} + ^6F_{11/2}$	
771.5	$^6F_{3/2} - ^6H_{7/2}$	
813, 821, 827, 829.7, 836.5, 838.8, 841.6, 845, 847, 853, 855	$^4F_{9/2} - ^6H_{7/2} + ^6F_{9/2}$	

La configuración electrónica del ion  $Dy^{3+}$  en su estado fundamental es  $[Xe]4f^9$ . Debido a las interacciones spin-órbita y Coulomb, el estado fundamental del ion  $Dy^{3+}$  se encuentra desdoblado en una serie de multipletes que muestran diferentes energías y que, por efecto del campo cristalino de la matriz huésped, se encuentran aún más divididos. La emisión PL en el ion  $Dy^{3+}$  se encuentra determinada por las transiciones ocurridas del estado excitado  $^4F_{9/2}$  al estado  $^6H_{13/2}$  y al estado fundamental  $^6H_{15/2}$ , tránsitos que tienen lugar en la zona amarilla y azul del espectro visible. Estas transiciones se señalizan en la Figura 33a con dos flechas, una amarilla y otra azul. La

emisión amarilla de las muestras se hace claramente perceptible en la imagen de la Figura 33b.

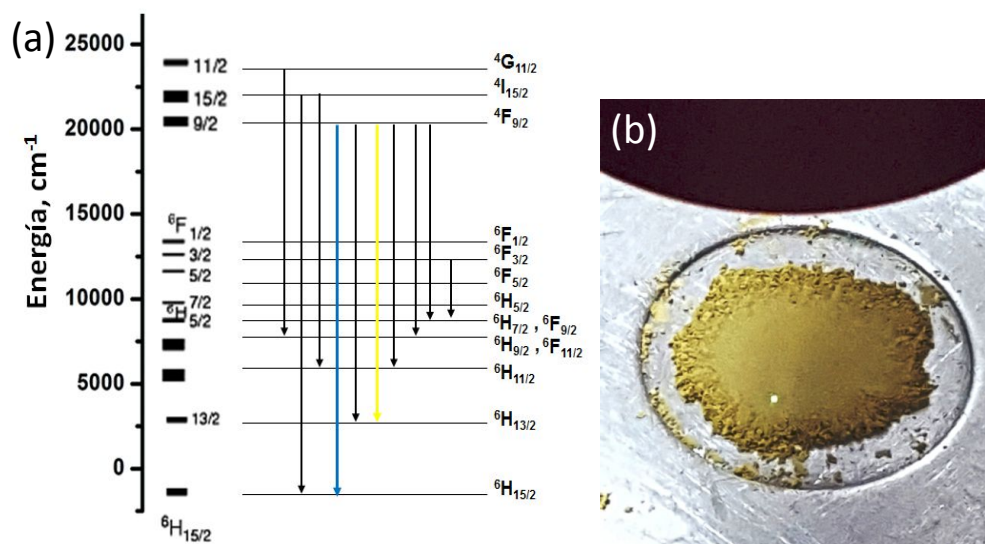


Figura 33. (a) Principales transiciones ocurridas entre diferentes niveles de energía en el ion  $Dy^{3+}$ , (b) Imagen de la emisión amarilla de muestras  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$ .

Cuando se analizan en toda su extensión los espectros PL de muestras  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$ , se encuentra que las posiciones de las bandas (Tabla 10) difieren en menos de 0.1 nm entre sí, variación que se encuentra dentro del error experimental asociado a las medidas. En cuanto a la intensidad de la emisión, en la Figura 32 se observa una mayor intensidad de emisión en los espectros PL de muestras sintetizadas por sol-gel, en relación a las visualizadas en los espectros de las preparadas por síntesis hidrotérmica. Esta menor intensidad de emisión es especialmente notable en el espectro PL de la muestra DyCr0HT-2, cuya emisión es aproximadamente 15 veces inferior a la que se observa en el espectro de la DyCr0SG-2. En base a estos resultados, es evidente que parece existir una correlación directa entre el mayor o menor grado de cristalinidad del polvo, datos que proporcionan los patrones de DRX mostrados en Figura 27 y los espectros Raman expuestos en la Figura 31, además de lo que ahora se evidencia a partir de los espectros de PL registrados; por lo que se puede concluir que, a mayor cristalinidad del polvo de composición  $Y_{0.9}Dy_{0.1}VO_4$ , mayor es la intensidad de la emisión

luminiscente proporcionada. Y este hecho se hace especialmente notable en las muestras que se sintetizan por sol-gel.

### 5.2.2. Estudio de muestras $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ con $x = 0$ y $0.1$ .

#### – Difracción de rayos X.

En las Figuras 34 y 35 se presentan de forma comparativa los perfiles de DRX de las muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  con  $x = 0$  y  $0.1$ , obtenidas empleando el método sol-gel y síntesis hidrotermal en diferentes condiciones de reacción.

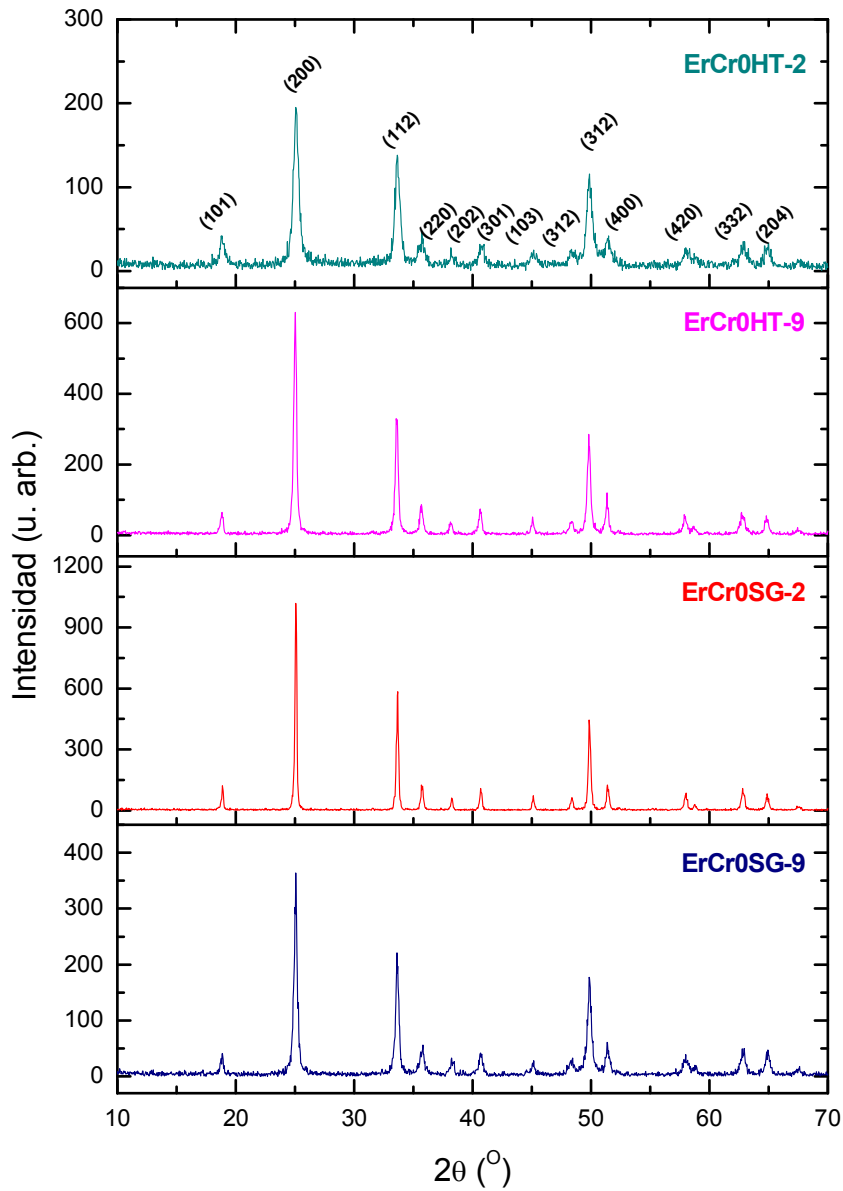


Figura 34. Patrones de DRX de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$ .

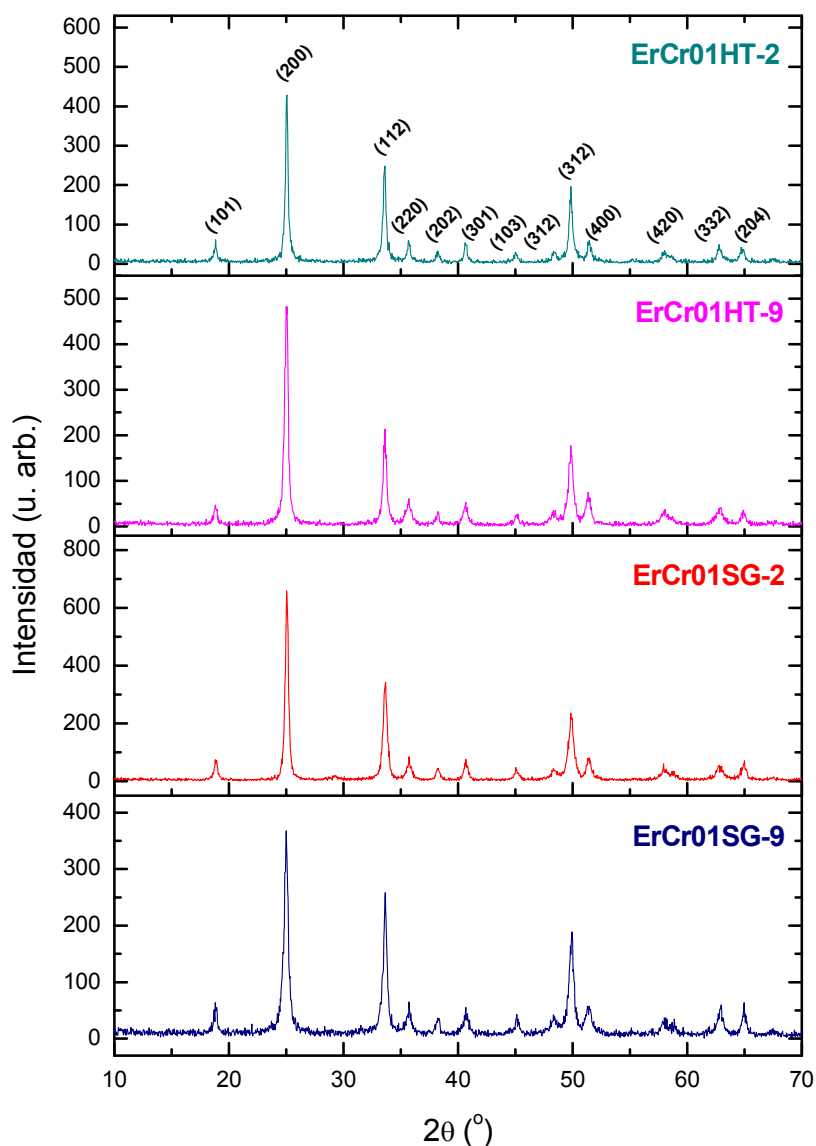


Figura 35. Patrones de DRX de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ .

Se aprecia (Figuras 34 y 35) que tanto en los perfiles de DRX de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  como en las de  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ , se visualizan reflexiones de mayor intensidad en las que se sintetizaron por sol-gel, lo que indica que el empleo del método sol-gel favorece la obtención de una mayor cristalinidad en el polvo sintetizado [47]. Si se atiende al valor de pH del medio de reacción, se encuentran reflexiones más intensas en los patrones de DRX de las muestras que se sintetizan por sol-gel en medio ácido. Una tendencia opuesta se aprecia en los perfiles de DRX de las muestras que, en medio ácido, se preparan vía hidrotermal [47].

Pasando a evaluar el efecto que, sobre los perfiles de DRX, produce la sustitución de vanado por cromo en la matriz  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$ , se observa una reducción de la intensidad de todas las reflexiones con el dopaje [1, 38, 47], y este fenómeno se produce con independencia del método de síntesis empleado en la preparación de las muestras y del pH del medio de reacción utilizado.

En la Tabla 11 se presentan los parámetros y volúmenes de red determinados para las diferentes muestras sintetizadas. Según se aprecia, se obtienen parámetros reticulares ligeramente más elevados para las muestras preparadas por sol-gel a  $pH \approx 2$ , mientras que la tendencia opuesta se determina para las preparadas por síntesis hidrotermal [57]. No obstante, a pesar de tales diferencias, también aquí la relación  $c/a$  se mantiene constante en todos los casos e igual a 0.88.

Comparando los parámetros de red de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  y  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  obtenidas empleando el mismo método de síntesis y al mismo valor del pH del medio de reacción, en la Tabla 11 se visualizan parámetros de celda inferiores en las muestras dopadas con cromo [50], en buen acuerdo con la diferencia existente entre los radios iónicos de Shannon del  $V^{5+}$  y del  $Cr^{5+}$  [4].

Tabla 11. Parámetros y volúmenes de red de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$
ErCr0SG-2	7.116(6)	6.291(5)	318.59	0.88
ErCr0SG-9	7.112(5)	6.285(3)	317.96	0.88
ErCr0HT-2	7.112(9)	6.290(8)	318.32	0.88
ErCr0HT-9	7.116(5)	6.288(6)	318.48	0.88
ErCr01SG-2	7.115(4)	6.289(9)	318.45	0.88
ErCr01SG-9	7.109(3)	6.284(2)	317.62	0.88
ErCr01HT-2	7.111(8)	6.286(1)	317.94	0.88
ErCr01HT-9	7.113(5)	6.285(2)	318.04	0.88

En la Figura 36 se presentan, a modo de ejemplo, los perfiles de DRX refinados de las muestras ErCr0SG-2 y ErCr01SG-2 [47], visualizándose un buen acuerdo en los factores de acuerdo obtenidos, que señalan, además, la buena concordancia existente entre los perfiles de DRX observados y calculados.

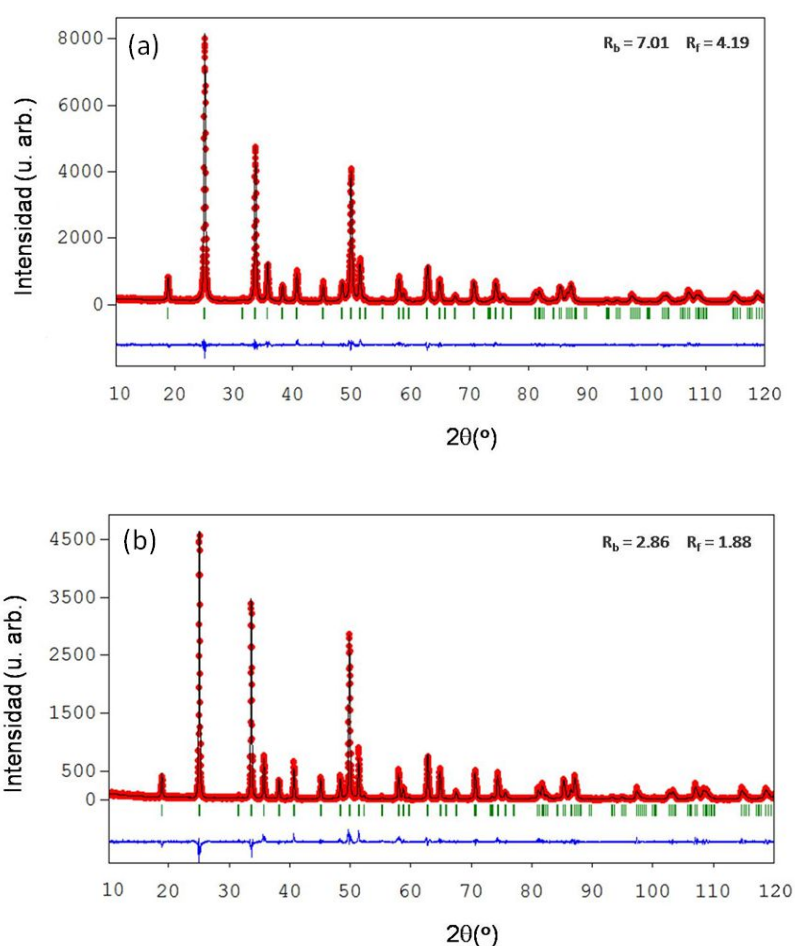


Figura 36. Perfiles de difracción observados (línea roja), calculados (línea negra) y su diferencia (línea azul) de muestras: (a) ErCr0SG-2 y (b) ErCr01SG-2.

En la Tabla 12 se muestran las distancias de enlace determinadas en estos refinamientos, siendo perceptible que en las muestras preparadas por sol-gel a  $\text{pH} \approx 2$  y  $\text{pH} \approx 9$ , ErCr0SG-2 y ErCr0SG0-9, se produce una ligera reducción en todas las distancias de enlace, algo que ya se había observado en el refinamiento de muestras dopadas con neodimio y cromo, que se prepararon en un medio de reacción de  $\text{pH} \approx 9$  [38]. Esta variación parece indicar una menor distorsión de la red tipo zircón del  $\text{YVO}_4$  [47]. En cambio, según se observa para las muestras ErCr0HT-2 y ErCr0HT-9, las

distancias de enlace (V/Cr)-O y cuatro de las distancias (Y/Er)-O se reducen, mientras que las otras cuatro distancias (Y/Er)-O se incrementan. Esta misma tendencia, que también se había observado en muestras dopadas con europio y cromo, vuelve a hacerse visible cuando el cromo sustituye al vanadio en la muestra dopada con erbio ErCr01SG-2 [47], indicando la ligera distorsión existente en la red tipo zircón.

Tabla 12. Distancias de enlace de muestras ErCr0SG-2 y ErCr01SG-2.

	ErCr0SG-2	ErCr0SG0-9	ErCr01SG-2	ErCr0HT-2	ErCr0HT-9
d [(Y/Er-O)] (Å)	2.311(4) x 4	2.310(3) x 4	2.304(4) x 4	2.271(5) x 4	2.309(3) x 4
	2.431(3) x 4	2.427(2) x 4	2.466(3) x 4	2.438(4) x 4	2.434(3) x 4
d [(V/Cr-O)] (Å)	1.695(4) x 4	1.694(2) x 4	1.685(4) x 4	1.732(5) x 4	1.695(3) x 4

—Microscopía electrónica de transmisión.

En las Figuras 37 y 38 se exponen las micrografías de TEM de muestras de composición  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  que se prepararon por sol-gel y por síntesis hidrotermal a valores de pH de 2 y de 9.

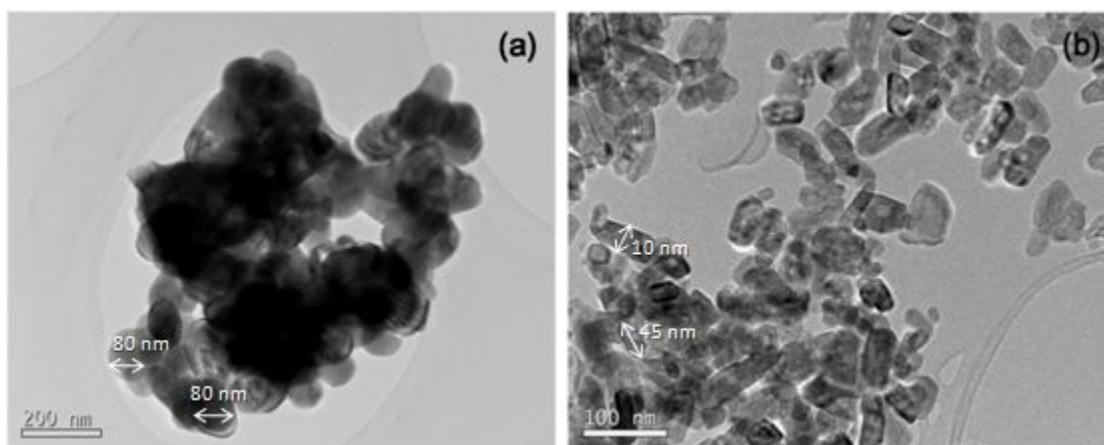


Figura 37. Micrografías TEM de muestras: (a) ErCr0SG-2 y (b) ErCr0SG-9.

En la imagen, se aprecia que la muestra ErCr0SG-2 presenta aglomerados de partículas esféricas de 80 nm de tamaño medio, tal y como era de esperar, habida cuenta de la presencia de ácido cítrico en el medio de reacción [1, 6, 7, 38, 47]; mientras que la imagen de la muestra ErCr0SG-9, deja visibles partículas más alargadas de un diámetro medio de 10 nm y 45 nm de longitud [47]. Ambas morfologías son acordes con las que se han descrito en estequiometrías  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  [51] y en polvos  $\text{Ag-SnO}_2$  [52].

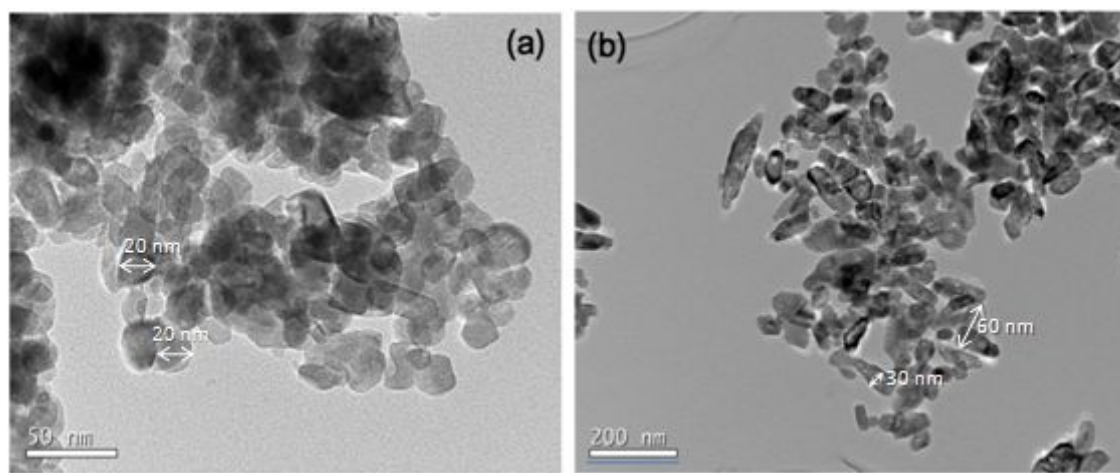


Figura 38. Micrografías TEM de muestras: (a) ErCr0HT-2 y (b) ErCr0HT-9.

En la imagen de la muestra ErCr0HT-2, se observan partículas esféricas de 20 nm de tamaño medio, mientras que se visualizan partículas alargadas de diámetro medio 30 nm y 60 nm de longitud en la de ErCr0HT-9, [47]. Ray y col. [53] han descrito la obtención de partículas de forma y tamaño similares presentes en nanofósforos de estequiometría  $\text{Dy}^{3+}:\text{YVO}_4$  que fueron obtenidos por síntesis hidrotérmal a pH básico.

El conjunto de las micrografías TEM mostradas en las Figuras 37 y 38 hace visibles, a su vez, partículas más grandes en las imágenes de las muestras ErCr0SG-9 (Figura 37) y ErCr0HT-9 (Figura 38). Estos tamaños y las diferentes morfologías ponen de manifiesto que el tamaño y la forma de las partículas finales dependen en gran medida del método de preparación utilizado para su obtención y de las condiciones empleadas en la síntesis. Según se recoge en la literatura, en aquellas reacciones de síntesis que se llevan a cabo en disolución, con variación del pH del medio de reacción de entre 7 y 11, es justo la presencia en ese medio de grupos  $\text{VO}_4^{3-}$ ,

lo que va a favorecer la formación de partículas más grandes [54, 55]. Y es esa presencia la que justifica los resultados aquí obtenidos

Pasando a considerar el efecto del dopaje con cromo, en la Figura 39 se presentan las micrografías de TEM de las muestras sintetizadas ErCr01SG-9 y ErCr01HT-9, junto con sus respectivos microanálisis EDS. Es visible una buena coincidencia entre los porcentajes determinados para cada elemento y los correspondientes a la estequiometría formulada. En ambas imágenes se encuentran partículas en forma de huso de diámetro y longitud medios de 10 x 45 nm (en el polvo que se prepara por sol-gel) y de 15 x 80 nm (en el preparado vía síntesis hidrotermal) [47]. Estos resultados también hacen visible el mayor tamaño medio de partícula de muestras que contienen cromo y, asimismo, evidencian partículas de mayor tamaño en la muestra ErCr01HT-9 con respecto a las encontradas en la ErCr01SG-9. [1, 38, 47].

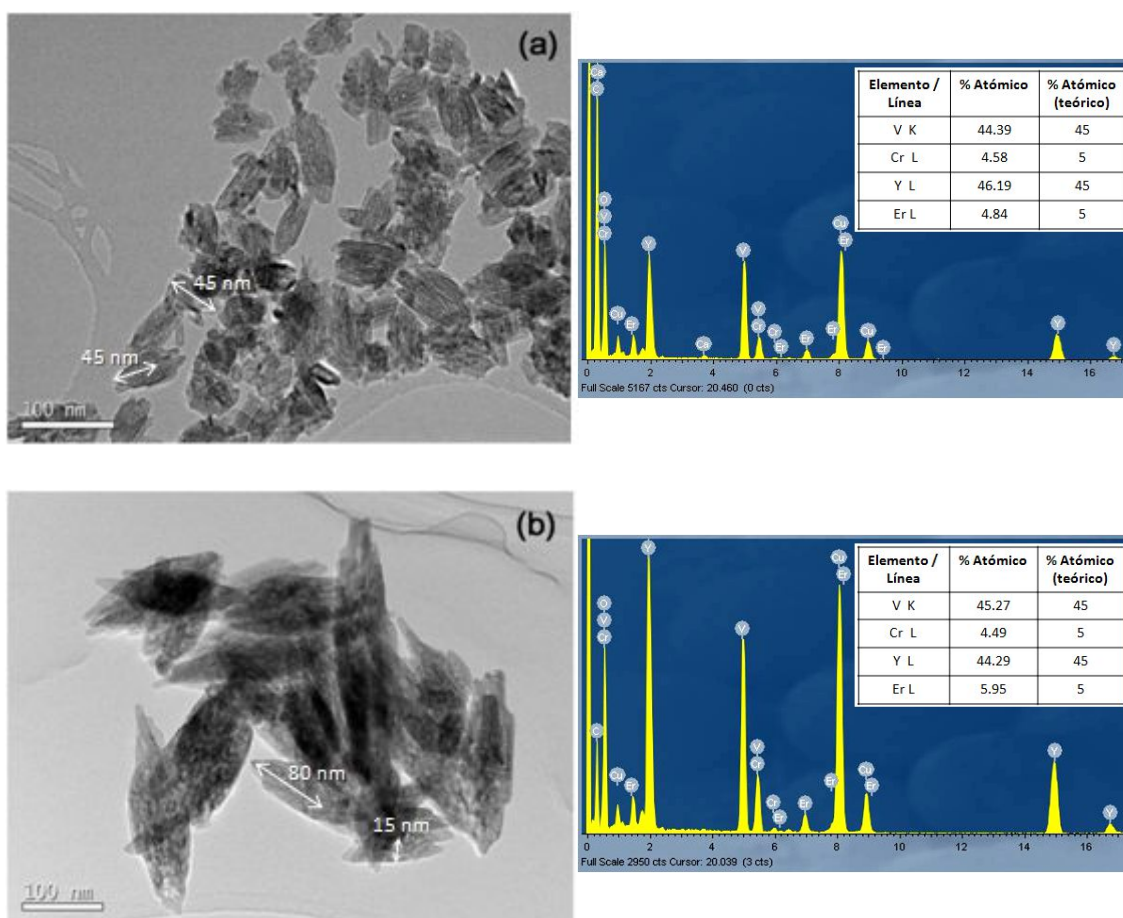


Figura 39. Micrografías TEM y microanálisis EDS de muestras: (a)ErCr01SG-9 y (b) ErCr01HT-9.

### – Espectroscopía Raman.

En la Figura 40 se exponen los espectros Raman de las muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  preparadas por sol-gel y síntesis hidrotérmica y en la Tabla 13 se describen las bandas observadas junto con sus correspondientes asignaciones.

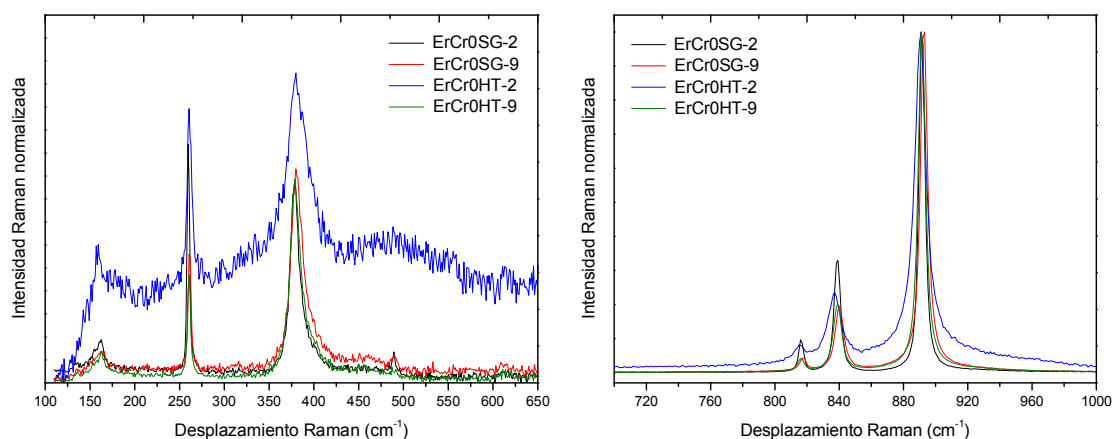


Figura 40. Espectros Raman normalizados de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$ .

Tabla 13. Bandas presentes en los espectros Raman de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$ .

Muestras	Bandas Raman ( $cm^{-1}$ )						
Asignación	$E_g (R)$	$\nu_2 (B_{1g})$	$\nu_2 (A_{1g})$	$\nu_4 (B_{1g})$	$\nu_3 (B_{1g})$	$\nu_3 (E_g)$	$\nu_1 (A_{1g})$
ErCr0SG-2	162	260	379	489	816	839	891
ErCr0SG-9	163	261	380	489	818	840	893
ErCr0HT-2	159	261	380	---	815	837	891
ErCr0HT-9	163	261	379	---	816	839	891

Al comparar los espectros Raman de muestras que se prepararon empleando el mismo método de síntesis, en la Figura 40 se visualizan bandas que aparecen a frecuencias similares. Como se ha descrito en la presente memoria, en los espectros Raman de las muestras estudiadas en los anteriores epígrafes no se detectaron las

bandas de los modos externos, apreciables por debajo de  $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$  [1, 22-24, 47]. No ocurre lo mismo en los espectros muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{VO}_4$ , donde una banda muy débil se hace visible en el entorno de  $160 \text{ cm}^{-1}$  (véase Figura 40 y Tabla 13) y puede atribuirse a vibraciones de rotación de los enlaces ( $E_g$ ) [23]. Partiendo de la base de que la sección transversal Raman es dependiente de la longitud de onda  $\lambda$  de excitación, a día de hoy no se dispone estudios que aborden el espectro Raman del óxido  $\text{YVO}_4$  sometido a excitación UV, ni de investigaciones que describan diferencias entre espectros Raman del  $\text{YVO}_4$  registrados a diferentes longitudes de onda de excitación; por tanto, los presentes resultados sugieren que, aunque una banda débil se haya visualizado en muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{VO}_4$ , en general, la excitación UV no favorece la observación de los modos de vibración externos en las muestras que se estudian dentro del sistema  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$  [47].

Cuando se comparan los espectros Raman de muestras SG y HT de la misma composición que se preparan a igual valor de pH del medio de reacción, se aprecia que, en muestras sintetizadas por sol-gel, las bandas aparecen, en general, a frecuencias algo más altas. Como las bandas  $\nu_1$  a  $\nu_4$  están relacionados con las vibraciones de los átomos de oxígeno en los enlaces de los grupos  $\text{VO}_4^{3-}$ , distancias de enlace (V/Cr)-O más cortas harán visibles en los espectros Raman, bandas a frecuencias más altas [47]. La tendencia observada está en buen acuerdo con los valores de distancias de enlace (V/Cr)-O determinadas para las muestras indicadas a partir de los refinamientos Rietveld (Tabla 12) [47].

Al evaluar el efecto del pH del medio de reacción empleado al preparar muestras de la misma composición en los espectros Raman registrados en la Figura 40, se observa que, en el polvo aislado usando un medio de reacción básico ( $\text{pH} \approx 9$ ), las bandas aparecen a frecuencias algo más altas, en relación al sintetizado a  $\text{pH} \approx 2$  [47]. También estos resultados son acordes con los valores de distancias de enlace (V/Cr)-O determinadas en los refinamientos Rietveld (Tabla 12).

En la Figura 41 se presenta una comparativa de los espectros Raman de las muestras de erbio dopadas con cromo  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ . La posición de las bandas encontradas y sus asignaciones se muestran en la Tabla 14.

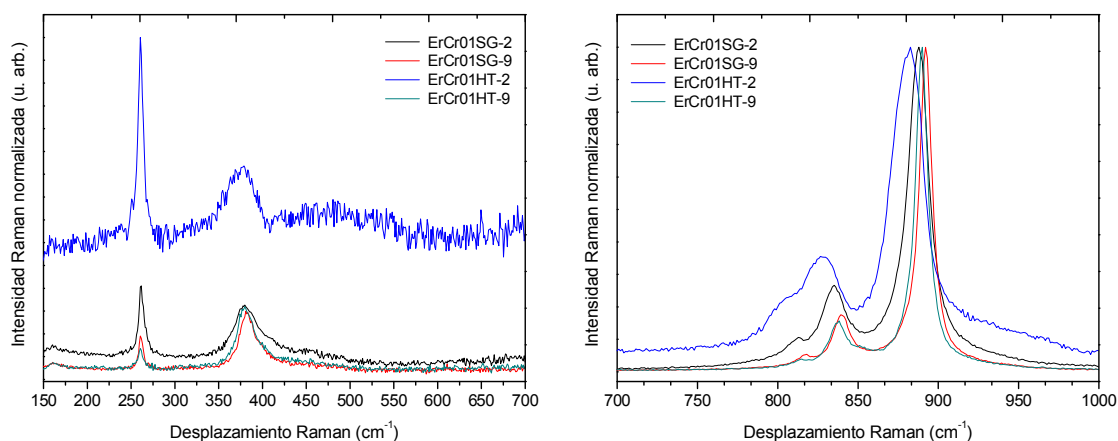


Figura 41. Espectros Raman normalizados de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ .

Tabla 14. Bandas presentes en los espectros Raman de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ .

Muestras		Bandas Raman ( $cm^{-1}$ )					
Asignación	Eg (R)	$\nu_2$ ( $B_{1g}$ )	$\nu_2$ ( $A_{1g}$ )	$\nu_4$ ( $B_{1g}$ )	$\nu_3$ ( $B_{1g}$ )	$\nu_3$ ( $E_g$ )	$\nu_1$ ( $A_{1g}$ )
<b>ErCr01SG-2</b>	160	261	381	---	813	835	888
<b>ErCr01SG-9</b>	160	262	380	---	818	839	892
<b>ErCr01HT-2</b>	161	261	380	---	807	828	883
<b>ErCr01HT-9</b>	~159	261	379	---	815	838	890

Tanto en la Figura 41 como en la Tabla 14 puede apreciarse que la parcial sustitución de vanadio por cromo desplaza las bandas de vibraciones ( $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ), hacia frecuencias más bajas. Este efecto es visible en los espectros Raman de muestras que se sintetizan tanto por sol-gel como por vía hidrotermal, y es mucho más evidente en los polvos que se preparan a  $pH \approx 2$ . También se observa un ensanchamiento generalizado de todas las bandas, en los espectros Raman de muestras dopadas con cromo, lo que constituye una señal indiscutible de la distorsión generada en la estructura del  $YVO_4$  por las vibraciones no equivalentes de los grupos  $VO_4^{3-}$  y  $(V/Cr)O_4^{3-}$  [1, 47].

– Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

En la Figura 42 y 43 se presentan los espectros de PL y los respectivos gráficos de las coordenadas de color de las muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  obtenidas. Cabe señalar que, con independencia de las condiciones de síntesis y del método empleado en la preparación, todas las muestras presentan una emisión en la región verde del espectro. Las posiciones de las líneas de emisión observadas se corresponden con las transiciones ópticas de iones  $Er^{3+}$  localizados en una posición de simetría  $D_{2d}$  dentro de la red  $YVO_4$  [35, 47, 56, 57].

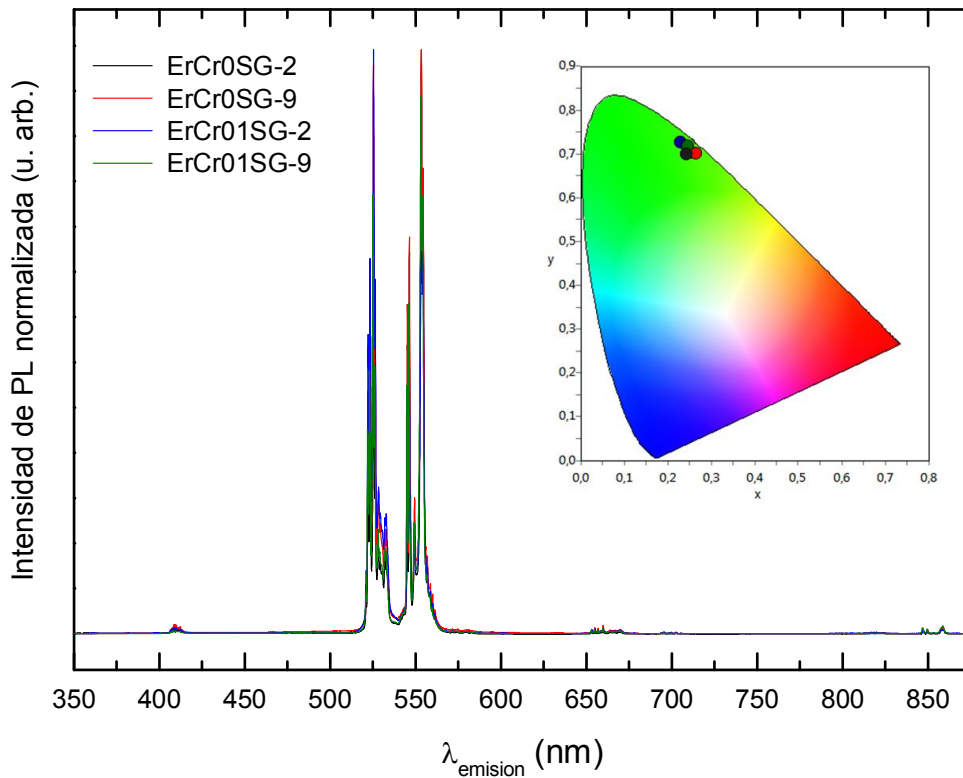


Figura 42. Espectros de PL y diagrama de coordenadas de color de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  preparadas por SG.

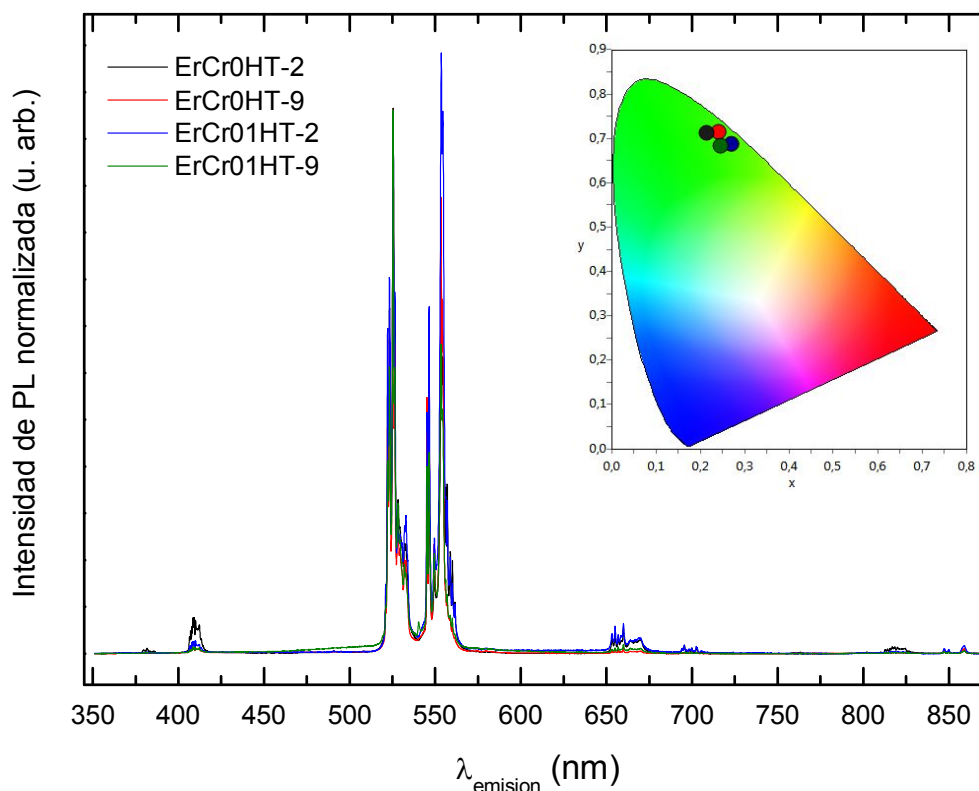


Figura 43. Espectros de PL y diagrama de coordenadas de color de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  preparadas por HT.

La configuración electrónica del ion  $Er^{3+}$  en su estado fundamental es  $[Xe] 4f^{11}$ . La emisión PL del catión  $Er^{3+}$  viene determinada por las transiciones ocurridas desde los estados excitados  $^4S_{3/2}$  y  $^2H_{11/2}$  al estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , tránsitos que tienen lugar en la zona verde del espectro visible, señalizados en la Figura 44a con flechas verdes. Las transiciones  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  son teóricamente las más intensas. La emisión verde de las muestras obtenidas se aprecia en la imagen de la Figura 44b y en el diagrama de coordenadas de color incluido en las Figuras 42 y 43.

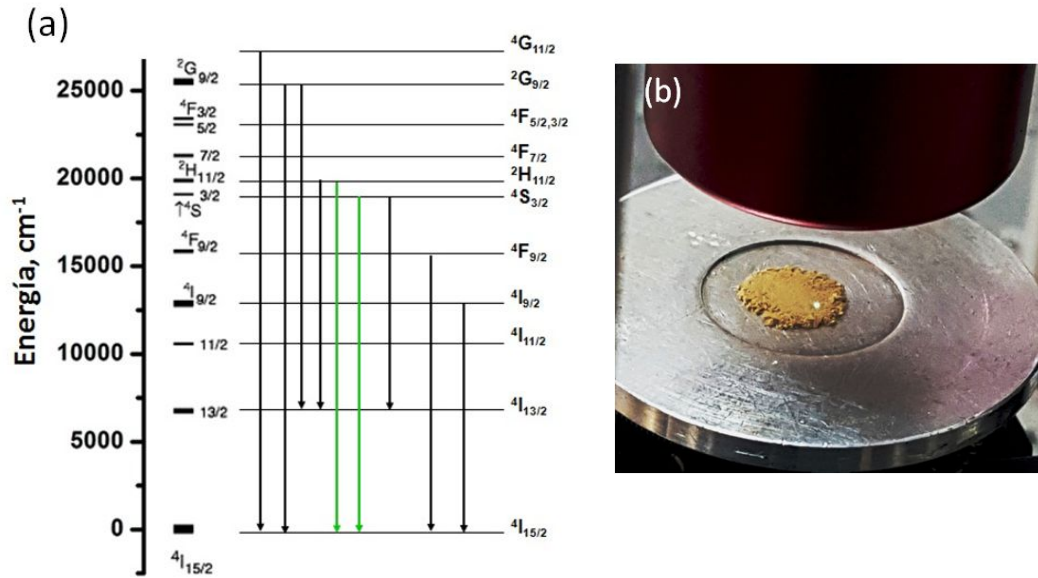


Figura 44. Diagrama esquemático de las principales transiciones ocurridas entre los diferentes niveles de energía del ion  $\text{Er}^{3+}$ . (b) Imagen que hace visible la emisión verde de muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

En las Tablas 15 y 16 se exponen las posiciones de las líneas de emisión observadas y sus correspondientes asignaciones, todas ellas se corresponden con las transiciones ópticas de iones  $\text{Er}^{3+}$  localizados en una posición de simetría  $D_{2d}$  dentro de la red  $\text{YVO}_4$  [35, 47, 56, 57]. Y las principales transiciones se muestran con mayor detalle en las Figuras 45 y 46.

Tabla 15. Líneas de emisión presentes en espectros PL de muestras

 $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  preparadas por SG.

Posiciones de las bandas ( $\pm 0.1$ nm)	Asignación	Comentarios
397.7, 381.7, 385.3	$^4G_{11/2} - ^4I_{15/2}$	
406.4, 407.1, 407.8, 408.5, 409.0, 409.3, 410.0, 410.9, 412.1, 412.3, 413.3, 414.4	$^2H_{9/2} - ^4H_{15/2}$	
489.7, 490.6, 495.2	$^4F_{11/2} - ^4I_{15/2}$	
521.1, 522.1, 522.4, 523.3, 523.7, 525.3, 525.5, 526.4, 528.3, 529.4, 530.6, 532.0, 532.8, 533.4	$^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$	Bandas dominantes en las muestras ErCr01SG-2 y ErCr01SG-9
545.2, 546.4, 547.0, 549.4, 553.4, 554.3	$^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$	Bandas dominantes en las muestras ErCr0SG-2 y ErCr0SG-9
556.1, 556.9, 558.7, 560.0, 560.7, 561.5	$^2H_{9/2} - ^4I_{13/2}$	
571.5, 572.3, 574.6, 578.8, 580.0	$^2K_{15/2} - ^4I_{11/2}$	
653.2, 655.0, 656.9, 658.3, 658.6, 659.9, 663.9, 666.9, 669.0, 670.0	$^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$	
694.0, 695.4, 696.8, 698.2, 698.8, 699.7, 701.0, 702.4, 702.8, 705.3, 705.8	$^2H_{9/2} - ^4I_{11/2}$	
790.2, 792.6, 793.5, 795.4, 796.3, 798.1, 799.3, 799.8, 802.5, 803.6	$^2H_{11/2} - ^4I_{13/2}$	
810.2	$^4I_{9/2} - ^4I_{15/2}$	
847.0, 847.3, 849.9, 853.3, 853.7, 857.9, 859.0	$^4S_{3/2} - ^4I_{13/2}$	

Tabla 16. Líneas de emisión presentes en espectros PL de muestras

$Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  preparadas por HT.

Posiciones de las bandas ( $\pm 0.1$ nm)	Asignación	Comentarios
379.3, 379.7, 380.6, 380.8, 381.6, 382.1, 383.4, 385.5	$^4G_{11/2} - ^4I_{15/2}$	
406.5, 407.1, 407.9, 408.6, 409.3, 410.0, 410.9, 412.3, 413.3, 414.3	$^2H_{9/2} - ^4H_{15/2}$	
489.7, 490.8, 495.2, 497.2	$^4F_{11/2} - ^4I_{15/2}$	Sólo observada en ErCr0HT-2
521.1, 522.2, 523.3, 523.7, <b>525.4</b> , 526.4, 528.3, 529.4, 530.6, 532.2, 532.9, 534.0	$^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$	<b>Dominante excepto en la muestra ErCr01SG-2</b>
545.2, 546.4, 549.6, <b>553.5</b> , 554.5	$^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$	<b>Dominante en la muestra ErCr01HT-2</b>
556.2, 557.0, 558.8, 560.1, 561.5	$^2H_{9/2} - ^4I_{13/2}$	
571.6, 574.6, 580.0	$^2K_{15/2} - ^4I_{11/2}$	
653.3, 655.0, 656.9, 658.6, 659.9, 663.9, 666.9, 668.9, 670.0	$^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$	
694.2, 695.6, 697.0, 698.3, 698.9, 699.8, 701.1, 702.4, 702.9, 705.4, 705.9	$^2H_{9/2} - ^4I_{11/2}$	
796.4, 800.0, 802.1, 804	$^2H_{11/2} - ^4I_{13/2}$	
810.3	$^4I_{9/2} - ^4I_{15/2}$	
847.0, 847.3, 849.9, 858.0, 859.0	$^4S_{3/2} - ^4I_{13/2}$	

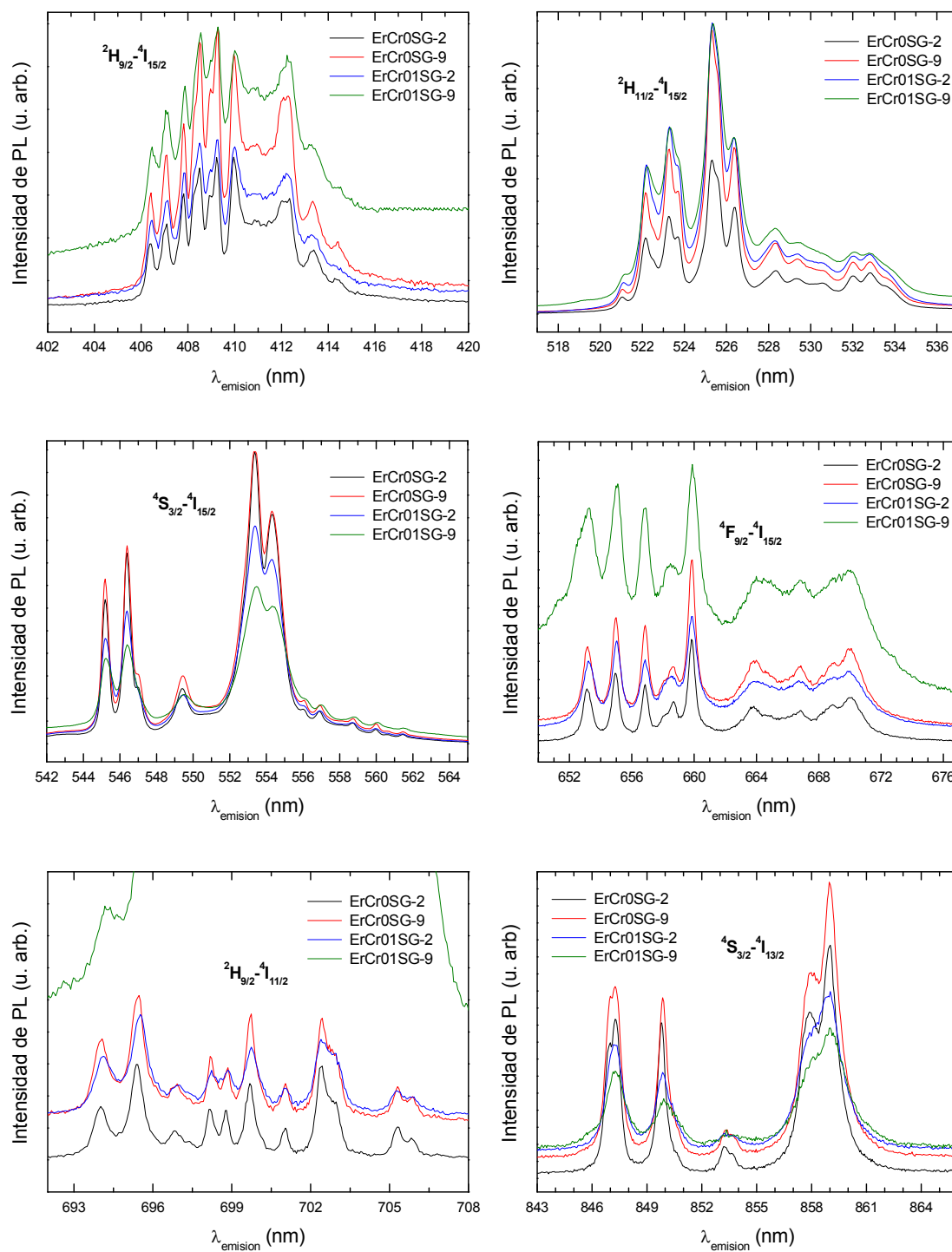


Figura 45. Espectros de PL ampliados de las muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  preparadas por SG.

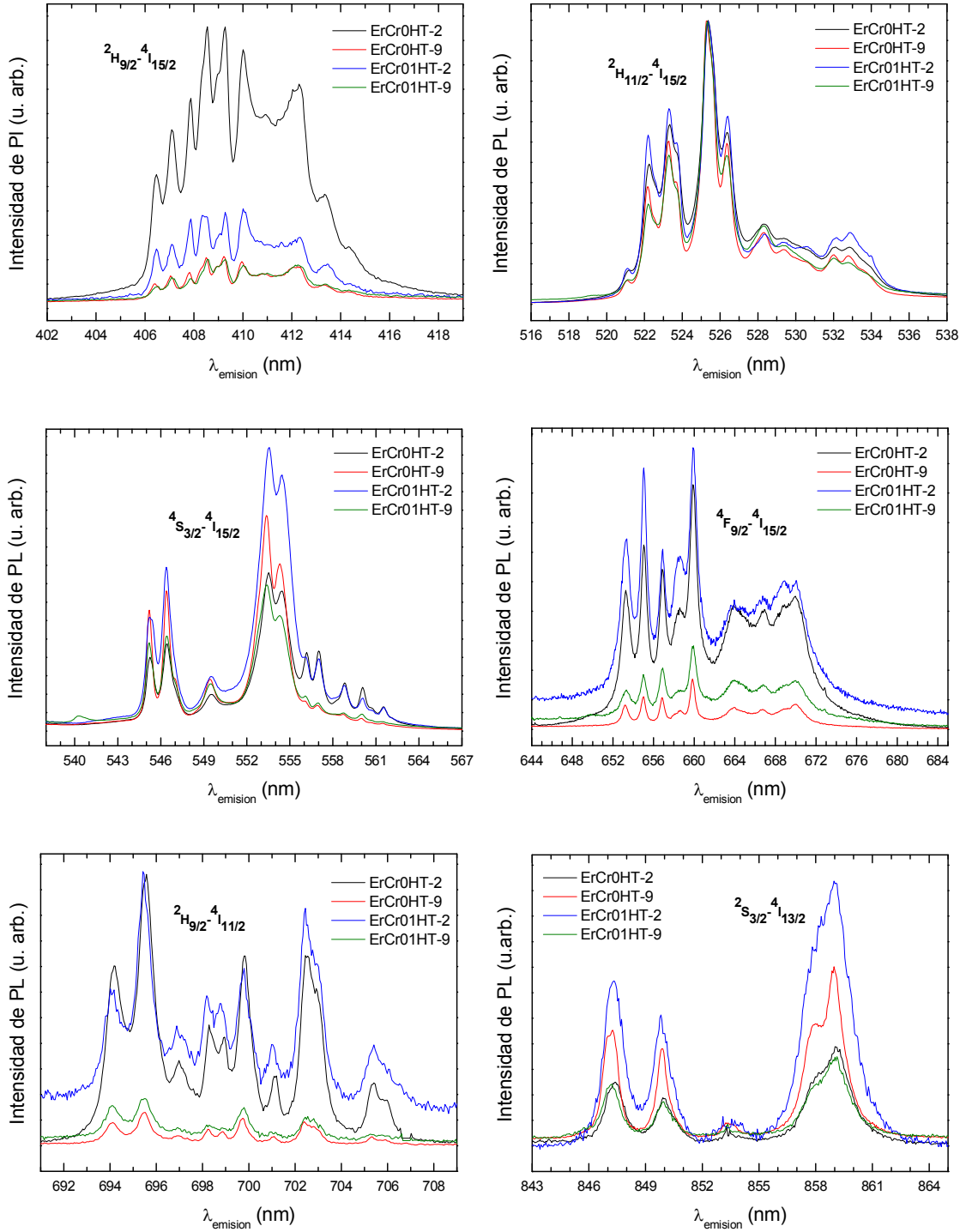


Figura 46. Espectros de PL ampliados de las muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  preparadas por HT.

En las Figuras 45 y 46, puede apreciarse que las transiciones  ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$  son las más intensas y no las  ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ . Este resultado puede justificarse si se considera que la intensidad relativa de las líneas de emisión correspondientes a las transiciones  ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$  y  ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$  es fuertemente dependiente de la temperatura, de hecho, una termalización del nivel  ${}^2H_{11/2}$  se ha descrito en matrices anfitrión dopadas con  $Er^{3+}$  tales como  $YVO_4$  [56],  $LaF_3$  [57] y  $YAlO_3$  [58]. Por tanto, el hecho de encontrar en los espectros de las muestras estudiadas, como dominantes las transiciones  ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ , se puede atribuir a un efecto de calentamiento inducido por el haz procedente del láser o a la mala conductividad térmica de las muestras que constituyen el objeto de estudio.

En las Figuras 45 y 46 también puede observarse una emisión en la zona roja del espectro, relacionada con las transiciones electrónicas ocurridas entre los niveles  ${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}$  [47].

Examinando de nuevo las Tablas 15 y 16, se observa que la posición de las líneas de emisión difiere en menos de 0.1, para muestras que se preparan por el mismo método, y en menos de 0.3 nm para las que obtienen a partir de procesos de síntesis distintos. Pasando a tener en cuenta la intensidad de la emisión luminiscente, esta intensidad va a ser función tanto de las condiciones síntesis (método de preparación y pH del medio de reacción) como del cromo contenido en las muestras [47]. Los resultados descritos aparecen resumidos en la Tabla 17.

Tabla 17. Intensidad de emisión relativa observada en espectros PL de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ .

Composición	Intensidad relativa de PL
ErCr0SG-2	100
ErCr0SG-9	12.7
ErCr01SG-2	15.8
ErCr01SG-9	1.97
ErCr0HT-2	0.24
ErCr0HT-9	39.2
ErCr01HT-2	0.12
ErCr01HT-9	0.97

Aunque no se pudieron realizar medidas de eficiencia cuántica, los espectros de PL de las muestras obtenidas fueron medidos en las mismas condiciones experimentales y ello permitió la comparación directa entre las diferentes intensidades de emisión. De este modo se encontró que, en general, el método y las condiciones de síntesis modifican principalmente la intensidad integrada, pero en los espectros de PL de las diferentes muestras, el peso relativo de cada transición individual no varía de forma significativa. Así, como se observa en la Tabla 17, el valor más elevado de intensidad de emisión (100) se encontró en el espectro de PL la muestra ErCr0SG-2, cuyo polvo se constituye por partículas esféricas según los resultados aportados por las imágenes de TEM, mientras que la intensidad de emisión fue de 12.7 en el espectro de PL de la muestra ErCr0SG-9 conformada por partículas más alargadas. En el caso de muestras obtenidas vía hidrotérmal, se observa una tendencia opuesta, ya que la muestra ErCr0HT-2 presenta en el espectro PL, la más baja intensidad de emisión (0.12). Estos resultados son acordes con el grado de cristalinidad conseguido en las muestras, algo que queda visualizado por máximos de difracción menos intensos en los correspondientes perfiles de DRX (Figuras 34 y 35) [47].

En estudios previos de Rho y col. [37] se describe que, por su alta densidad de compactación, los nanofósforos formados por partículas esféricas exhiben, en general, una mayor intensidad de luminiscencia al producir una menor dispersión de la luz y una distribución de intensidad de luz mucho más uniforme. Sin embargo, según los resultados aquí obtenidos para las muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ , se infiere que la intensidad de emisión PL se encuentra directamente relacionada con el tamaño de partícula y, no tanto, con el hecho de que las partículas sean esféricas [47]. De hecho, en estudios realizados en fluoruros dopados con tierras raras [59] y óxidos complejos [60], se describe el logro de una elevada intensidad de emisión PL en muestras muy cristalinas constituidas por partículas grandes; sin embargo, en fósforos conformados por nanopartículas, la alta densidad de defectos superficiales dificulta la intensidad de emisión PL, ya que esos defectos proporcionan canales de recombinación no radiativos para electrones y huecos, conduciendo así a un reducido rendimiento cuántico de los nanofósforos [61].

Observando en las Figuras 45 y 46 los espectros de PL de las muestras de erbio dopadas con cromo, puede apreciarse que, con independencia del método de síntesis utilizado, la intensidad de todas las emisiones disminuye y su anchura aumenta ligeramente, lo que indica que también en este caso la presencia de  $Cr^{5+}$  dificulta la transferencia de energía eficaz de la matriz a los iones  $Er^{3+}$  [47], al igual que se ha

descrito en las muestras dopadas con  $\text{Eu}^{3+}$  [1] y  $\text{Nd}^{3+}$  [38]). Las posiciones de los niveles de energía electrónicos de la tierra rara 4f son prácticamente independientes del campo cristalino local, debido al apantallamiento de las capas externas llenas. A pesar de ello, existe una interacción débil [62], y la incorporación de cromo a la matriz crea un entorno no homogéneo para los iones  $\text{Er}^{3+}$  generando cierta distorsión, tal como se dedujo a partir de la interpretación de los espectros Raman (Figura 41). Y es este el que provoca el ensanchamiento observado en las bandas de luminiscencia [55].

#### – Medidas de susceptibilidad magnética.

Para determinar el estado de oxidación del cromo que sustituye al  $\text{V}^{5+}$  en las muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ , se realizaron medidas de la variación de susceptibilidad magnética molar con la temperatura. En la Figura 47 se presenta, a modo de ejemplo, la variación de susceptibilidad magnética molar y la de su inversa en función de la temperatura para muestras ErCr0SG-2 y ErCr01SG-2.

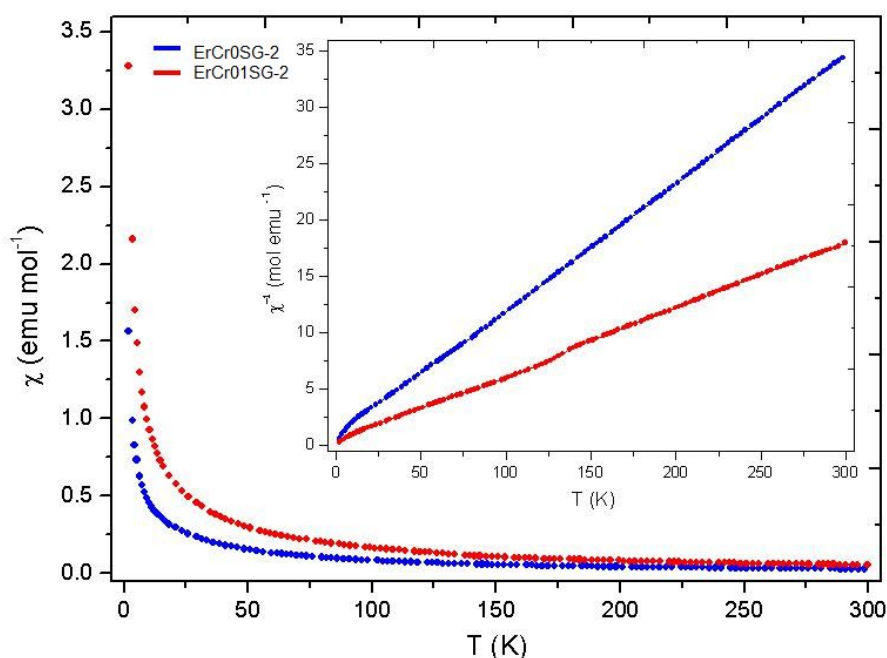


Figura 47. Variación de la susceptibilidad molar  $\chi$  y la de su inversa  $\chi^{-1}$  con la temperatura para muestras ErCr0SG-2 y ErCr01SG-2.

Debido a los bajos dopajes de erbio y de cromo efectuados en las muestras investigadas, se ha de indicar que dentro del rango de temperaturas medido no se observan interacciones magnéticas 3d-4f [63, 64]. La inversa de la susceptibilidad magnética varía de forma lineal con la temperatura, mostrando un comportamiento tipo Curie-Weiss. En la muestra ErCr0SG-2, el momento magnético efectivo calculado para el ion  $\text{Er}^{3+}$  fue de  $9.58 \mu\text{B}$ , en buen acuerdo con el valor teórico correspondiente [65]; mientras que en la ErCr01SG-2, el momento magnético después de restar la contribución del ion  $\text{Er}^{3+}$ , fue de  $1.69 \mu\text{B}$ , valor que también es acorde con el del cromo en estado de oxidación 5+ [65]. Este resultado permite descartar la presencia en las muestras de iones  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\mu_{\text{ef}} \approx 3.87 \mu\text{B}$ ) [47].

### **5.3. Muestras $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ con $0 \leq x \leq 1$ .**

#### **– Difracción de rayos X.**

Los perfiles de DRX de las muestras  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{YPO}_4$  y  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$  con  $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9$  y  $1$ , que se prepararon por el método sol-gel y por síntesis hidrotermal, se muestran en las Figuras 48 y 49.

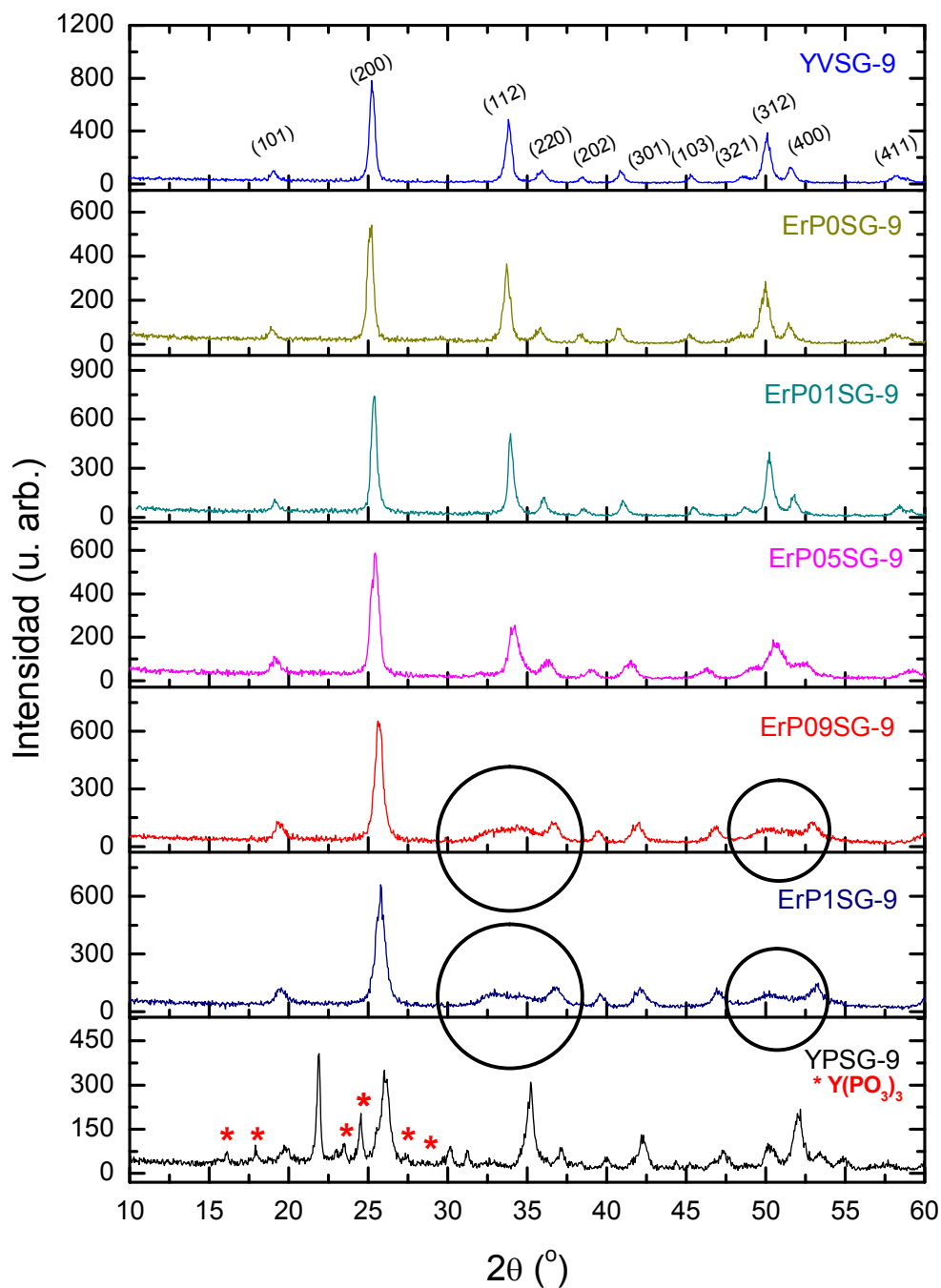


Figura 48. Patrones de DRX de muestras preparadas por sol-gel.

Según se visualiza en la Figura 48, las muestras YVSG-9, ErP0SG-9, ErP01SG-9 y ErP05SG-9 se obtuvieron como fases puras, ya que todas las reflexiones observadas se corresponden con las de los óxidos  $\text{YVO}_4$  [JCPDS 00-017-0341] y  $\text{YPO}_4$  [JCPDS n° 01-084-0335] de estructura tipo zircón. En los patrones de DRX de las muestras ErP09SG-9 y ErP1SG-9 se aprecian máximos de difracción que no están

bien definidos, señalizados en la figura con un círculo. También pueden observarse reflexiones adicionales en el difractograma de la muestra YPSG-9 que indican la existencia de una segunda fase, marcada con asteriscos en la figura, que se corresponde con la relativa al compuesto  $Y(PO_3)_3$  [JCPDS n° 00-036-0255].

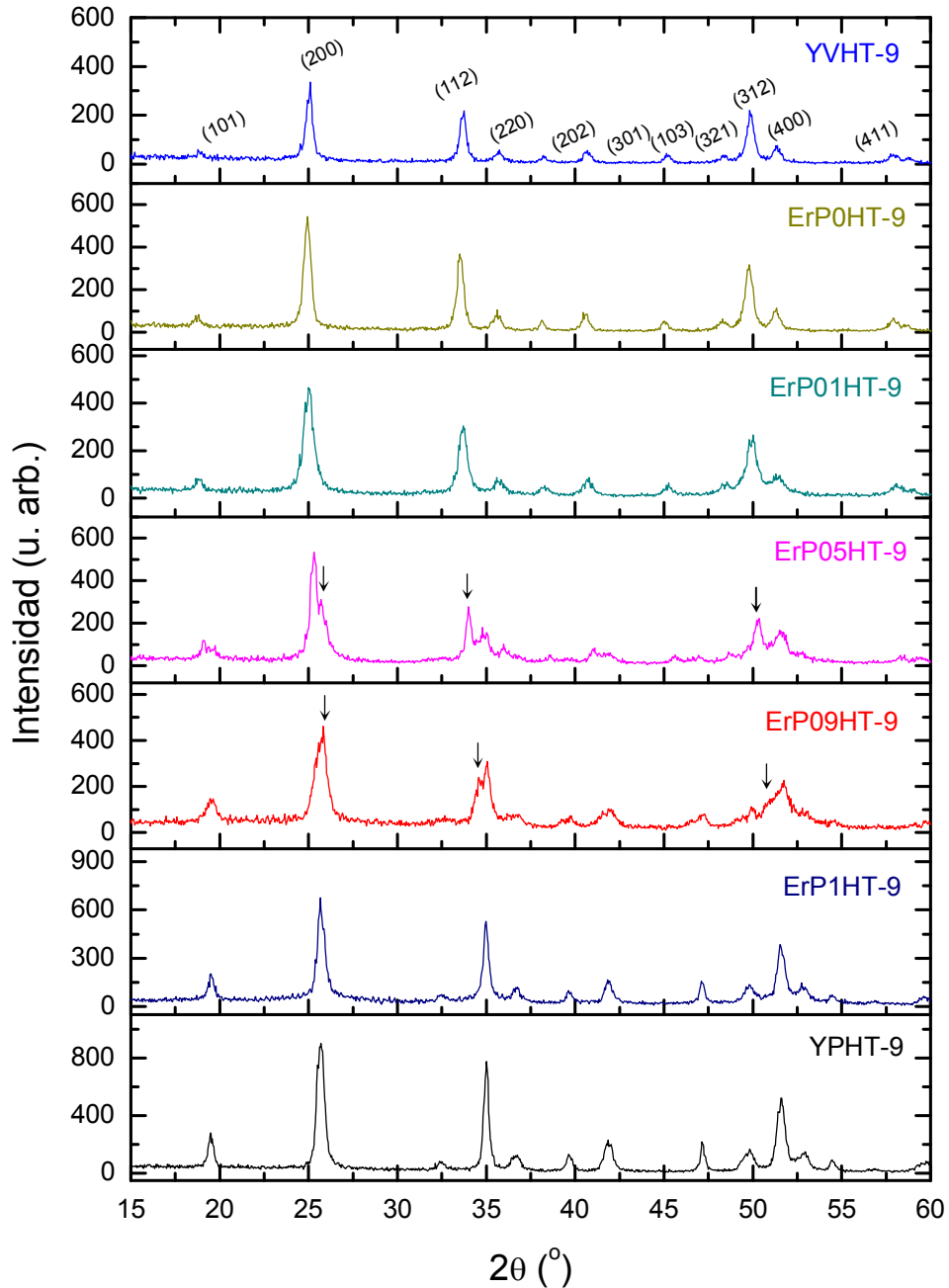


Figura 49. Patrones de DRX de muestras preparadas por síntesis hidrotermal.

En relación a los difractogramas de las muestras que se prepararon por síntesis hidrotermal (Figura 49), todos ellos muestran fases individuales, a excepción de los correspondientes a las muestras ErP05HT-9 y ErP09HT-9, donde se puede observar un desdoblamiento de los máximos de difracción que en la figura se señalizan con flechas. Dicho desdoblamiento es equivalente a los observados en los perfiles de DRX de las muestras ErP09SG-9 y ErPSG1-9. Resultados similares a los encontrados han sido descritos por Yuan y col. [66] y Zhu y col. [67] en muestras  $\text{Eu}^{3+}:\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$  con  $x = 0-1$ . Y, aunque la causa de este desdoblamiento no se encuentra descrita en la bibliografía, los resultados obtenidos parecen indicar la presencia de mezclas de fases de vanadato y fosfato en estas composiciones.

Si se atiende a la intensidad de los máximos de difracción observados en la Figuras 48 y 49, se observan reflexiones más intensas en los DRX de muestras sintetizadas por sol-gel (Figura 48). Resultados equivalentes se han descrito en fases de estequiometría  $\text{Er}^{3+}:\text{YVO}_4$  y  $\text{Er}^{3+}:\text{YV}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$  [47]. Con independencia del método de síntesis empleado, se continúan visualizando diferencias en la intensidad en los patrones de DRX, que pueden relacionarse con los distintos dopajes efectuados en la red  $\text{YVO}_4$ . Así, se aprecia que la intensidad de los máximos de difracción disminuye ligeramente con la sustitución de itrio por erbio y, por lo general, aumenta con la sustitución de vanadio por fósforo. Una excepción a este comportamiento lo constituyen los difractogramas de las muestras ErP05(SG/HT)-9 y ErP09(SG/HT)-9. Este resultado también se ha observado por Zhu y col. [67] y Bao y col. [68] en muestras de la misma composición pero dopadas con europio y disprosio, y por Jin y col. [69] en muestras sintetizadas en el sistema  $\text{Ln}^{3+}:\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$  con  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$ , que fueron obtenidas a partir de un proceso de síntesis hidrotermal asistido por microondas.

Si en la Figuras 48 y 49 se considera la posición de los máximos de difracción, se observa que la sustitución de vanadio por fósforo conduce a patrones de DRX cuyas reflexiones se encuentran desplazadas hacia valores más altos de  $2\theta$  ( $^\circ$ ). Estos resultados son acordes con el menor valor del radio iónico de Shannon del fósforo, en relación al de vanadio, en un entorno tetraédrico ( $V^{5+} = 0.355 \text{ \AA}$ ,  $P^{5+} = 0.170 \text{ \AA}$ ) [4].

Con el fin de aislar fases únicas en todo el margen de composición  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$  con  $0 \leq x \leq 1$ , se partió, de nuevo, de polvos precursores de las muestras ErP09SG-9, ErP1SG-9 y YPSG-9, que fueron tratados a  $950^\circ\text{C}$  durante 24 h. Con el mismo propósito, se llevó a cabo la síntesis vía hidrotermal de muestras ErP05HT-9 y ErP09HT-9, calentando los respectivos polvos precursores a  $130^\circ\text{C}$

durante 24 h. En las Figuras 50 y 51 se muestran los patrones de DRX correspondientes a las muestras aisladas después de llevar a cabo los citados tratamientos.

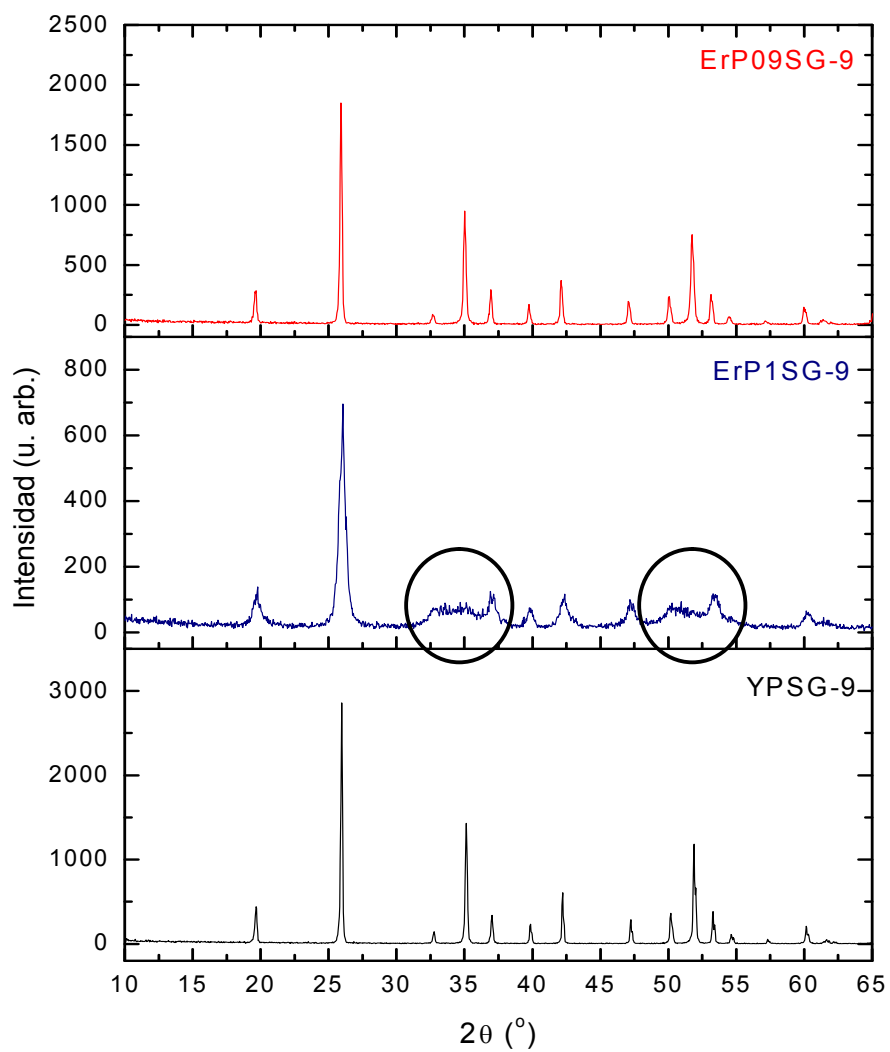


Figura 50. Patrones de DRX de muestras ErP09SG-9, ErP1SG-9 y YPSG-9 tratadas a 950 °C durante 24 horas.

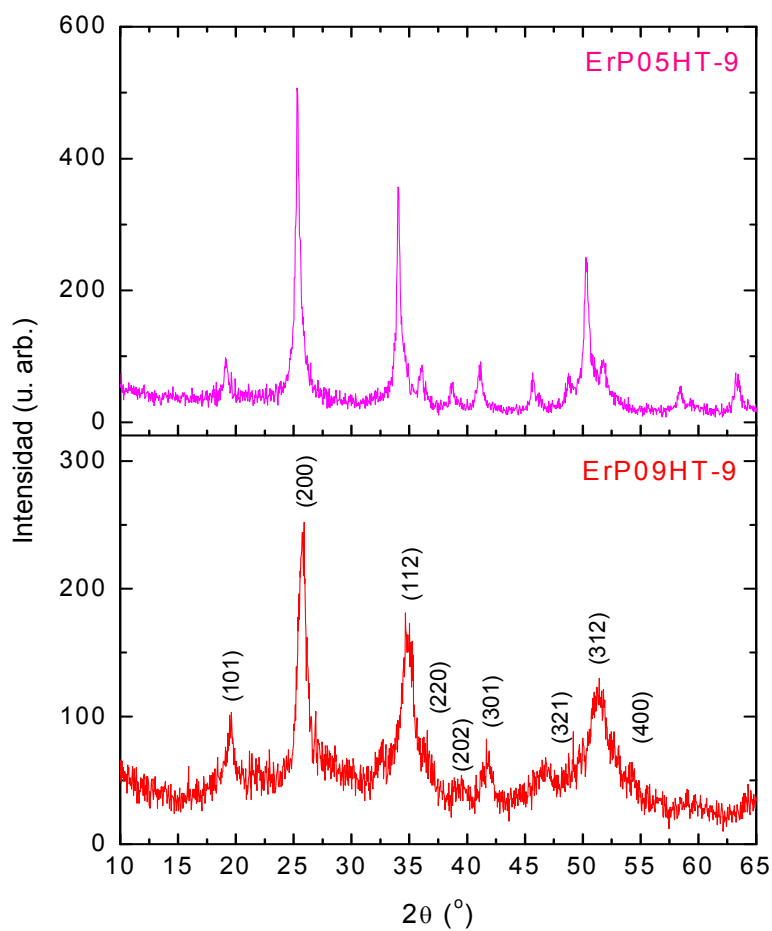


Figura 51. Patrones de DRX de muestras ErP05HT-9 y ErP09HT-9.

A la vista de los perfiles mostrados en la Figura 50, en las condiciones descritas, se lograron aislar como fases puras las muestras ErP09SG-9 y YPSG-9. Sin embargo, el difractograma de la muestra ErP1SG-9 no presenta máximos de difracción bien definidos (señalizados en la Figura 50 mediante círculos). También las muestras ErP05HT-9 y ErP09HT-9 se aislaron como fases puras (Figura 51), visualizándose máximos de difracción más intensos en la ErP05HT-9. Resultados análogos han sido descritos por Jin y col. [69] en muestras  $\text{Ln}^{3+}:\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$  con  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$ , obtenidas por síntesis hidrotermal asistida por microondas.

En la Tabla 18 se exponen los parámetros y volúmenes de celdilla determinados para las muestras de composición  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ , obtenidas como fases puras por sol-gel y por síntesis hidrotermal.

Tabla 18. Parámetros y volumen de red de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$ .

	<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
<b>YVSG-9</b>	7.187(2)	6.318(3)	326.3(4)
<b>ErP0SG-9</b>	7.164(6)	6.286(3)	322.6(2)
<b>ErP01SG-9</b>	7.122(4)	6.267(2)	317.8(8)
<b>ErP05SG-9</b>	7.118(6)	6.259(1)	317.1(2)
<b>ErP09SG-9</b>	---	---	---
<b>ErP1SG-9</b>	6.996(1)	6.223(3)	304.5(8)
<b>YPSG-9</b>	6.988(7)	6.213(2)	303.3(9)
<b>YVHT-9</b>	7.089(8)	6.247(2)	313.9(4)
<b>ErP0HT-9</b>	7.067(2)	6.218(1)	310.5(4)
<b>ErP01HT-9</b>	7.006(6)	6.166(3)	302.6(5)
<b>ErP05HT-9</b>	6.983(1)	6.152(5)	300.0(1)
<b>ErP09HT-9</b>	6.969(3)	6.148(2)	298.5(9)
<b>ErP1HT-9</b>	6.943(4)	6.129(7)	295.4(5)
<b>YPHT-9</b>	6.936(8)	6.123(6)	294.5(7)

Se observa (Tabla 18) que, con independencia del método de síntesis empleado, la sustitución de itrio por erbio y la de vanadio por fósforo provocan una ligera reducción de los parámetros de la red, en buen acuerdo con el valor de los radios iónicos de Shannon [4] ( $r(Y^{3+}) = 1.019 \text{ \AA}$  //  $r(Er^{3+}) = 1.004 \text{ \AA}$  y  $r(V^{5+}) = 0.355 \text{ \AA}$  //  $r(P^{5+}) = 0.170 \text{ \AA}$ ). De la misma manera, se aprecia una reducción del volumen de celdilla. En todos los casos, se mantiene constante la relación *c/a* e igual a 0.88.

El tamaño medio de partícula se determinó haciendo uso de la ecuación de Debye-Scherrer [5] y en las muestras obtenidas por sol-gel se encontró un valor comprendido entre 25 y 60 nm, mientras que, en las sintetizadas vía hidrotérmal, este tamaño es menor y el rango es, además, menos amplio (20-50 nm). No obstante, en ambos casos, el tamaño se incrementa con la sustitución de vanadio por fósforo.

Observando los perfiles de DRX de las Figuras 50 y 51, se aprecia cómo se reduce la anchura de los máximos de difracción con el contenido en fósforo. Si se atiende a los tamaños medios de partícula determinados a partir de la ecuación de Debye-Scherrer, se evidencia que la inserción de fósforo reflexiones menos anchas y más perfiladas, haciendo que se incremente el tamaño medio cristalino. Resultados similares a los encontrados se han descrito por Yuan y col. [66] y Jin y col. [69].

Los datos de DRX de las muestras ErP01SG-9 y ErP01HT-9 se refinaron por el método de Rietveld. La Figura 52 muestra el buen acuerdo existente entre los patrones de difracción observados, calculados y las diferencias entre ambos.

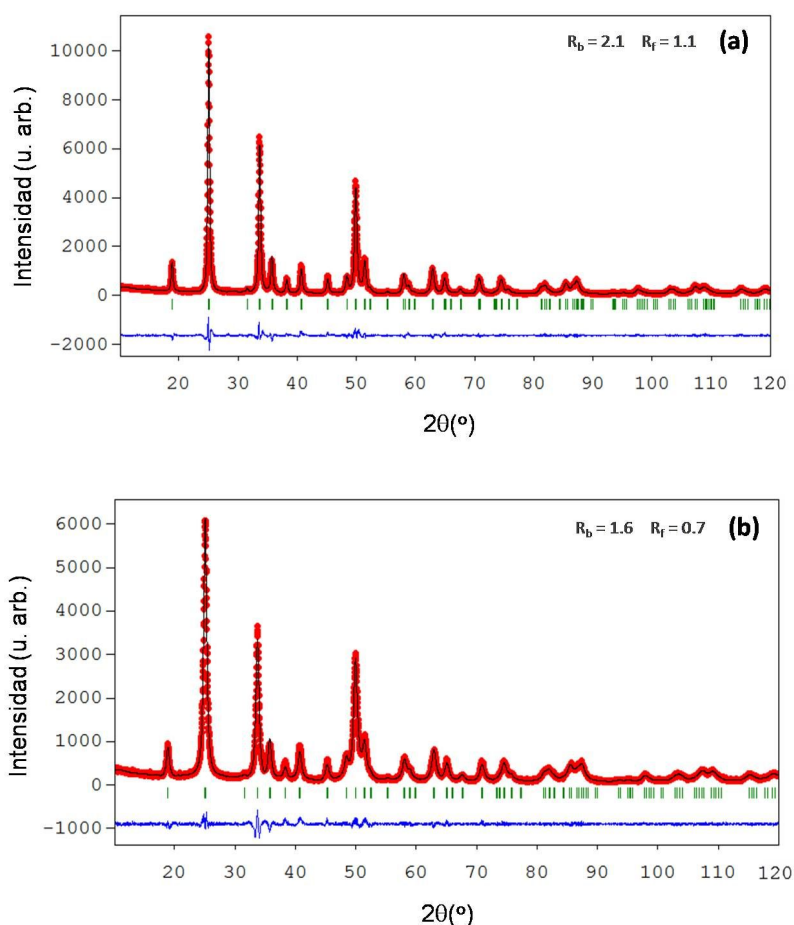


Figura 52. Perfiles de difracción observados (línea roja), calculados (línea negra) y su diferencia (línea azul) de muestras: (a) ErP01SG-9 y (b) ErP01HT-9

La Tabla 19 muestra las distancias de enlace (Y/Er)-O y (V/P)-O determinadas en los refinamientos Rietveld. Con respecto a las distancias obtenidas en las muestras ErP01SG-9 y en la ErP01HT-9, se encuentran distancias (V/P)-O y cuatro distancias (Y/Er)-O ligeramente más cortas, mientras que las otras cuatro distancias (Y/Er)-O son más largas. Resultados similares se han encontrado en muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  preparadas en las mismas condiciones, pero dopadas con cromo en lugar de fósforo [47]. Y también en este caso evidencian una posible distorsión de la red tipo zircón del  $YVO_4$ .

Tabla 19. Distancias de enlace determinadas en muestras ErP01SG-9 y ErP01HT-1.

	ErP01SG-9	ErP01HT-9
d [(Y/Eu)-O] (Å)	2.463(3) x 4	2.391(6) x 4
	2.303(3) x 4	2.349(6) x 4
d [(V/P)-O] (Å)	1.679(3) x 4	1.662(2) x 4

– **Microscopía electrónica de transmisión.**

En las Figuras 53 a 55 se presentan las micrografías de TEM de muestras de composición  $YVO_4$ ,  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  y  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}P_{0.1}O_4$  que fueron sintetizadas por sol-gel y por síntesis hidrotermal. Se incluyen los correspondientes microanálisis EDS, que muestran el buen acuerdo del contenido de los elementos químicos con las composiciones consideradas.

En las imágenes de las muestras sintetizadas por el método sol-gel se observan partículas prácticamente esféricas, en buen acuerdo con las condiciones de síntesis utilizadas [1, 38, 47]. Una forma más alargada, como resultado de la adición de amoníaco al medio de reacción [47, 51, 52], se aprecia en las imágenes de la Figura 55. Este alargamiento es más notable para la muestra ErP01HT-9, donde se visualizan partículas en forma de huso. Estas morfologías son similares a las que se han encontrado en muestras preparadas en el sistema  $Er^{3+}:YVO_4$ , pero dopadas con cromo en lugar de fósforo [47].

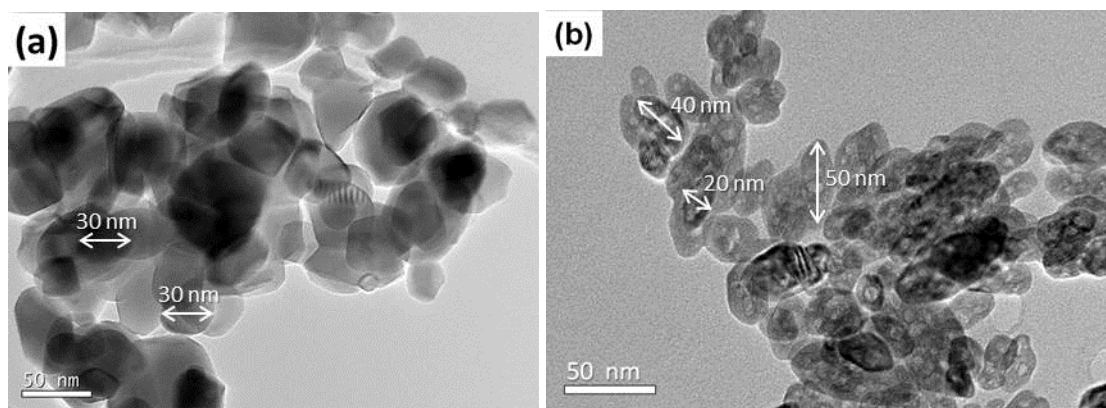


Figura 53. Micrografías TEM de muestras: (a) YVSG-9 y (b) YVHT-9.

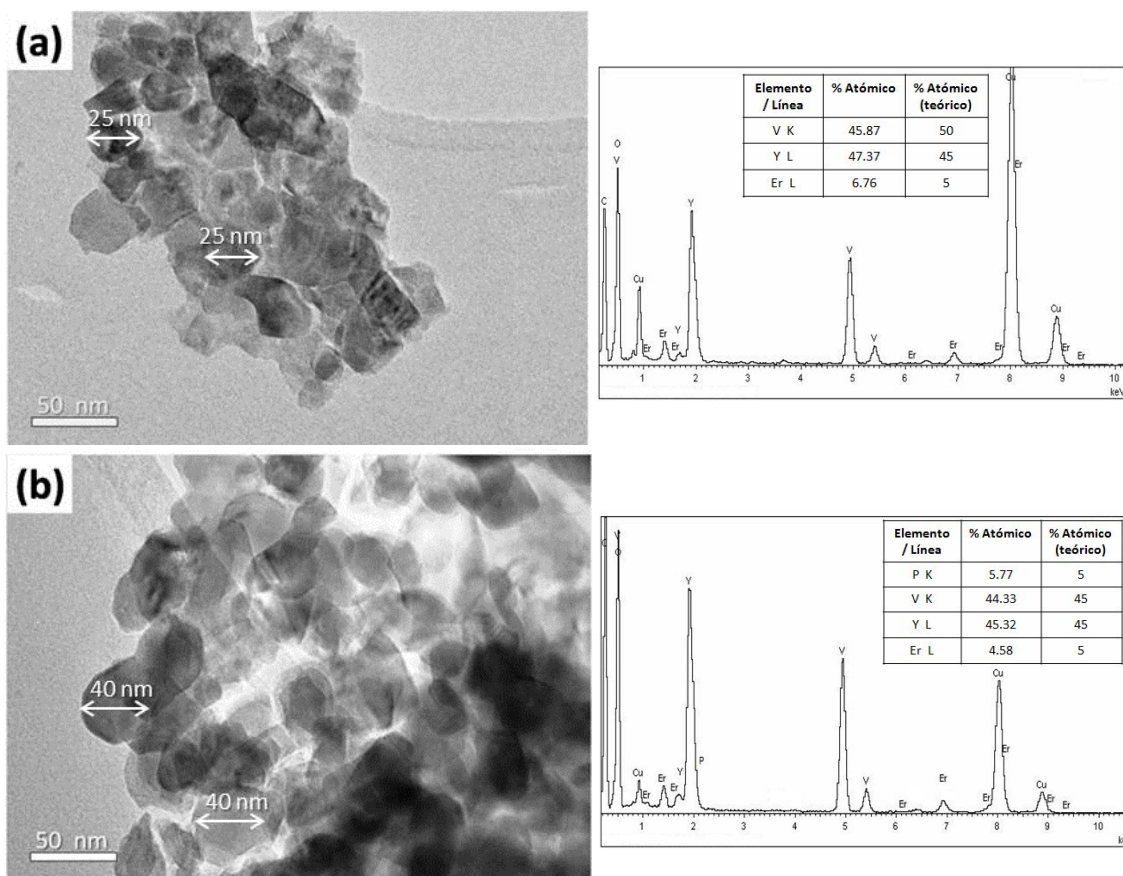


Figura 54. Micrografías TEM y microanálisis EDS de muestras: (a) ErP0SG-2 y (b) ErP01SG-9.

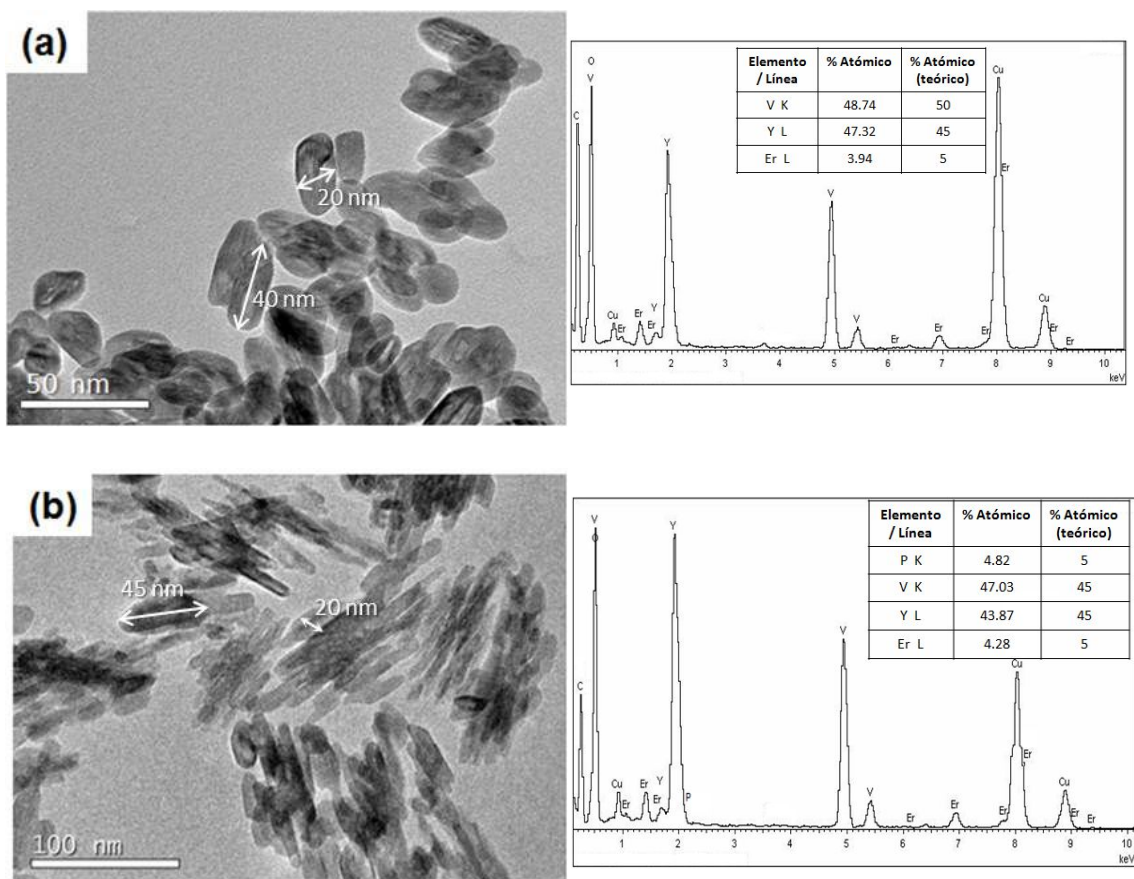


Figura 55. Micrografías TEM y microanálisis EDS de muestras:

(a) ErP0HT-0 y (b) ErP01HT-9.

Después de medir más de 100 partículas en las imágenes, el tamaño medio de partícula determinado fue de 30 nm (muestra YVSG-9), 25 nm (muestra YP0SG-9) y 40 nm (muestra ErP01SG-9). A diferencia, en todas las preparadas por síntesis hidrotérmal se encontró una anchura media semejante, de 20 nm, pero su longitud media fue diferente, de 42 nm (en la muestra YVHT-9), 38 nm (en la YP0HT-9) y 45 nm (en la ErP01HT-9).

Los resultados de TEM hasta aquí analizados muestran que, con independencia del método de preparación empleado, el tamaño medio de partícula se reduce cuando el itrio se sustituye por erbio, mientras que este tamaño se incrementa en el dopaje de vanadio por fósforo, en buen acuerdo con los resultados que proporcionan los datos de DRX.

En la Figura 56 se presenta la micrografía de la muestra ErP09SG-9, que se obtuvo como fase pura por tratamiento a temperatura más elevada, 950 °C. Se visualizan partículas esféricas de un tamaño medio 55 nm.

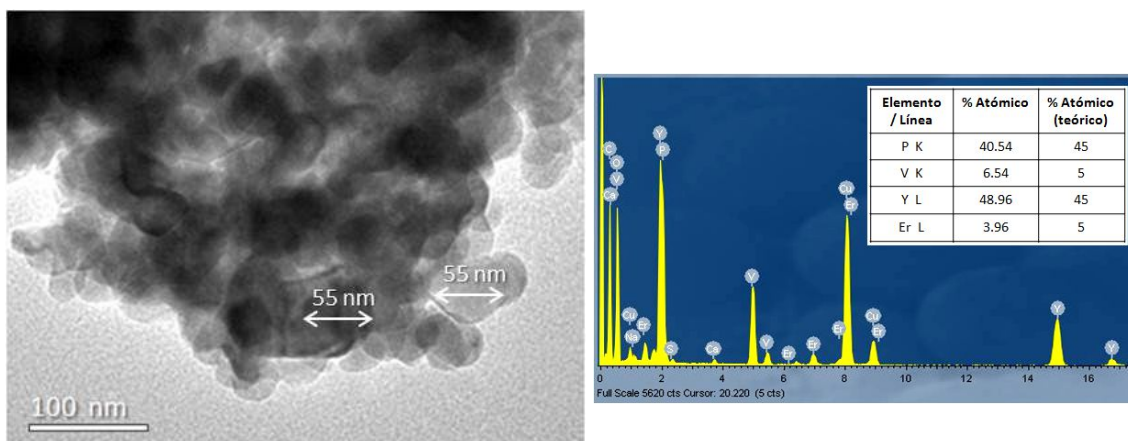


Figura 56. Micrografía TEM de la muestra ErP09SG-9.

Se confirma así que, en todo el rango de composición, las fases de estequiometría  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  se han sintetizado, como fases únicas, con tamaño de partícula en la escala nanométrica. Y, además, con la imagen de la Figura 56, se pone de manifiesto que, al incrementar la temperatura con el fin de obtener la fase pura, el tamaño medio de partícula también crece.

#### – Espectroscopía Raman.

En las Figuras 57 y 58 se exponen los espectros Raman de todas las muestras de composición  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  que fueron obtenidas como fases únicas y en la Tabla 20 y 21 se indican las bandas observadas en los espectros Raman junto con sus correspondientes asignaciones.

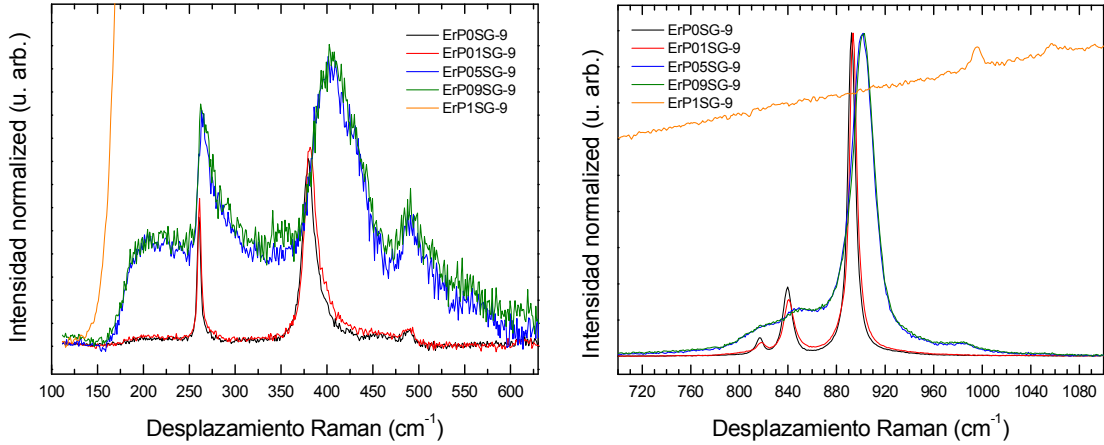


Figura 57. Espectros Raman normalizados de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  preparadas por SG.

Tabla 20. Bandas presentes en espectros Raman de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  preparadas por SG.

Asignación	ErP0SG-9	ErP01SG-9	ErP05SG-9	ErP09SG-9	ErP1SG-9
$\nu_2 (VO_4) / B_{2g}$	260	261	264	264	----
$T (VO_4) / B_{1g}$	269*	270*	279*	282*	----
$\nu_2 (VO_4) / A_{1g}$	379	382	401	402	----
$\nu_4 (VO_4) / E_g$	392*	397*	399*	400*	----
$\nu_4 (VO_4) / B_{1g}$	490 <sup>w</sup>	490 <sup>w</sup>	491 <sup>w</sup>	491 <sup>w</sup>	----
$\nu_3 (VO_4) / B_{1g}$	816	818	820*	821*	----
$\nu_3 (VO_4) / E_g$	840	841	848*	850*	----
$\nu_1 (VO_4) / A_{1g}$	892	893	902	903	----
$\nu_1 (PO_4) / A_{1g}$	----	----	981	985	996
$\nu_3 (PO_4) / B_{1g}$	----	----	----	----	1057

\* indica que la posición de la banda se ha determinado a través de la deconvolución del espectro correspondiente a una suma de perfiles lorentzianos.

<sup>w</sup> denota bandas Raman de baja intensidad.

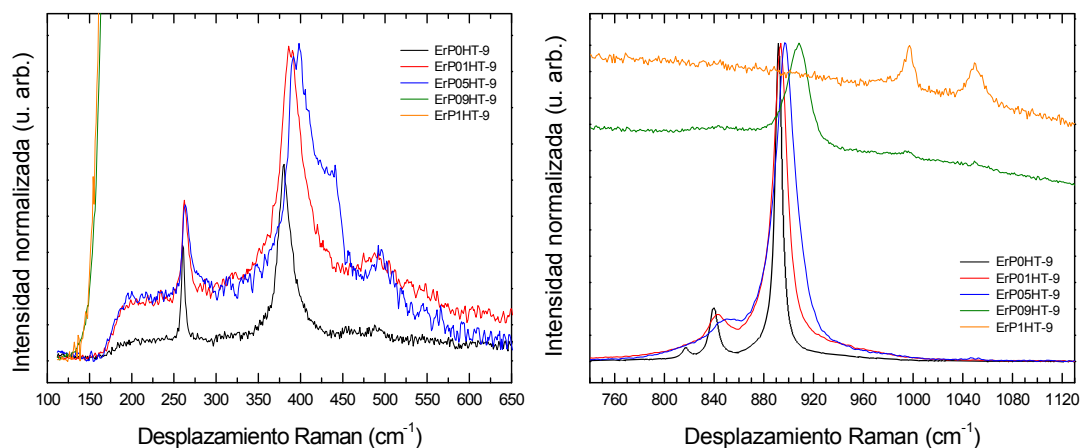


Figura 58. Espectros Raman normalizados de las muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  preparadas por HT.

Tabla 21. Bandas presentes en espectros Raman de muestras  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  preparadas por HT.

Asignación	ErP0HT-9	ErP01HT-9	ErP05HT-9	ErP09HT-9	ErP1HT-9
$\nu_2 (VO_4) / B_{2g}$	260	261	264	----	----
T ( $VO_4$ ) / $B_{1g}$	265*	270*	280*	----	----
$\nu_2 (VO_4) / A_{1g}$	379	388	397	----	----
$\nu_4 (VO_4) / E_g$	387*	402*	425*	----	----
$\nu_4 (VO_4) / B_{1g}$	488 <sup>w</sup>	490	498	----	----
$\nu_3 (VO_4) / B_{1g}$	817	818*	820*	----	----
$\nu_3 (VO_4) / E_g$	840	843	846*	847*	----
$\nu_1 (VO_4) / A_{1g}$	891	894	897	908	----
$\nu_1 (PO_4) / A_{1g}$	----	----	974*	996	997
$\nu_3 (PO_4) / B_{1g}$	----	----	1046 <sup>w</sup>	1049	1049

\* indica que la posición de la banda se ha determinado a través de la deconvolución del espectro correspondiente a una suma de perfiles lorentzianos.

<sup>w</sup> denota bandas Raman de baja intensidad.

Cuando el vanadio se sustituye por fósforo en la matriz  $YVO_4$ , se observa un claro desplazamiento de las posiciones de las bandas Raman hacia frecuencias más altas (Figuras 57 y 58 y Tablas 20 y 21). Dicho desplazamiento se puede atribuir a la contracción que se produce en la red al pasar de  $YVO_4$  a  $YPO_4$ , ya que de acuerdo con los radios iónicos de Shannon del  $V^{5+}$  y del  $P^{5+}$  en un entorno de coordinación tetraédrico ( $V^{5+}$  (0.35 Å) y  $P^{5+}$  (0.17 Å)), la sustitución de vanadio por fosforo provoca la reducción de las distancias de enlace (V/P)-O, tal y como se ha determinado a partir de los refinamientos Rietveld (Tabla 19) y este hecho origina que en los espectros Raman, las bandas se localicen a mayores frecuencias. Desplazamientos similares se han observado y descrito en estudios Raman de monocristales de fórmula  $TbV_{1-x}P_xO_4$  [70] y en muestras  $YV_{1-x}P_xO_4$  dopadas con Eu [30], así como en investigaciones llevadas a cabo en nanopartículas sintetizadas en el sistema  $Eu^{3+}:YV_{1-x}P_xO_4$  [66]. Errandonea y col. [25] también encontraron una tendencia similar en estudios de fases  $YXO_4$  con  $X = As, Cr, V, P$ . Los resultados aquí obtenidos también se encuentran en buen acuerdo, con los descritos en muestra sintetizadas por sol-gel y síntesis hidrotermal dentro de los sistemas  $Eu^{3+}:YVO_4$  [1] y  $Er^{3+}:YVO_4$  [47].

En las Figuras 57 y 58 también se visualiza un ensanchamiento significativo de las bandas observadas en los espectros Raman de las muestras con  $x \geq 0.5$ . Este ensanchamiento es igualmente atribuible a una ligera distorsión de la red, provocada por vibraciones no equivalentes de los grupos  $VO_4^{3-}$ , que, en este caso, puede justificarse considerando la sustitución de vanadio por fósforo. De hecho, a priori, la simetría local podría diferir ligeramente de la simetría tetragonal media, debido a una distribución aleatoria del vanadio y el fósforo en las posiciones cristalográficas de simetría  $D_{2d}$  [70]. En los espectros Raman de las muestras con un alto contenido en fósforo, las bandas centradas en el entorno de los  $380\text{ cm}^{-1}$  que son sensibles particularmente a la estequiometría y al desorden [27], presentan un ensanchamiento claramente perceptible. Conviene señalar, no obstante, que para la detección de los modos internos activos en Raman, el valor de  $x$ , correspondiente al contenido en fósforo, no puede ser demasiado grande, debido a que algunos picos involucran a diferentes átomos (fósforo o vanadio) que comparten el mismo sitio de la red [70]. Por este motivo, para resolver este problema se realizó una deconvolución de los espectros registrados, con el fin de averiguar las posiciones de los picos reales que se encuentran asociados a los modos vibracionales que resultan activos en Raman (ver Tablas 20 y 21).

**– Espectroscopía de fotoluminiscencia.**

En las Figuras 59 y 60 se exponen los espectros de PL de las muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$ . Se incluye el diagrama de coordenadas de color. Las líneas de emisión observadas se corresponden con las correspondientes a transiciones ópticas del ion  $Er^{3+}$  localizado en una posición cristalográfica de simetría  $D_{2d}$  [35, 47, 56, 57]. Se observa que la emisión verde característica del  $Er^{3+}$  presenta el máximo de emisión en el rango de longitudes de onda comprendido entre 510 y 550 nm.

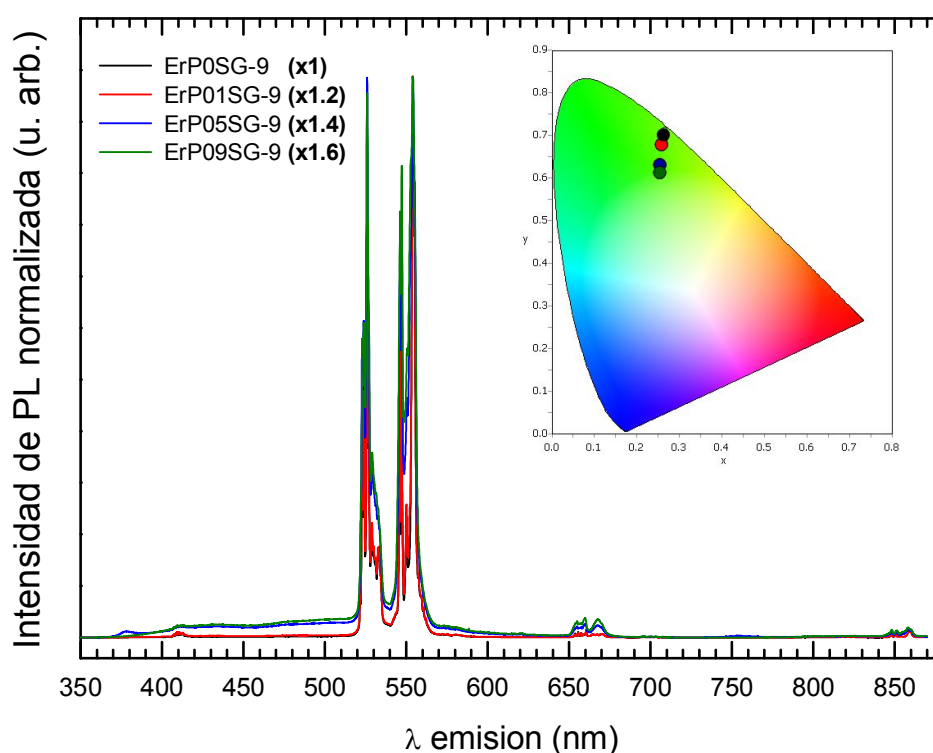


Figura 59. Espectros PL de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  preparadas por SG.

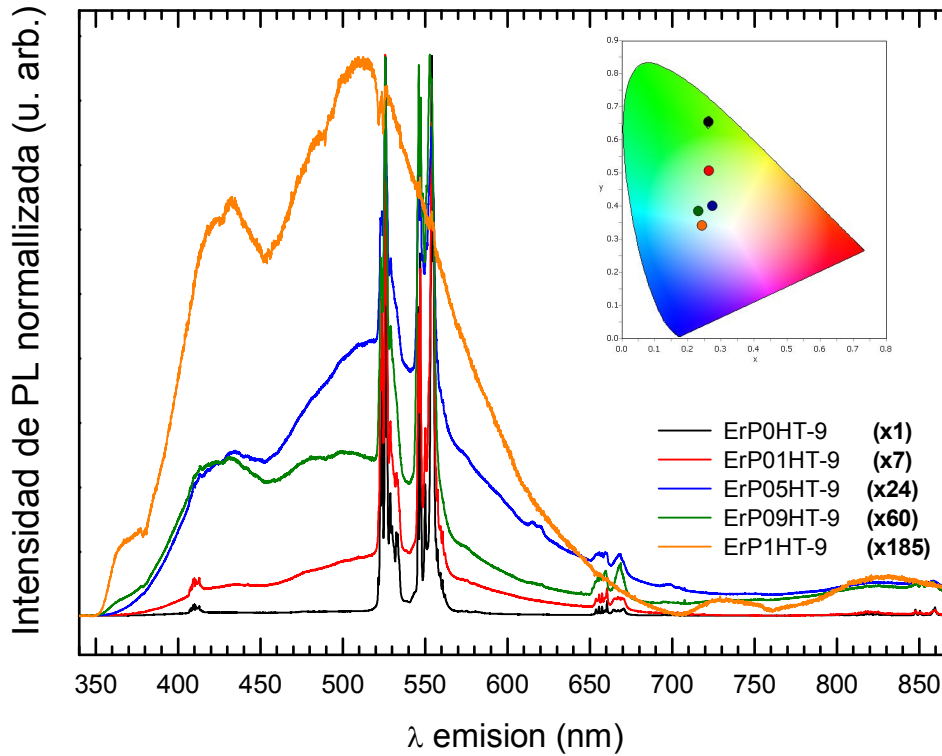


Figura 60. Espectros PL de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  preparadas por HT.

En las muestras obtenidas vía síntesis hidrotérmica (Figura 60), su emisión se extiende a la zona amarilla del espectro electromagnético. Esta emisión se observa principalmente en las muestras de composición  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  con  $0.5 \leq x \leq 1$ ; sin embargo, no existen trabajos previos, realizados en muestras con composiciones similares, donde se hayan estudiado las emisiones producidas dentro de ese rango espectral. Este hecho parece sugerir que el origen de tales emisiones de PL podría estar relacionado con elementos estructurales comunes existentes en las matrices  $YVO_4$  y  $YPO_4$ . De hecho, la luminiscencia mencionada es muy similar a la que se describe en muestras de polvos, cerámica y películas de  $Y_2O_3$  [71, 72], siendo atribuida a vacantes de oxígeno de parejas dador-aceptor  $Y^{3+}-O^{2-}$ . Se considera, por tanto, que ese podría ser también el origen de la emisión observada en los espectros de PL de la Figura 60.

Con independencia del método de preparación de las muestras, en los espectros de PL de las Figuras 50 y 60 pueden observarse líneas de emisión en posiciones similares. Pero al comparar las intensidades de emisión relativa, se observa una mayor intensidad en las muestras sintetizadas por sol-gel. Estos resultados son

conformes con las reflexiones más intensas encontradas en los perfiles de DRX (Figuras 48 y 49) y evidencian que las muestras más cristalinas son las que producen una mayor intensidad relativa de la emisión luminiscente. Tal correlación entre una mayor intensidad de la luminiscencia y una buena calidad de la estructura cristalina también se ha descrito en vanadatos dopados con tierras raras [47], fluoruros [59] y óxidos complejos [60].

Pasando a considerar en los espectros de PL la emisión de los grupos  $\text{VO}_4$ , esta emisión se observa a unos 430 nm, únicamente en los espectros de muestras preparadas por síntesis hidrotermal (Figura 60). En el caso de las muestras ErP1SG-9 y ErP1HT-9, cuya composición es  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{PO}_4$ , la emisión observada en ese entorno es debida probablemente a los grupos  $\text{PO}_4$ , cuya emisión se encuentra centrada a longitudes de onda cercanas a las de los grupos  $\text{VO}_4$  [30, 73]. Como es de esperar, la transferencia de energía eficaz desde los grupos  $\text{VO}_4^{3-}$  a los iones  $\text{Er}^{3+}$ , puede verse influenciada por el ángulo formado entre el átomo central que permite la absorción (los iones  $\text{Er}^{3+}$ ) y los iones  $\text{O}^{2-}$ . Además, si se considera la electronegatividad del oxígeno (3.5), del vanadio (1.6) y del fósforo (2.1), la diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el vanadio es 1.9, mientras que entre el oxígeno y el fósforo es 1.4, por lo que en las muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ , el enlace V-O en los tetraedros  $\text{VO}_4$  será algo más iónico, en relación al que existe en los tetraedros  $\text{PO}_4$ . Estos cambios estructurales causados por la sustitución de vanadio por fósforo, son los responsables de la reducción de la transferencia de energía desde los grupos de vanadato a los iones  $\text{Er}^{3+}$ , que se hace visible en la intensidad de emisión luminiscente.

En las Figuras 61 y 62 se muestran con más detalle las principales transiciones observadas en los espectros de PL de las Figuras 59 y 60.

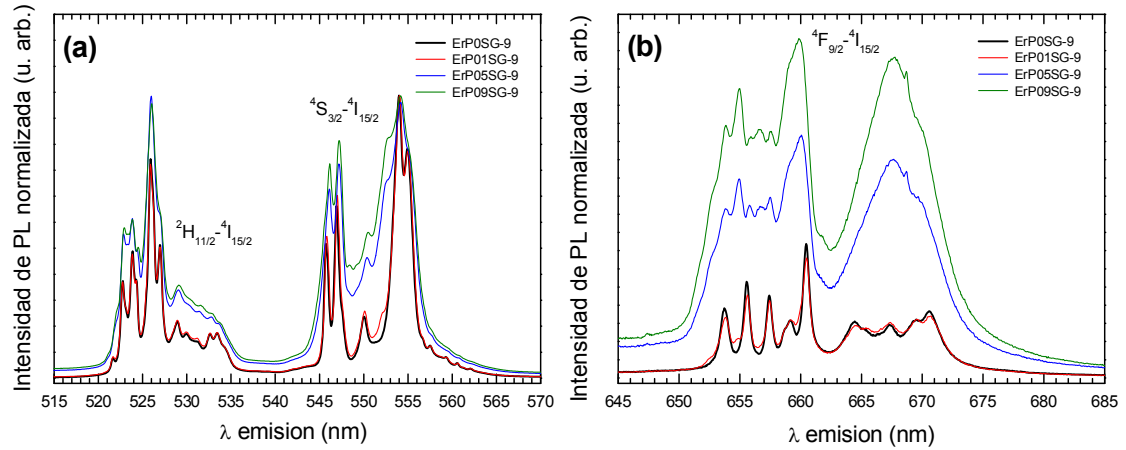


Figura 61. Espectros PL ampliados de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  preparadas por SG.

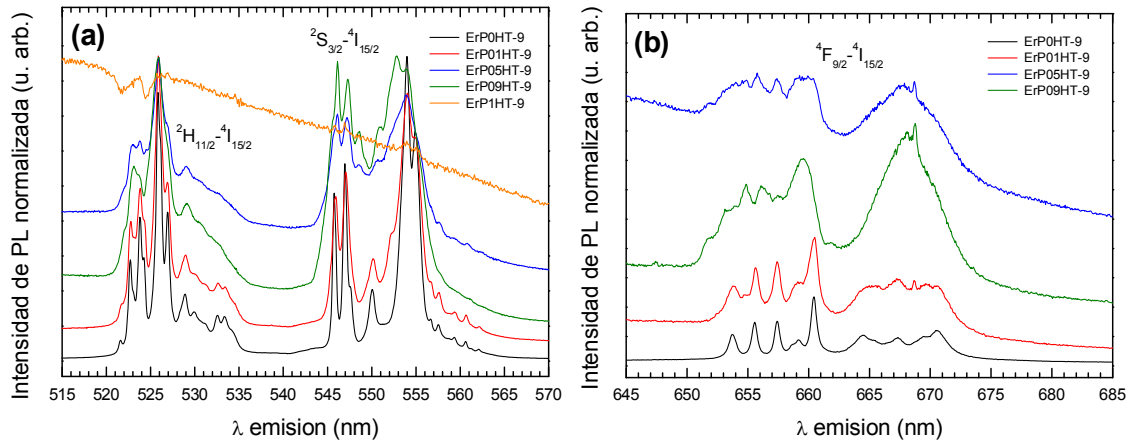


Figura 62. Espectros PL ampliados de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$  preparadas por HT.

Al observar los espectros de PL de muestras con diferente contenido en fósforo (Figuras 61 y 62), se aprecian pequeñas variaciones (inferiores a 0.3 nm) en las posiciones de las líneas de emisión. Y con independencia del método de síntesis empleado en su preparación, al incrementarse el contenido en fósforo en la fórmula  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{1-x}P_xO_4$ , se hace visible un claro ensanchamiento de las bandas de luminiscencia relacionadas con la emisión del  $Er^{3+}$ , junto con una notable reducción de la intensidad global de emisión. Esta reducción de la intensidad de emisión es menor en los espectros de muestras obtenidas por método sol-gel, mientras que disminuye en más de dos órdenes de magnitud en los espectros de muestras obtenidas vía hidrotérmal.

Finalmente, se ha de indicar que, también con el incremento del contenido en fósforo, se puede apreciar un cambio claro en la distribución espectral PL para los dos conjuntos de muestras (Figuras 61 y 62). Este cambio consiste en la aparición, a valores altos de  $x$ , de un amplio fondo que para  $x \geq 0.5$ , origina un par de bandas anchas centradas a 430 nm y (510 - 550) nm. De hecho, en los espectros de muestras ErP1SG-9 y ErP1HT-9 no resulta apreciable la emisión luminiscente relacionada con las transiciones intraónicas del  $\text{Er}^{3+}$ . La intensidad relativa de estas bandas es mayor en los espectros de PL de muestras obtenidas vía hidrotermal. Es conocido que, en materiales ópticos dopados con tierra activada, las emisiones luminiscentes se encuentran estrechamente relacionadas con el entorno local que rodea a los iones activadores presentes en la red huésped. La disminución de la intensidad de emisión observada en los espectros de PL de muestras ErP1SG-9 y ErP1HT-9, pone de manifiesto que la incorporación de fósforo dificulta la transferencia de energía eficaz de los grupos vanadato a los iones  $\text{Er}^{3+}$ , fenómeno que también se ha observado en polvos policristalinos con tamaño micrométrico [74] y películas de composición  $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$  dopadas con  $\text{Eu}^{3+}$  [34].

#### 5.4. Referencias.

- [1] L. Alcaraz, J. Isasi, M. Fernández, C. Díaz-Guerra, "Effect of synthesis conditions on the structural characteristics and luminescence properties of  $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanopowders", *Mater. Chem. Phys.* **145** (2014) 18-26.
- [2] The Rietveld Method, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [3] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR, [plotr@llb.saclay.cea.fr](mailto:plotr@llb.saclay.cea.fr), <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>.
- [4] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751-767.
- [5] M. I. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 443-446.
- [6] W. Zhang, H. Tang, B. Peng, W. Zhang, "Influence of citric acid on the morphology and magnetic properties of barium ferrite thin films", *Appl. Surf. Sci.* **257** (2010) 176-179.
- [7] S. Yang, W. Que, J. Chen, W. G. Liu, "Nd:YAG nano-crystalline powders derived by combining co-precipitation method with citric acid treatment", *Ceram. Int.* **38** (2012) 3185-3189.
- [8] S. Singhal, T. Namgyal, J. Singh, K. Chandra, S. Bansal, "A comparative study on the magnetic properties of  $MFe_{12}O_{19}$  and  $MaFe_{11}O_{19}$  ( $M = Sr, Ba$  and  $Pb$ ) hexaferrites with different morphologies", *Ceram. Int.* **37** (2011) 1833-1837.
- [9] Y. Liang, J. Ouyang, H. Wang, W. Wang, P. Chui, K. Sun, "Synthesis and characterization of core-shell structured  $SiO_2@YVO_4:Yb^{3+},Er^{3+}$  microspheres", *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 3689-3694.
- [10] R. S. Ningthoujama, L. Robindro Singh, V. Sudarsan, S. Dorendrajit Singh, "Energy transfer process and optimum emission studies in luminescence of core-shell nanoparticles:  $YVO_4:Eu-YVO_4$  and surface state analysis", *J. Alloy. Compd.* **484** (2009) 782-789.
- [11] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H.J. Zhang, Y. C. Han, "Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline  $YVO_4:A$  ( $A = Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}$ ) Phosphor Films via Sol-Gel Soft Lithography", *Chem. Mater.* **14** (2002) 2224-2231.

- [12] R. L. Frost , K. L. Erickson , M. L. Weier , O. Carmody, “Raman and infrared spectroscopy of selected vanadates”, *Spectrochim. Acta A* **61** (2005) 829-834.
- [13] B. K. Grandhe, V. R. Bandi, K. Jang, S. Ramaprabhu, S. S. Yi, J.H. Jeong, “Enhanced red emission from  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors prepared by simple co-precipitation method”, *Electron. Mater. Lett.* **7** (2011) 161-165.
- [14] B. K. Grandhe, V. R. Bandi, K. Jang, S. Ramaprabhu, H. Lee, D. Shin, S. Yi, J. Jeong, “Multi wall carbon nanotubes assisted synthesis of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocomposites for display device applications”, *Compos. Part B-Eng.* **43** (2012) 1192-1195.
- [15] Y. Aoki, H. Habazaki, H. Konno, “Interconversion between rare-earth metal (III) chromates(V) and low-crystalline phases by reduction with methanol and oxidation in air”, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2419-2418.
- [16] X. Wu, Y. Tao, L. Dong, J. Zhu, Z. Hu, “Preparation of single-crystalline  $\text{NdVO}_4$  nanorods, and their emissions in the ultraviolet and blue under ultraviolet excitation”, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 11544-11547.
- [17] A. A. Ansari, J. P. Labis, “Preparation and photoluminescence properties of hydrothermally synthesized  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanofibers”, *Mater. Lett.* **88** (2012) 152-195.
- [18] X. An, Y. Wang, J. Deng, J. Chen, R. Yu, X. Xing, “One step molten salt synthesis of  $\text{YVO}_4$  nanoparticles and their photocatalytic properties under UV-Vis light”, *Inor. Chem. Commun.* **44** (2014) 79-82.
- [19] M. F. Hazenkamp, A. C. Stückl, E. Cavalli, H. U. Güdel, “Optical Spectroscopy and Density Functional Calculations of Chromium(V)-Doped  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YPO}_4$ : influence of the Second Coordination Sphere”, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 251-254.
- [20] I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, R. Bhatt, A. Saxena, A. K. Karnal, P. K. Gupta, “Growth of  $\text{Nd:Cr:YVO}_4$  single crystals by the optical floating zone technique under different oxygen partial pressures to control the oxidation state of chromium”, *Cryst. Growth Des.* **13** (2003) 3878-3883.
- [21] S. A. Zolotovkaya, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova, M. I. Kupchenko, “Absorption saturation properties and laser Q-switch performance of  $\text{Cr}^{5+}$ -doped  $\text{YVO}_4$  crystal”, *Appl. Phys. B-Lasers O.* **86** (2007) 667-671.

- [22] S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast, “ Lattice vibrations of yttrium vanadate”, *Phys. Rev.* **168** (1968) 964-969.
- [23] F. J. Manjón, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, A. H. Romero, D. Errandonea, K. Syassen, “ Lattice dynamics of YVO<sub>4</sub> at high pressures”, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 075202.
- [24] Yu. K. Voronko, A. A. Sobol, V. E. Shukshin, A. I. Zagumenny, Y. D. Zavartsev, S. A. Kutovo, “Raman spectroscopic study of structural disordering in YVO<sub>4</sub>, GdVO<sub>4</sub> and CaWO<sub>4</sub>”, *Crystals Phys. Solid State* **51** (2009) 1886-1893.
- [25] D. Errandonea, R. Kumar, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, M. G. Rabie, R. Sáez Puche, “Experimental and theoretical study of structural properties and phase transitions in YAsO<sub>4</sub> and YCrO<sub>4</sub>”, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 134109.
- [26] Y. W. Long, L. X. Yang, Y. Yu, F.Y. Li, R. C. Yu, S. Ding, Y. L. Liu, C. Q. Jin, “High-pressure Raman scattering and structural phase transition in YCrO<sub>4</sub>”, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 054110.
- [27] S. Erdei, B. Jin, F. W. Ainger, A. S. Bhalla, B. Keszei, J. Vandlik, A. Süveges, “Micro-probe raman spectroscopy for detection of inhomogeneities in YVO<sub>4</sub> single crystals”, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 2834-2838.
- [28] U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselman, K. Betzler, M. Wöhlecke, “Determination of the Li/Nb ratio in lithium niobate by means of birefringence and Raman measurements”, *Appl. Phys. A* **56** (1993) 311-315.
- [29] K. Riwozki, M. Haase, “Colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu and YP<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>:Eu Nanoparticles: Luminescence and Energy Transfer Processes”, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 12709-12713.
- [30] G. Pan, H. Song, Q. Dai, R. Qin, X. Bai, B. Dong, L. Fan, F. Wang, “Microstructure and optical properties of Eu<sup>3+</sup> activated YV<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>4</sub> phosphors”, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 084910.
- [31] S. Erdei, L. Kovács, A. Peto, J. Vandlik, P. D. Townsend, F. W. Ainger, “Low temperature three-dimensional thermoluminescence spectra of undoped YVO<sub>4</sub> single crystal grown by different techniques”, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 2567-2571.

- [32] K. Riwotzki, M. Haase, "Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles:  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  (Ln = Eu, Sm, Dy)", *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 10129-10135.
- [33] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, "Polarized Spectra and Crystal-Field Parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{YVO}_4$ ", *Phys. Rev.* **155** (1957) 178-187.
- [34] M. Yu, J. Lin, S. B. Huang, "Effects of  $x$  and  $\text{R}^{3+}$  on the luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in nanocrystalline  $\text{YV}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{RVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  thin-film phosphors", *Appl. Phys. A* **80** (2005) 353-360.
- [35] C. A. Morrison, R. P. Leavitt, *Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals. In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, North Holland Publishing, 1982.
- [36] B. M. Walsh, *Judd-Ofelt theory: principles and practices*, Ed. Springer, 2006.
- [37] H. S. Roh, Y. Ch. Kang, Ch. H. Lee, H. D. Park, S. B. Park, "Morphological Control of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  Phosphor Particles by Adding Citric Acid in Spray Pyrolysis Process", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 3429-3433.
- [38] L. Alcaraz, J. Isasi, A. C. Caballero, J. G. Izquierdo, L. Bañares, "Nanopowders  $\text{Y}_{1-y}\text{Nd}_y\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  with  $y = 0$  and  $1$ ;  $x = 0, 0.1, 0.2$  and  $0.5$  synthesized by a sol-gel process. Relationship between morphological characteristics and optical properties", *J. Lumin.* **161** (2015) 110-116.
- [39] O. Guillot-Noël, B. Viana, B. Bellamy, D. Gourier, G. B. Zogo-MBoulou, S. Jandl, "Spectroscopic evidence of inhomogeneous distribution of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{YPO}_4$  and  $\text{YAsO}_4$  crystals", *Opt. Mater.* **13** (2000) 427-437.
- [40] H. Yu, H. Zhang, Z. Wang, J. Wang, Y. Yu, W. Gao, X. Tao, M. Jiang, "Growth and passively self-Q-switched laser output of new  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}:\text{GdVO}_4$  crystal", *Opt. Express* **16** (2008) 3320-3325.
- [41] V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J.P. Boilot, P. Aschehoug, B. Viana, "Luminescence properties of  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  (Ln=Nd, Yb, and Yb-Er) nanoparticles", *Surf. Sci.* **532-535** (2003) 444-449.
- [42] H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, C. Wang, Y.T. Chow, M. Lu, "Growth, spectra and influence of annealing effect on laser properties of  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$  crystal", *Opt. Mater.* **14** (2000) 25-30.

- [43] J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, "NIR fluorescence and visible upconversion studies of Nd<sup>3+</sup> ions in calcium fluoroborate glasses", *Chem. Phys. Lett.* **484** (2010) 207-213.
- [44] V. Lupei, N. Pavel, T. Taira, "Highly efficient laser emission in concentrated Nd:YVO<sub>4</sub> components under direct pumping into the emitting level", *Opt. Commun.* **201** (2002) 431-435.
- [45] J. W. Shur, V. V. Kochurikhin, A. E. Borisova, M. A. Ivanov, D. H. Yoon, "Photoluminescence properties of Nd:YVO<sub>4</sub> single crystals by multi-die EFG method", *Opt. Mater.* **26** (2004) 347-350.
- [46] X.D. Tang, Z.T. Ding, Z.M. Zhang, "Photoluminescence study of Nd:YVO<sub>4</sub> under high pressure", *J. Lumin.* **66** (2007) 122-123.
- [47] L. Alcaraz, J. Isasi, C. Diaz-Guerra, "Effects of preparation method and pH variation on the structural characteristics and luminescence properties of Y<sub>0.9</sub>Er<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub> and Y<sub>0.9</sub>Er<sub>0.1</sub>V<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> nanopowders", *J. Lumin.* **165** (2015) 105-114.
- [48] Y. H. Zhou, J. Lin, "Luminescent properties of YVO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> phosphors prepared by spray pyrolysis", *J. Alloy. Compd.* **408-412** (2006) 856-859.
- [49] E. Cavalli, M. Bettinelli, A. Belletti, A. Speghini, "Optical spectra of yttrium phosphate and yttrium vanadate single crystals activated with Dy<sup>3+</sup>", *J. Alloy. Compds.* **341** (2002) 107-110.
- [50] R. Faoro, F. Moglia, M. Tonelli, N. Magnani, E. Cavalli, "Energy levels and emission parameters of the Dy<sup>3+</sup> ion doped into the YPO<sub>4</sub> host lattice", *J Phys Condens. Matter* **21** (2009) 275501.
- [51] M. Shui, W. Zheng, J. Shu, Q. Wang, S. Gao, D. Xu, L. Chen, L. Feng, Y. Ren, "Synthesis and electrochemical performance of Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> as cathode material prepared by citric acid and tartaric acid assisted sol-gel processes", *Curr. Appl. Phys.* **13** (2013) 517-521.
- [52] Z. Lin, S. Liu, X. Sun, M. Xie, J. Li, X. Li, Y. Chen, J. Chen, D. Huo, M. Zhang, Q. Zhu, M. Liu, "The effects of citric acid on the synthesis and performance of silver-tin oxide electrical contact materials", *J. Alloy. Compd.* **588** (2014) 30-35.

- [53] S. Ray, A. Banerjee, P. Pramanik, "Shape controlled synthesis, characterization and photoluminescence properties of  $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  phosphors", *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **156** (2009) 10-17.
- [54] G. Li, S. Pang, Z. Wang, H. Peng, Z. Zhang, Z. "Synthesis of  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$  single-crystal nanobelts", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005** (2005) 2060-2063.
- [55] G.C. Li, K. Chao, H.R. Peng, K.Z. Chen, "Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{YVO}_4$  and  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanobelts and polyhedral micron crystals", *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 6228-6231.
- [56] J. A. Capobianco, P. Kabro, F. S. Ermeneux, R. Moncorgé, M. Bettinelli, E. Cavalli, "Optical spectroscopy, fluorescence dynamics and crystal-field analysis of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{YVO}_4$ ", *Chem. Phys.* **214** (1997) 329-340.
- [57] M. J. Weber, "Probabilities for Radiative and nonradiative decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ ", *Phys. Rev.* **157** (1967) 262-272.
- [58] M. J. Weber, "Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate", *Phys. Rev. B* **8** (1973) 54-64.
- [59] J. Li, Z. Hao, X. Zhang, Y. Luo, J. Zhao, S. Lü, J. Cao, J. Zhang, "Hydrothermal synthesis and upconversion luminescence properties of  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  and  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  submicron crystals with regular morphologies", *J. Colloid Inter. Sci.* **392** (2013) 206-212.
- [60] B. Xue, J. Sun, "Upconversion emission properties and tunable morphologies of  $\text{Y}_6\text{WO}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  phosphor Infrared", *Phys. Techn.* **62** (2014) 45-49.
- [61] Z. Xu, X. Kang, C. Li, Z. Hou, C. Zhang, D. Yang, G. Li, J. Lin, " $\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Dy, Sm, and Er) oon-doped  $\text{YVO}_4$  nano/microcrystals with multiform morphologies: hydrothermal synthesis, growing mechanism and luminescent properties", *Inorg. Chem.* **49** (2010) 6706-6715.
- [62] M. Vila, C. Díaz-Guerra, K. Lorenz, J. Piqueras, E. Alves, S. Nappini, E. Magnano, "Structural and luminescence properties of Eu and Er implanted  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanowires for optoelectronic applications", *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 7920-7929.
- [63] E. Jiménez, J. Isasi, R. Sáez-Puche, "Synthesis, structural characterization and magnetic properties of  $\text{RCrO}_4$  oxides, R=Nd, Sm, Eu and Lu", *J. Alloy. Compd.* **312** (2000) 53-59.

- [64] E. Jiménez, J. Isasi, R. Sáez-Puche, "Field-Induced Magnetic Properties in  $\text{RCrO}_4$  Oxides (R=Pr, Gd, Tb, Tm, and Yb)"- *J. Alloy. Compd.* **164** (2002) 313-319.
- [65] A. H. Morrish, "*The Physical Principles of Magnetism*", R.E. Krieger Huntington, NY, 1980.
- [66] H. Yuan, K. Wang, S. Li, X. Tan, Q. Li, T. Yan, K. Yang, J. Liu, B. Liu, G. Zou, B. Zou, "High-Pressure Stability and Compressibility of Zircon-Type  $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  Solid-Solution Nanoparticles: An X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy Study", *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 18603-18612.
- [67] H. Zhu, H. Yang, D. Jin, Z. Wang, X. Gu, X. Yao, K. Yao, "Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of  $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0 - 1$ ) nanophosphors", *J Nanopart Res.* **10** (2008) 1149-1154.
- [68] A. Bao, H. Yang, C. Tao, Y. Zhang, L. Han, "Luminescent properties of nanoparticles  $\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Dy}$  phosphors", *J. Lumin.* **128** (2008) 60-66.
- [69] Y. Jin, C. Li, Z. Xu, Z. Cheng, W. Wang, G. Li, J. Lin, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis and multicolor tuning luminescence of  $\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Dy, Sm) nanoparticles", *Mat. Chem. Phys.* **129** (2011) 418- 423.
- [70] M. R. Moura, A.P. Ayala, I. Guedes, M. Grimsditch, C.K. Loong, L. A. Boatner, "Raman scattering study of  $\text{Tb}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$  single crystals", *J. Appl. Phys.* **95** (2004), 1148-1151.
- [71] V. V. Osipov, A. V. Rasuleva, V. I. Solomonov, "Luminescence of pure yttria", *Opt. Spectrosc.* **105** (2008) 524-530.
- [72] O. M. Bordun, "Influence of Oxygen Vacancies on the Luminescence Spectra of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Thin Films", *J. Appl. Spectrosc.* **69** (2002) 430-433.
- [73] L. Grigorjeva, D. Millers, K. Smits, Dz. Jankovica, L. Pukina, "Characterization of hydroxyapatite by time-resolved luminescence and FTIR spectroscopy", *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **49** (2013) 012005.
- [74] Y. He, B. Quan, Y. Wang, C. Cheng, B. Wang, "Photoluminescence characteristics of NASICON materials", *Mater. Lett.* **61** (2007) 4519-4521.

**SISTEMA (Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup>): M<sub>0.5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**



### 5.5. Muestras $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ y $M_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$ con $M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}$ y $Ba^{2+}$ .

#### – Difracción de rayos X.

En la Figura 1 se presentan los perfiles de DRX de muestras de composición  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  con  $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$  que se prepararon en medios de reacción de pH ácido y básico y que se trataron a 750 °C durante 8 horas.

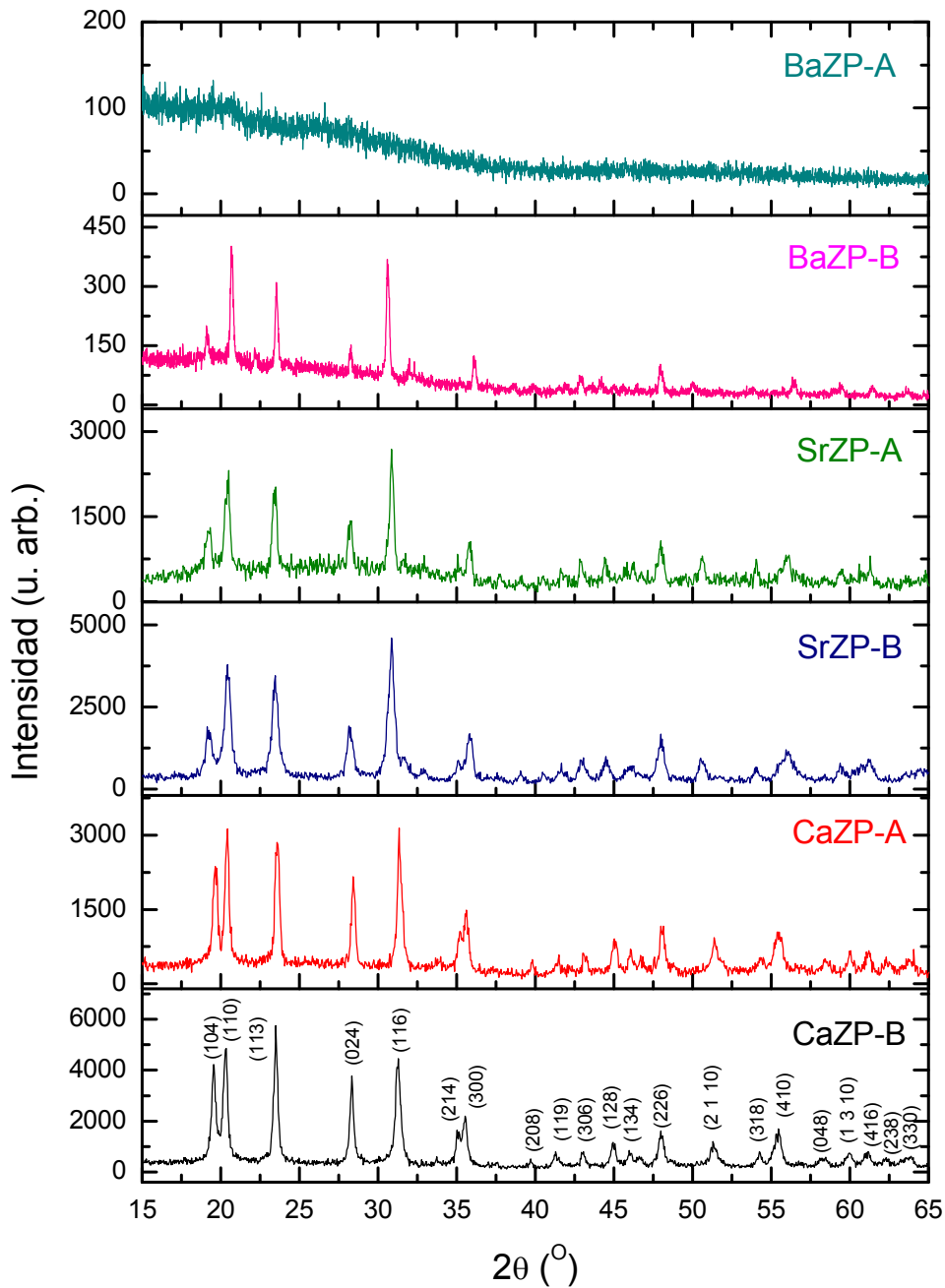


Figura 1. Perfiles de DRX de muestras  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .

A la vista de los patrones de DRX mostrados en la Figura 1, se encuentra que, en general, todas las reflexiones observadas pueden ser indexadas en base a una simetría romboédrica de grupo espacial R-3 con  $Z = 6$ , compatible con una estructura tipo NASICON [JCPDS del compuesto y n°:  $(\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6)$  00-033-0321,  $(\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6)$  00-033-1360 y  $(\text{BaZr}_4(\text{PO}_4)_6)$  00-034-0095]. De forma apreciable, no parecen visualizarse máximos de difracción correspondientes a fases secundarias, asegurándose así la pureza de las muestras sintetizadas. Una excepción la constituye el perfil de DRX de la muestra BaZP-A, donde se observa el difractograma correspondiente a un material amorfo, lo que indica que en este caso no se ha formado la fase buscada.

Si se analiza el efecto que el metal alcalinotérreo presente en la fórmula  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , ejerce sobre los perfiles de DRX, en la Figura 1 se aprecian reflexiones más intensas en los de muestras CaZP, en relación a los de las SrZP que, a su vez, exhiben máximos de difracción más intensos con respecto a los de las BaZP. Este resultado parece indicar que las muestras CaZP son las más cristalinas.

Pasando a evaluar el efecto del pH del medio de reacción empleado en las preparaciones de las muestras, se observan máximos de difracción más intensos en los difractogramas de las preparadas a pH básico, y ello sucede con independencia del metal alcalinotérreo incluido en la fórmula  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Estos resultados evidencian que un medio de reacción básico posibilita el incremento de la cristalinidad del polvo resultante.

En la Tabla 1 se exponen los parámetros, volúmenes de celdilla y tamaños medios de partícula determinados para las muestras  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  con  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . El tamaño medio del dominio cristalino se estimó haciendo uso de la fórmula de Debye-Scherrer [1] por consideración de las reflexiones más intensas observadas en la Figura 1; es decir, las correspondientes a los planos: (110), (113), (024) y (116).

Puede apreciarse en la Tabla 1, cómo la sustitución en la fórmula  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  de cationes de mayor tamaño ( $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Sr}^{2+}) = 1.18 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.35 \text{ \AA}$ ) [2], en muestras que se preparan en las mismas condiciones, provoca una pequeña distorsión en la red tipo NASICON, lo que se traduce en un ligero incremento del parámetro de red  $c$ , unido a una menuda reducción los parámetros de celda  $a=b$ .

Tabla 1. Parámetros cristalográficos de muestras  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .

Muestras	a = b (Å)	c (Å)	Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	Tamaño medio cristalino (nm)
CaZP-A	8.769(6)	22.648(5)	1744.29(4)	28
CaZP-B	8.779(2)	22.671(3)	1750.51(1)	35
SrZP-A	8.685(3)	23.346(2)	1760.97(3)	25
SrZP-B	8.695(4)	23.372(8)	1766.98(5)	32
BaZP-A	---	---	---	---
BaZP-B	8.637(9)	23.843(6)	1778.63(6)	20

Los valores del tamaño medio del dominio cristalino indicados en la Tabla 1 señalan que, en todos los casos, las partículas constituyentes del polvo presentan un tamaño medio comprendido dentro de la escala nanométrica. Al contrastar los valores determinados en las muestras CaZP y SrZP, para las dos composiciones se aprecian tamaños superiores en las preparadas a pH básico. Si se comparan los valores en muestras preparadas a igual valor de pH del medio de reacción, se observa que las SrZP exhiben menores tamaños que las CaZP. Finalmente, en la muestra BZP-B que se aísla como fase pura únicamente en medio básico, el tamaño medio del dominio cristalino determinado es inferior al encontrado en las muestras CaZP y SrZP. Los resultados obtenidos son acordes con los que se han descrito a la hora de analizar los perfiles de DRX (Figura 1) de muestras  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .

En las Figuras de la 2 a la 4 se presentan los perfiles de DRX de muestras dopadas con europio de composición  $M_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$  con  $M = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$  que se prepararon por el método sol-gel a  $pH \approx 2$  y  $pH \approx 10$ .

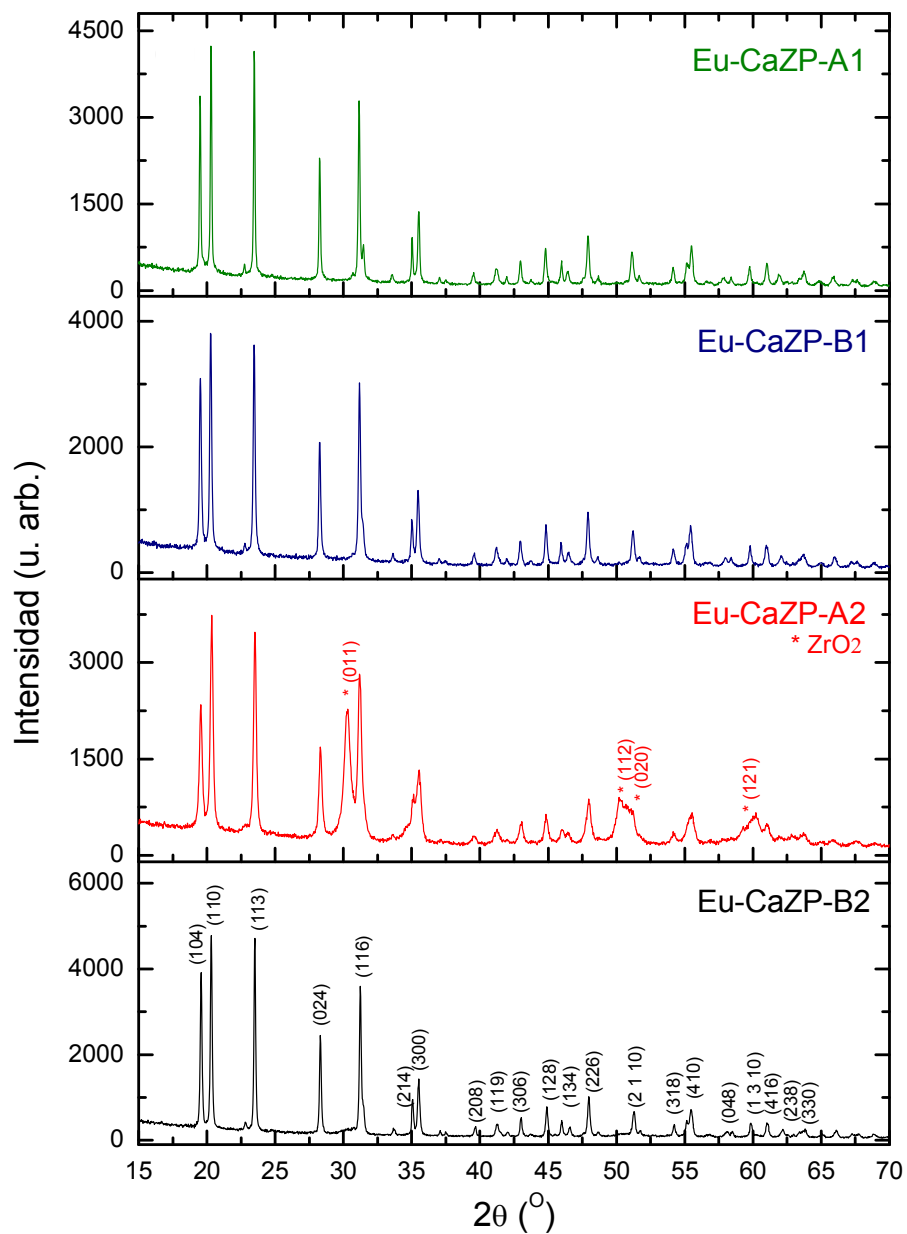


Figura 2. Patrones de DRX de muestras  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

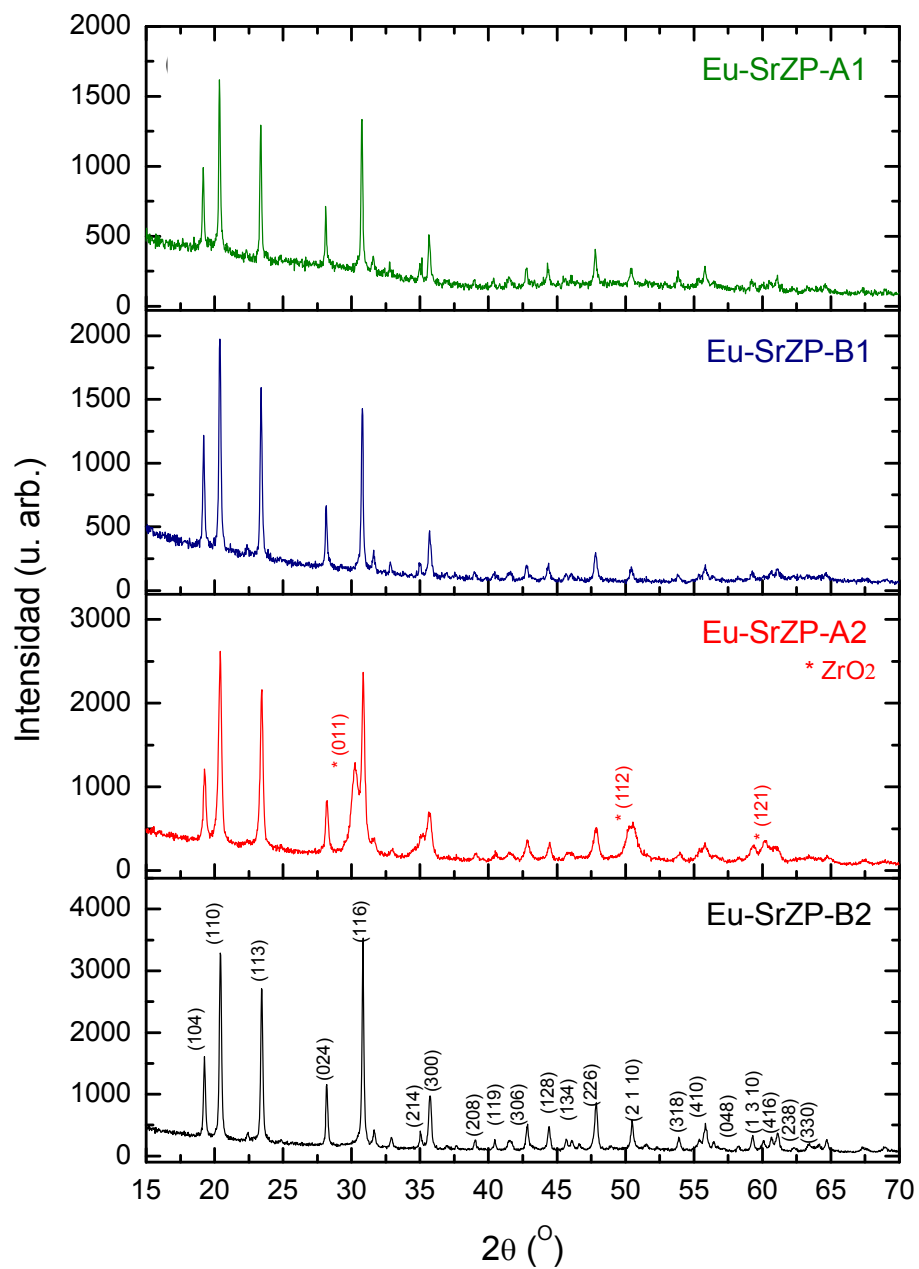


Figura 3. Patrones de DRX de muestras Sr<sub>0.45</sub>Eu<sub>0.05</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

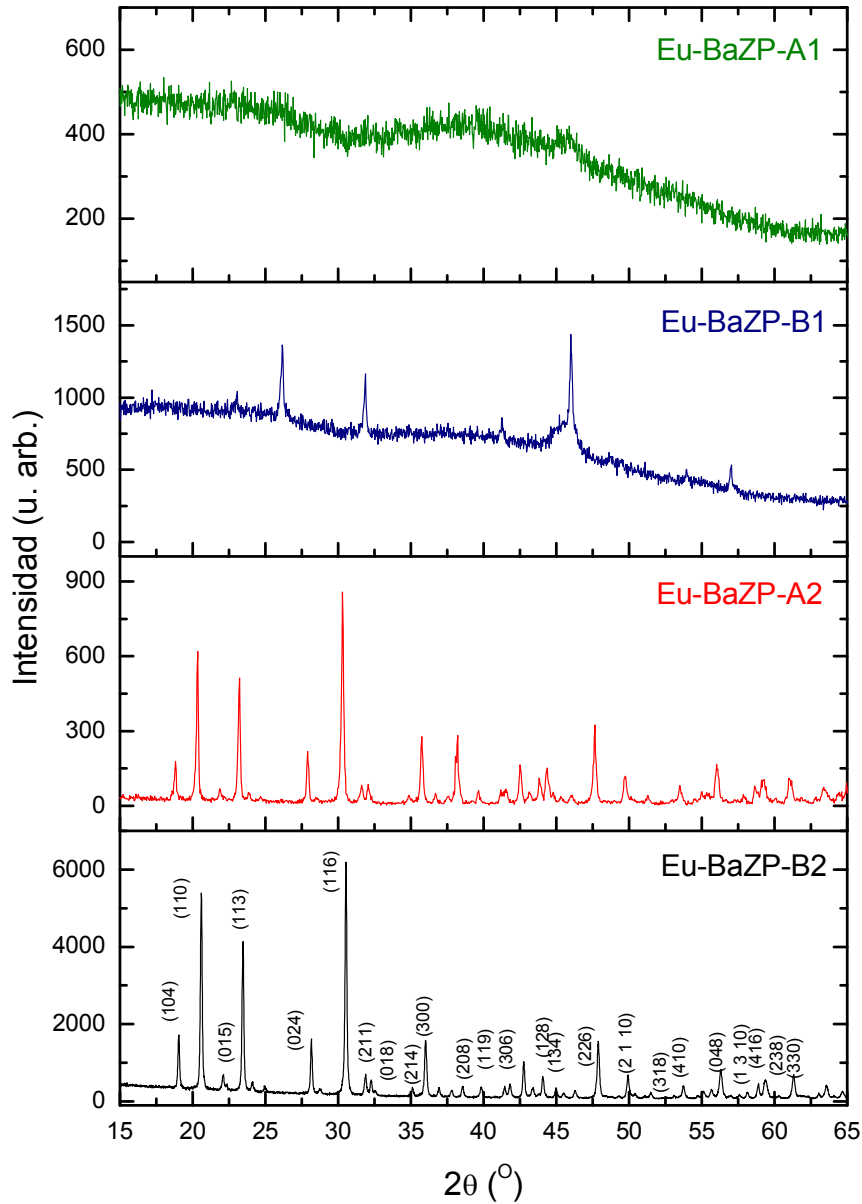


Figura 4. Patrones de DRX de muestras  $\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

En general, todos los máximos de DRX observados en las Figuras 2, 3 y 4, al igual que los que se visualizaban en la Figura 1, se corresponden con los de una estructura tipo NASICON. No obstante, se aprecian excepciones en el perfil de las muestras Eu-CaZP-A2 y Eu-SrZP-A2 [3, 4], donde se han señalado mediante asteriscos, reflexiones extra correspondientes a la fase  $\text{ZrO}_2$  [00-050-1089].

Estudios que tratan la obtención de  $ZrO_2$  han revelado [5, 6] que la estabilización de la fase tetragonal del óxido  $ZrO_2$  se ve favorecida en las condiciones que se utilizaron en esta investigación a la hora de preparar las muestras Eu-CaZP-A2 y Eu-SrZP-A2; es decir, hidrólisis de alcóxidos en un medio de reacción de pH ácido, con alta temperatura y largos tiempos de tratamiento. Cabe, por tanto, indicar que debido a que estas dos muestras no se obtuvieron como fases únicas, su estudio no se ha incluido en la presente memoria.

Al contrastar en las Figuras 2, 3 y 4 los perfiles de DRX de las muestras de estequiometría  $M_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$  que se prepararon en las mismas condiciones de síntesis (mismo pH del medio de reacción), se aprecian máximos de difracción más intensos, en las muestras que contienen calcio, con respecto a las de estroncio y bario; a su vez, los perfiles de las muestras de estroncio son más intensos que los de las de bario. Este resultado es similar al que se observó en los difractogramas de las fases no dopadas con europio, por lo que también se infiere que las muestras de calcio son las más cristalinas.

Evaluando en las Figuras 2, 3 y 4 los difractogramas de muestras de la misma composición que fueron sometidas a similar tratamiento térmico, se observa que los perfiles de DRX de las preparadas a pH básico exhiben máximos de difracción más intensos que los de muestras sintetizadas a pH ácido. Y, además, como era de esperar para una misma estequiometría, se visualiza una mayor intensidad en los máximos de DRX de las muestras que se sintetizan a una temperatura más alta y que se someten a tiempos de tratamiento más largos, es decir, en los perfiles de muestras A2 y B2 [3, 4].

En la Tabla 2 se presentan los parámetros y los volúmenes de red calculados para las muestras dopadas con europio que fueron obtenidas como fases únicas. En todos los casos, los valores obtenidos están de acuerdo con los encontrados por Hirayama y col. [7] y Masui y col. [8] en muestras de la misma composición, pero preparadas por métodos de síntesis tales como el de co-precipitación o el cerámico, respectivamente.

Tabla 2. Parámetros cristalográficos de muestras  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Muestras	a = b (Å)	c (Å)	Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	Tamaño medio cristalino (nm)
Eu-CaZP-1A	8.753(2)	22.735(3)	1741.84(2)	28
Eu-CaZP-1B	8.758(1)	22.738(6)	1744.06(3)	30
Eu-CaZP-2B	8.767(4)	22.744(8)	1748.11(1)	52
Eu-SrZP-1A	8.674(5)	23.352(2)	1749.44(7)	35
Eu-SrZP-1B	8.688(4)	23.421(6)	1755.62(2)	55
Eu-SrZP-2B	8.671(6)	23.432(8)	1759.88(6)	78
Eu-BaZP-2A	8.629(9)	23.916(4)	1780.77(6)	80
Eu-BaZP-2B	8.635(9)	23.923(4)	1783.76(8)	85

Cuando se comparan los parámetros de red determinados para las muestras no dopadas con europio  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Tabla 1) con los de las dopadas  $\text{M}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Tabla 2), preparadas ambas bajo las mismas condiciones de pH, se encuentra que la sustitución parcial de M ( $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Sr}^{2+}) = 1.18 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.35 \text{ \AA}$ ) por europio ( $r(\text{Eu}^{2+}) = 1.17 \text{ \AA}$ ) [2], hace que el parámetro de red  $c$  se incremente y que los parámetros de celda  $a = b$  se reduzcan ligeramente. Con carácter previo, estas variaciones han sido explicadas por otros autores en base a la posible rotación que, en la estructura tipo NASICON (véase Figura 5), experimentan los tetraedros  $\text{PO}_4$  hacia el eje  $c$ , al sustituir un catión por otro de mayor tamaño en la estructura de la matriz anfitrión  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [8, 9].

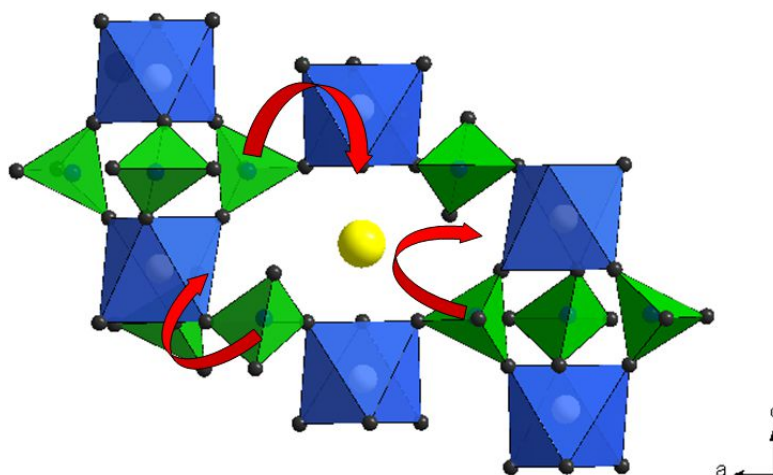


Figura 5. Representación esquemática de la rotación de los tetraedros  $\text{PO}_4$ .

Finalmente, al contrastar (Tabla 2) los parámetros de muestras de la misma composición que se prepararon a  $\text{pH} \approx 9$ , se encuentran parámetros y volúmenes de red ligeramente superiores con respecto a los de muestras que se preparan a  $\text{pH} \approx 2$ .

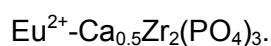
El tamaño medio del dominio cristalino de las muestras estimado a partir de la ecuación de Debye-Scherrer [1], que se expone también en la Tabla 2, se encuentra comprendido entre 28 y 85 nm. Con independencia de la composición de las muestras, los mayores tamaños corresponden a las muestras sintetizadas a  $\text{pH} \approx 12$  [3, 4]. Estos resultados son acordes con los datos que proporcionan los patrones de DRX (Figura 2), donde se encuentran máximos de difracción más intensos, que señalan, a su vez, la mayor cristalinidad del polvo obtenido.

Los datos de DRX de las muestras dopadas con europio se refinaron por el método de Rietveld [10] y para ello se tomó como patrón teórico la estructura tipo NASICON del compuesto  $\text{MZr}_4(\text{PO}_4)_6$ . Los refinamientos se realizaron situando los átomos de calcio y europio en las posiciones especiales 3a (0, 0, 0) y 3b (0, 0, 0.5), los átomos de zirconio en las posiciones 6c (0, 0, z) y los átomos de fósforo y oxígeno en las posiciones 18f (x, y, z). Se trabajó en la convergencia de los perfiles de difracción experimental y calculado bajo dos supuestos diferentes. En el primer caso, en buen acuerdo con los estudios estructurales de estas fases realizados por Hirayama y col. [7], los átomos de calcio y de europio se situaron al azar en las posiciones 3a y 3b asignándoles un factor de ocupación de 90% y 10%, respectivamente. En el segundo caso, además de la suposición anterior, se calcularon los factores de ocupación

respectivos, por consideración de la estequiometría de las muestras (relación Ca:Eu igual a 9:1).

En la Tabla 3 se resumen las posiciones atómicas obtenidas y los factores de acuerdo R determinados en los refinamientos de las muestras Eu-CaZP-A1, Eu-CZP-B1 y Eu-CZP-B2. A modo de ejemplo, en la Figura 6 se muestran los perfiles determinados de DRX observados, calculados y su diferencia para la muestra Eu-CaZP-A1 que fueron refinados bajo los supuestos descritos.

Tabla 3. Parámetros cristalográficos y factores R determinados en muestras



<b>Muestra Eu-CZP-A1</b>						
	<b>Caso 1</b>			<b>Caso 2</b>		
	x	y	z	x	y	z
<b>Zr1</b>	0	0	0.141(6)	0	0	0.147(9)
<b>Zr2</b>	0	0	0.648(7)	0	0	0.642(8)
<b>P</b>	0.283(6)	0.990(1)	0.247(7)	0.293(3)	0.998(7)	0.253(5)
<b>O1</b>	0.165(2)	0.956(8)	0.197(8)	0.164(2)	0.952(1)	0.198(2)
<b>O2</b>	0.021(1)	0.810(4)	0.697(2)	0.002(9)	0.802(3)	0.694(7)
<b>O3</b>	0.199(8)	0.151(1)	0.082(8)	0.184(5)	0.177(9)	0.084(5)
<b>O4</b>	0.817(1)	0.817(1)	0.585(8)	0.823(2)	0.796(4)	0.583(2)
<b>Factores R refinados</b>	R <sub>p</sub> :13.8 R <sub>wp</sub> :16.3 R <sub>F</sub> :6.27 R <sub>B</sub> :2.99			R <sub>p</sub> :14.2 R <sub>wp</sub> :17.1 R <sub>F</sub> :7.36 R <sub>B</sub> :3.32		
<b>Muestra Eu-CZP-B1</b>						
	<b>Caso 1</b>			<b>Caso 2</b>		
	x	y	z	x	y	z
<b>Zr1</b>	0	0	0.148(3)	0	0	0.147(6)
<b>Zr2</b>	0	0	0.642(4)	0	0	0.643(1)
<b>P</b>	0.283(6)	0.990(1)	0.247(7)	0.284(6)	0.992(5)	0.247(3)
<b>O1</b>	0.164(1)	0.953(1)	0.193(1)	0.169(2)	0.958(7)	0.193(5)
<b>O2</b>	0.007(5)	0.799(3)	0.696(4)	0.008(5)	0.800(8)	0.695(7)
<b>O3</b>	0.200(3)	0.160(9)	0.083(9)	0.206(9)	0.162(2)	0.081(4)
<b>O4</b>	0.818(9)	0.813(4)	0.585(3)	0.819(5)	0.812(4)	0.583(5)
<b>Factores R refinados</b>	R <sub>p</sub> :16.1 R <sub>wp</sub> :18.2 R <sub>F</sub> :6.10 R <sub>B</sub> :3.40			R <sub>p</sub> :16.0 R <sub>wp</sub> :18.1 R <sub>F</sub> :5.89 R <sub>B</sub> :3.32		
<b>Muestra Eu-CZP-B2</b>						
	<b>Caso 1</b>			<b>Caso 2</b>		
	x	y	z	x	y	z
<b>Zr1</b>	0	0	0.148(3)	0	0	0.147(6)
<b>Zr2</b>	0	0	0.642(4)	0	0	0.643(1)
<b>P</b>	0.283(6)	0.990(6)	0.242(4)	0.284(6)	0.992(5)	0.247(3)
<b>O1</b>	0.164(1)	0.953(1)	0.193(1)	0.169(2)	0.958(7)	0.193(5)
<b>O2</b>	0.007(5)	0.799(3)	0.696(4)	0.008(5)	0.800(8)	0.695(7)
<b>O3</b>	0.200(3)	0.160(9)	0.083(9)	0.204(4)	0.163(2)	0.084(3)
<b>O4</b>	0.815(4)	0.813(4)	0.585(3)	0.815(9)	0.807(2)	0.584(6)
<b>Factores R refinados</b>	R <sub>p</sub> :13.9 R <sub>wp</sub> :17.7 R <sub>F</sub> :5.14 R <sub>B</sub> :2.66			R <sub>p</sub> :13.9 R <sub>wp</sub> :17.6 R <sub>F</sub> :4.05 R <sub>B</sub> :2.42		

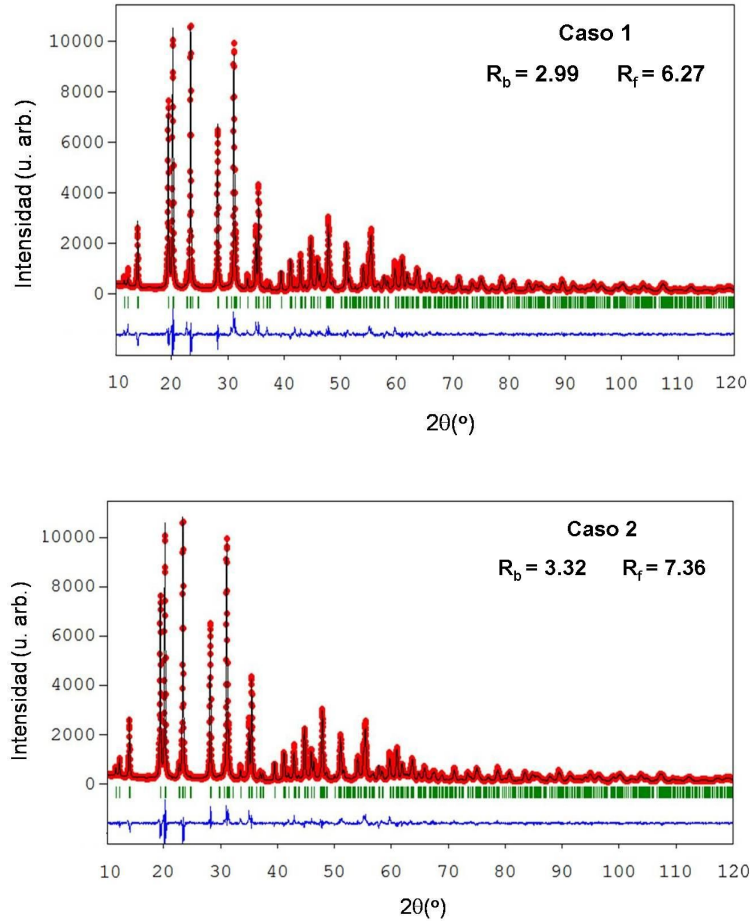


Figura 6. Patrones de DRX observados, calculados y diferencia obtenidos en los refinamientos Rietveld de la muestra Eu-CaZP-A1.

Al contrastar los resultados obtenidos en los refinamientos (Tabla 3 y Figura 6), se observa que los factores de acuerdo parecen indicar un mejor ajuste en los refinamientos llevados a cabo bajo la suposición primera.

En la Tabla 4 se muestran las distancias de enlace  $d(\text{Zr1-O})$ ,  $d(\text{Zr2-O})$  y  $d(\text{P-O})$ , que se han determinado en los refinamientos Rietveld teniendo en cuenta los dos supuestos descritos.

Tabla 4. Distancias de enlace obtenidas a partir de los refinamientos Rietveld.

	Eu-CaZP-A1 (caso 1)	Eu-CaZP-A1 (caso 2)	Eu-CaZP-B1 (caso 1)	Eu-CaZP-B1 (caso 2)	Eu-CaZP-B2 (caso 1)	Eu-CaZP-B2 (caso 2)
<b>d (Zr1-O) Å</b>	2.074(3) x 3 2.105(9) x 3	1.956(3) x 3 2.150(5) x 3	1.966(1) x 3 2.139(1) x 3	1.990(3) x 3 2.185(3) x 3	2.063(1) x 3 2.093(1) x 3	2.051(9) x 3 2.059(4) x 3
<b>d (Zr2-O) Å</b>	2.079(2) x 3 2.151(4) x 3	2.161(1) x 3 2.182(3) x 3	2.082(5) x 3 2.174(6) x 3	2.123(7) x 3 2.149(5) x 3	2.103(4) x 3 2.231(9) x 3	2.065(9) x 3 2.168(7) x 3
<b>d (P-O) Å</b>	1.466(8) 1.495(8) 1.647(5) 1.499(9)	1.603(9) 1.495(1) 1.536(1) 1.424(1)	1.554(4) 1.477(6) 1.601(5) 1.474(5)	1.519(8) 1.501(3) 1.557(9) 1.453(2)	1.606(4) 1.401(2) 1.508(7) 1.463(4)	1.565(4) 1.468(7) 1.537(9) 1.489(5)
<b>Distancias teóricas (Å) [2]</b>	d (P <sup>5+</sup> -O) = 1.550; d (Zr <sup>4+</sup> -O) = 2.210					
<b>d (Ca/Eu (3a-O) Å</b>	2.464(1) x 2	2.498(1) x 2	2.500(1) x 2	2.525(9) x 2	2.501(6) x 2	2.536(6) x 2
<b>d (Ca/Eu (3b-O) Å</b>	2.531(1) x 6	2.534(3) x 6	2.534(5) x 6	2.540(1) x 6	2.544(1) x 6	2.557(4) x 6
<b>Distancias teóricas(Å) [2]</b>	d (Ca <sup>2+</sup> -O) = 2.400; d (Eu <sup>2+</sup> -O) = 2.570					

Todas las distancias de enlace obtenidas están en buen acuerdo con las calculadas a partir de la suma de los correspondientes radios iónicos Shannon [2]. En todos los casos, con independencia de las condiciones de obtención de las muestras consideradas, o del supuesto al que se ha referido el refinamiento, se observa que las distancias de enlace (Ca/Eu (posición 3b)-O) son más largas que las correspondientes a (Ca/Eu (posición 3a)-O). También son más largas las distancias ((posición 3a)-O) en las muestras preparadas a pH básico. Y aún más largas son estas distancias de enlace para la muestra tratada durante más tiempo y temperatura más alta. Cabe indicar que como todas esas distancias de enlace se miden a lo largo del eje c de la estructura, las distancias de enlace más largas provienen de mayores parámetros de

celda *c*. Estos resultados están en buen acuerdo con los valores de los parámetros de la celda que se han calculado por consideración de los patrones de DRX correspondientes [4].

En la Figura 7a se muestra una perspectiva de la estructura tipo NASICON presente en las muestras investigadas, a lo largo del plano de *ac*, donde se observan octaedros  $[ZrO_6]$  unidos por los vértices con seis tetraedros aislados  $[PO_4]$ . La unión de dichos poliedros deja en la estructura posiciones intersticiales o huecos, donde se localizan, situados al azar, los átomos de calcio y europio. En la Figura 7b se muestran, en mayor detalle, las posiciones 3a y 3b. El sitio 3a, se denomina posición M1, y es una cavidad formada por la unión de dos conjuntos de tres octaedros  $[ZrO_6]$  y tres tetraedros  $[PO_4]$  que están dispuestos en planos paralelos de la celda unidad. El sitio 3b, que se denota como M2, es una cavidad situada en el centro de cada cuatro octaedros  $[ZrO_6]$  alternados y cuatro tetraedros  $[PO_4]$  que se encuentran situados en el mismo plano.

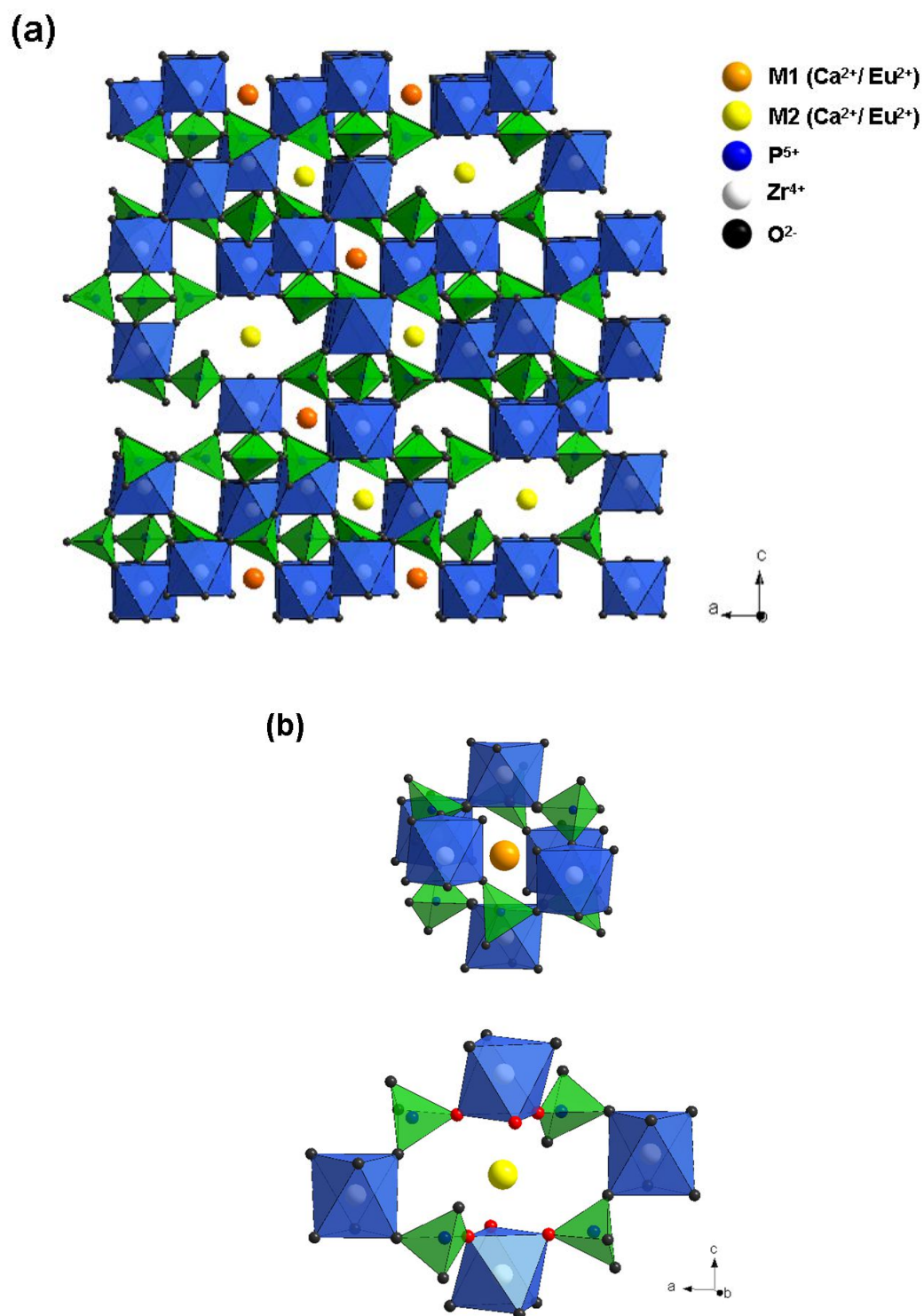
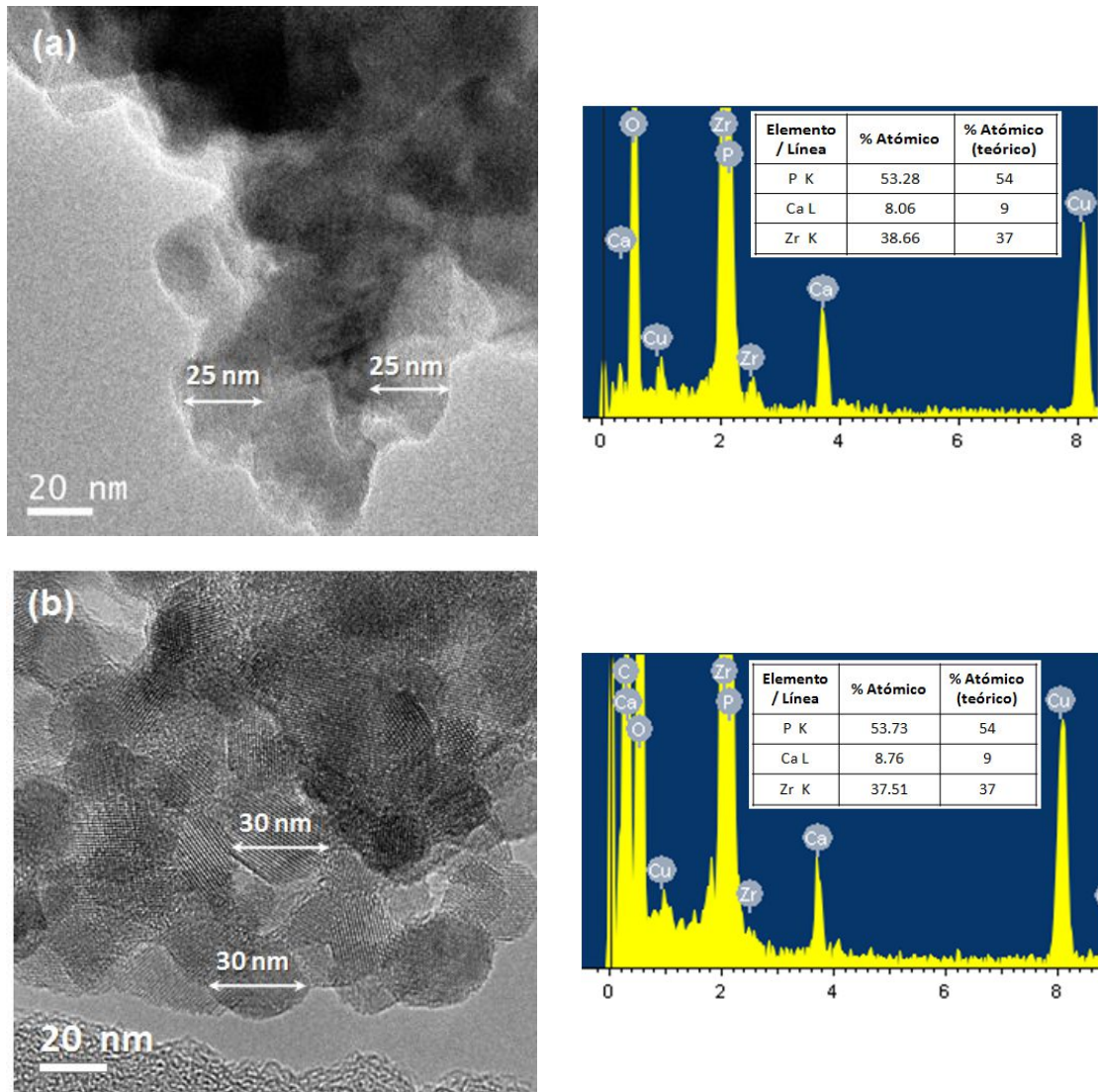


Figura 7. (a) Perspectiva de la estructura tipo NASICON presente en las muestras  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . (b) Detalles de las posiciones cristalográficas M1 y M2 (Los átomos dibujados en rojo corresponden a los cationes de oxígeno cercanos a los átomos de calcio y europio).

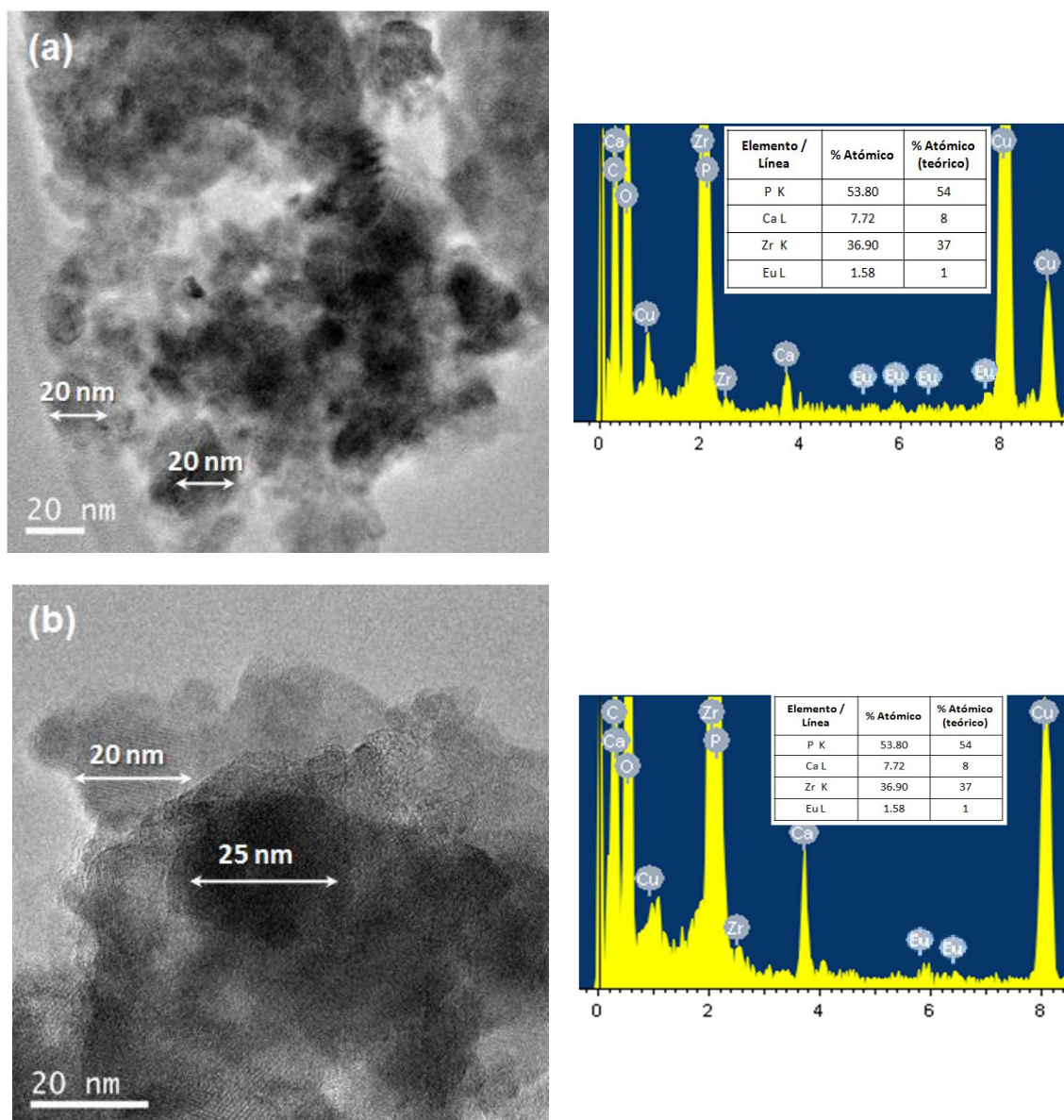
– **Microscopía electrónica de transmisión.**

En las Figuras 8, 9 y 10 se presentan las imágenes de TEM de muestras no dopadas CaZP y dopadas con europio Eu-CaZP, junto con sus respectivos microanálisis EDS que confirman el contenido de los átomos en las composiciones formuladas. En todas las imágenes se encuentran partículas de morfología esférica, esperable teniendo en cuenta que se adicionó AC al medio de reacción [3, 4, 11-16]. Los tamaños medios de partícula determinados, mostrados en las micrografías mediante flechas, se encuentran en buen acuerdo con los obtenidos a partir de la ecuación de Debye-Scherrer [1] (Tablas 1 y 2).



Figuras 8. Micrografías de TEM y microanálisis EDS de muestras:

(a) CaZP-A y (b) CaZP-B.



Figuras 9. Micrografías de TEM y microanálisis EDS de muestras:

(a) Eu-CaZP-A1 y (b) Eu-CaZP-B1

Cuando se comparan las imágenes de muestras no dopadas (CaZP-A y CaZP-B) (Figura 8) con las de las dopadas con europio (Eu-CaZP-A y Eu-CaZP-B) (Figura 9), se observa un aumento de la aglomeración de las partículas en las últimas, debido al incremento de la temperatura y del tiempo de calentamiento, necesarios ambos parámetros para la obtención de las fases deseadas [17]. En la presente investigación, las muestras dopadas Eu-CaZP-A1, Eu-CaZP-B1 y Eu-CaZP-B2 se obtienen a temperaturas más altas y usando tratamientos que involucran tiempos de reacción más largos, en relación a los que se emplean en las no dopadas, CaZP-A y CaZP-B, y esto explica lo observado en las imágenes de TEM [3, 4]. De igual

manera, un tamaño de partícula superior puede apreciarse (Figura 10) en la muestra Eu-CaZP-B2 que fue obtenida a mayor temperatura y empleando un tiempo de calentamiento más largo.

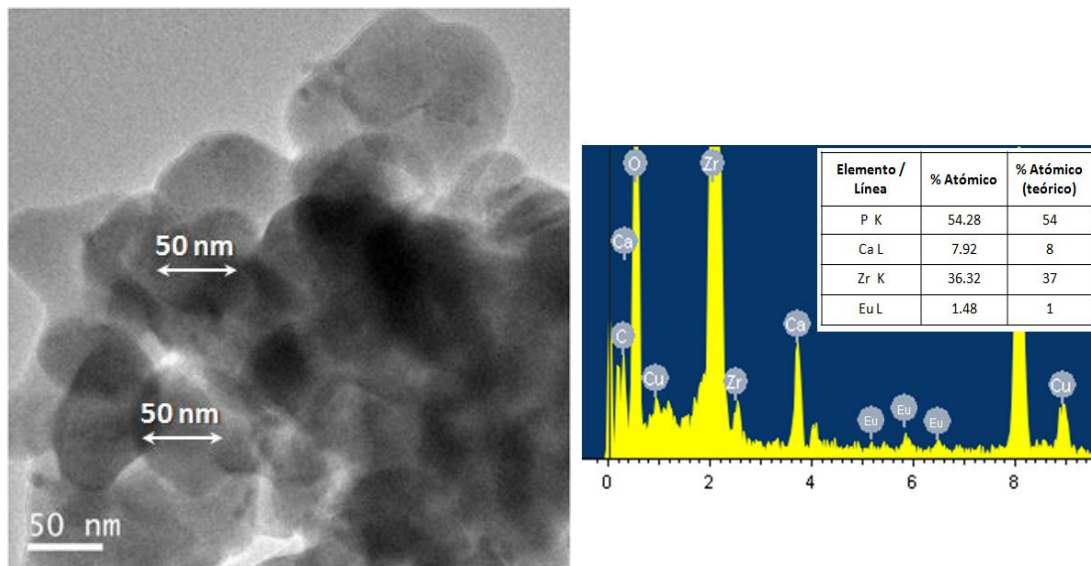


Figura 10. Micrografías de TEM y microanálisis EDS de la muestra Eu-CaZP-B2.

Finalmente, si se confrontan las micrografías obtenidas de las muestras preparadas en medio básico con las sintetizadas en medio ácido, pueden observarse tamaños mayores en las primeras, en buen acuerdo con los calculados a partir de los patrones de DRX (Tabla 2).

En la Figura 11 se presentan las micrografías de TEM de las muestras Eu-SrZP-B2 y Eu-BaZP-B2, junto a sus correspondientes microanálisis EDS que confirman las composiciones formuladas. Se aprecian partículas esféricas, en buen acuerdo con las condiciones de síntesis utilizadas [3, 4, 11-16]. El tamaño medio de partícula determinado fue de 75 nm en la muestra Eu-SrZP-B2 y de 83 nm en la Eu-BaZP-B2. Al comparar estos tamaños con el encontrado en la muestra Eu-CaZP-B2 (Figura 10, 50 nm), se aprecia un notable incremento en la sustitución de M por calcio, estroncio y bario en la fórmula general  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ . Estos tamaños medios son acordes con los calculados a partir de los perfiles de DRX (Tabla 2).

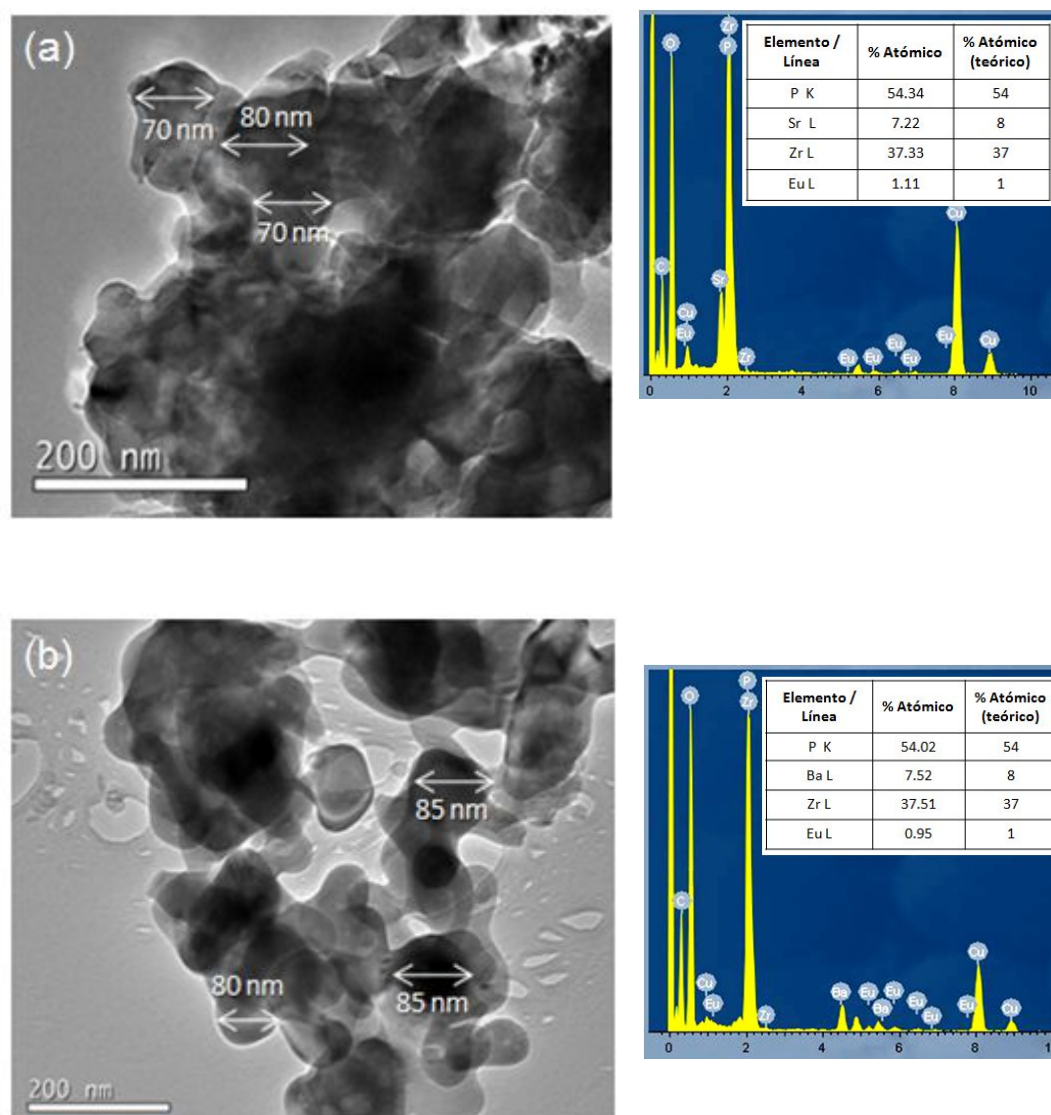


Figura 11. Imágenes de TEM y microanálisis EDS de muestras:  
(a) Eu-SrZP-B2 y (b) Eu-BaZP-B2.

### – Espectroscopía Raman.

En la Figura 12 se presentan los espectros Raman de muestras CaZP-A y CaZP-B. Los espectros registrados en diferentes partes de la misma muestra resultaron ser equivalentes, revelando así la homogeneidad del polvo obtenido. Estos espectros son similares a los registrados y descritos por Xie y col. [18] para muestras de composición  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{O}_4)_3$ , Nair y col. para muestras sintetizadas en el sistema  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6: \text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  [19] y Jriji y col. en muestras  $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$  [20].

Como se recoge en la literatura [4, 21-24], los modos vibracionales del  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  pueden dividirse en modos internos y externos. Los modos internos están asociados a estiramientos intra-moleculares y movimientos de flexión de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ , y pueden ser descritos en base a las vibraciones fundamentales de este anión libre ( $\nu_1 - \nu_4$ ) [4, 21-24]. Las bandas correspondientes a las vibraciones simétricas  $\nu_1$ , y antisimétricas  $\nu_3$  de estiramiento se observan por encima de  $950 \text{ cm}^{-1}$ . Las correspondientes a las vibraciones simétricas de flexión  $\nu_2$ , aparecen entre  $400$  y  $550 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las de vibraciones de flexión antisimétricas  $\nu_4$ , se localizan, por lo general, entre  $550$  y  $670 \text{ cm}^{-1}$ . Por su parte, los modos externos están asociados a vibraciones traslacionales de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  y pseudo-rotaciones de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  [4, 21-24].

En el compuesto  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  de estructura tipo NASICON y simetría romboédrica con grupo espacial R-3 con  $Z = 6$ , los átomos de fósforo y oxígeno ocupan posiciones generales  $18f$  de simetría  $C1$ . La teoría de grupos predice que la vibración simétrica  $\nu_1$ , va a tener dos modos de vibración activos en Raman ( $A_g + E_g$ ), mientras que la vibración antisimétrica  $\nu_3$ , dará lugar a seis vibraciones activas en Raman ( $3A_g + 3E_g$ ) [4, 21-24]. La distinción entre los modos de vibración  $\nu_1$  y  $\nu_3$  no es, sin embargo, posible, dado que el grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  no contiene ningún elemento de simetría [4, 17]. Y, además, debido a la posible mezcla entre los modos  $\nu_1$  y los  $\nu_3$ , cuestión que continúa aún abierta y sin explicación en la literatura, su distinción se hace aún más compleja [4, 18]. En relación a las bandas que se observan en la Figura 7, en el entorno  $430 \text{ cm}^{-1}$ , pueden ser asignadas a los modos de flexión simétricos  $\nu_2$ . Esta asignación está de acuerdo con el análisis realizado de grupos de factores, que predice que, para estas vibraciones, existen cuatro componentes activos Raman ( $2A_g + 2E_g$ ) [4, 9, 25]. Las cuatro bandas observadas entre  $550$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$  se pueden atribuir a las vibraciones simétricas de flexión  $\nu_4$  de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  [21-24], que se corresponden con seis modos activos en Raman ( $3A_g + 3E_g$ ) [4, 9, 21-24]. Finalmente, en la Figura 7 se visualizan, a altas frecuencias, cuatro bandas intensas centradas en  $1072$ ,  $1054$ ,  $1022$  y  $988 \text{ cm}^{-1}$ .

En los espectros Raman mostrados en la Figura 12 las bandas aparecen a valores de frecuencias:  $1072$ ,  $1054$ ,  $1022$ ,  $988$ ,  $671$ ,  $642$ ,  $597$ ,  $555$ ,  $439$ ,  $424$ ,  $329$ ,  $292$ ,  $264$ ,  $232$ ,  $206$  y  $162 \text{ cm}^{-1}$ .

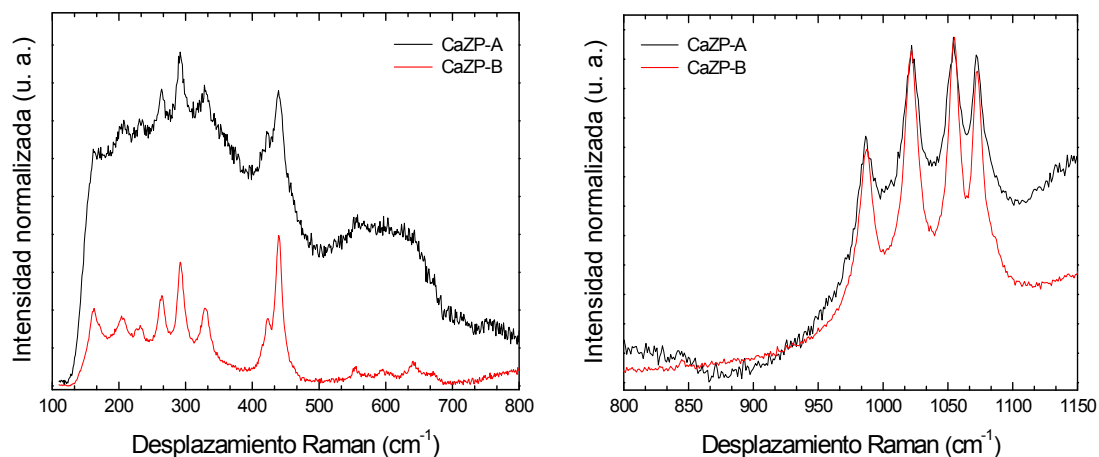


Figura 12. Espectros Raman normalizados de muestras CaZP.

Cuando se comparan las bandas presentes en los espectros Raman de la Figura 12, se puede observar un claro ensanchamiento de las mismas en el espectro de la muestra CaZP-A, con respecto a las visualizadas en el espectro de la muestra CaZP-B. Este ensanchamiento es aún más notable en las bandas localizadas a bajas frecuencias. Estas variaciones son acordes con la menor intensidad de los máximos de DRX que se han visualizado en la Figura 1 para la muestra CaZP-A [4].

En la Figura 13 se expone una comparativa de los espectros Raman normalizados de muestras sin dopar y dopadas con europio que se prepararon en condiciones de síntesis diferentes [4].

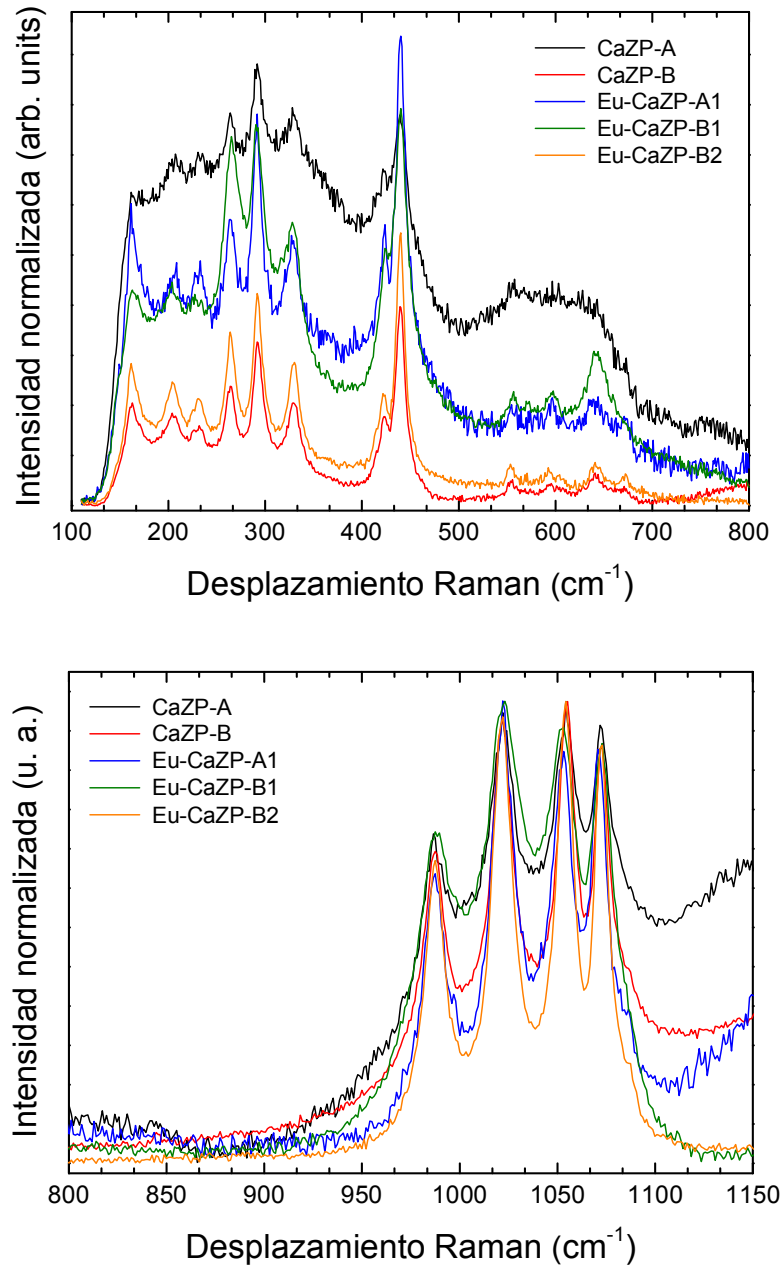


Figura 13. Espectros Raman normalizados de muestras CaZP y Eu-CaZP.

Al observar los espectros Raman de la Figura 13, se aprecia que son casi idénticos en relación a las posiciones de las bandas observadas. Esta similitud es acorde con los valores de distancias de enlace P-O determinadas en los diferentes refinamientos Rietved (Tabla 4). Sin embargo, en varios de estos espectros resulta apreciable un incremento de la anchura de las bandas. Así, al considerar los espectros Raman de las muestras  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  con los de sus análogas dopadas con europio  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , en el espectro de las primeras se observa un ligero

ensanchamiento de las bandas que puede relacionarse con una menor cristalinidad del polvo obtenido. Estas variaciones son equivalentes a las que ha proporcionado la visualización de los perfiles de DRX de muestras CaZP, donde se han observado reflexiones menos intensas. Por otra parte, al comparar los espectros Raman de las muestras Eu-CaZP-B1 y Eu-CaZP-B2 con el espectro de la Eu-CaZP-A1, también se aprecia un ligero ensanchamiento de las bandas registradas en el espectro de la última, que también se puede relacionar con la menor cristalinidad del polvo obtenido, como también evidencia el perfil de DRX de la muestra Eu-CaZP-A1 [4].

#### – Espectroscopía de fotoluminiscencia.

La Figura 14a presenta los espectros de PL las muestras de composición CaZP preparadas a valores de pH ácido y básico. Se observa una banda de emisión intensa y ancha centrada en 526 nm, además de una segunda banda en el entorno de 421 y 429 nm para las muestras CaZP-A y CaZP-B, respectivamente.

Rara vez se han descrito las propiedades luminiscentes de materiales  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  con  $M = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$  [26]. En general, los espectros de PL de muestras  $Ca_{0.5-x}Eu_xZr_2(PO_4)_3$  suelen presentar una banda ancha y asimétrica con un máximo alrededor de 485 nm [7, 25]. Existen algunos estudios en los que se revela [25], que la emisión luminiscente de los iones  $Eu^{2+}$  consiste en dos bandas, una dominante con una emisión máxima comprendida en el intervalo de (473-496) nm, y otra algo más débil con un máximo comprendido entre 525 y 580 nm. La variación dentro de ese intervalo es función del contenido en europio y de la longitud de onda  $\lambda$  de excitación. La emisión luminiscente descrita, se atribuye a la existencia de dos centros de luminiscencia diferentes que se encuentran asociados a las posiciones M1 y M2 de la estructura NASICON.

Es cierto que el análisis de la distribución espectral de PL por deconvolución que aquí se realiza, no se encuentra descrito en la literatura. En la investigación realizada, la deconvolución gaussiana de los espectros PL de muestras CaZP detecta la presencia de cinco bandas de emisión diferentes, con máximos centrados aproximadamente entorno a (414 - 421) nm, 429 nm, 476 nm, 533 nm y (618 - 630) nm (Tabla 5). En la Figura 9b se muestra, a modo de ejemplo, la deconvolución del espectro de PL de la muestra CaZP-B. Las posiciones de las bandas encontradas a partir de la deconvolución en los espectros de PL, aparecen resumidas en la Tabla 5.

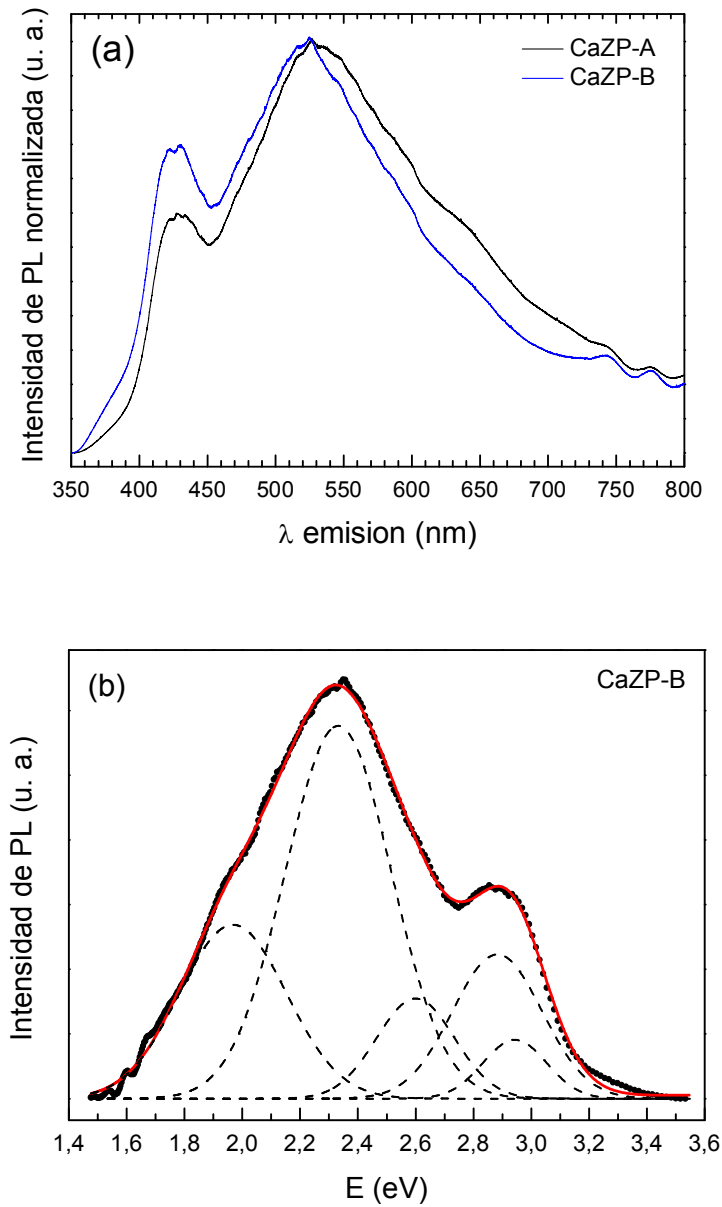


Figura 14. (a) Espectros normalizados de PL de muestras  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . (b) Deconvolución gaussiana del espectro de PL obtenido para la muestra CZP-B. Las bandas de emisión se encuentran centradas en 2.943, 2.883, 2.600, 2.332 y 1.968 eV (líneas discontinuas). La línea continua de color rojo corresponde a la curva de mejor ajuste, mientras que los círculos representan los datos experimentales.

Tabla 5. Posiciones de las bandas encontradas por deconvolución en los espectros PL. La banda dominante se indica en negrita.

Muestra	Posición de las bandas ( $\pm 0.005$ eV)				
<b>CaZP-A</b>	2.994 eV	2.896 eV	2.609 eV	<b>2.328 eV</b>	2.007 eV
	(414 nm)	(428 nm)	(475 nm)	<b>(533 nm)</b>	(618 nm)
<b>CaZP-B</b>	2.943 eV	2.883 eV	2.600 eV	<b>2.332 eV</b>	1.968 eV
	(421 nm)	(430 nm)	(477 nm)	<b>(532 nm)</b>	(630 nm)

En la Tabla 5, las emisiones centradas en la zona del azul en el espectro visible (414 - 421) nm y 429 nm se pueden relacionar con la presencia de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  no equivalentes [26, 28]. En materiales con estructura tipo NASICON la banda centrada a 476 nm se atribuye a los iones  $\text{Zr}^{4+}$  [25]. La banda de emisión centrada en el entorno de los 500 nm ha sido observada por otros autores en medidas de termoluminiscencia, y su emisión se ha atribuido a la recombinación de electrones de la banda de conducción atrapados en vacantes de  $\text{Zr}^{4+}$  [29]. Las bandas que se aprecian a energías más altas (533 nm y entre 618 y 630 nm) son asignables a la emisión PL visualizada con frecuencia en el óxido  $\text{ZrO}_2$ , que se atribuye a diferentes defectos complejos que implican vacantes de oxígeno [30, 31].

En la Figura 15 se muestra el diagrama de las coordenadas de color de las muestras CaZP-A y CaZP-B. Se observa que, en ambos casos, estas coordenadas se encuentran localizadas en la zona del blanco del espectro.

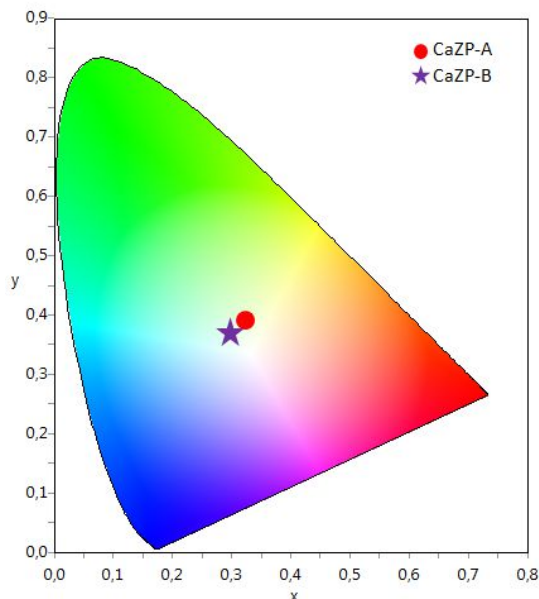


Figura 15. Diagrama y coordenadas de color de muestras CaZP-A y CaZP-B.

Los resultados obtenidos en el presente estudio muestran que los materiales con estructura tipo NASICON presentan una fuertemente emisión luminiscente. La máxima emisión luminiscente se encuentra a valores de longitud de onda cercanas a las correspondientes a transiciones encontradas en los iones  $\text{Eu}^{2+}$  [7, 8, 25, 27]. Por ese motivo, se hizo necesario considerar la emisión luminiscente de la matriz huésped, para después pasar a abordar de una forma adecuada el estudio de la emisión característica del ion  $\text{Eu}^{2+}$  en las muestras  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Ciertamente, la emisión de PL del ion  $\text{Eu}^{2+}$  bajo excitación UV en ortofosfatos de estequiometría  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  con  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , centrada entre 470 y 485 nm, ha sido descrita con carácter previo por otros autores [7, 8, 25, 27]. Y, al contrario que la emisión PL del ion  $\text{Eu}^{3+}$  que se caracteriza por presentar líneas de emisión agudas, asociadas con las transiciones intraónicas 4f-4f, la emisión de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  da lugar a líneas de emisión anchas, localizadas en la zona del azul o verde del espectro visible, como consecuencia de transiciones 4f-5d.

En la Figura 16a se presentan los espectros de PL de muestras  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

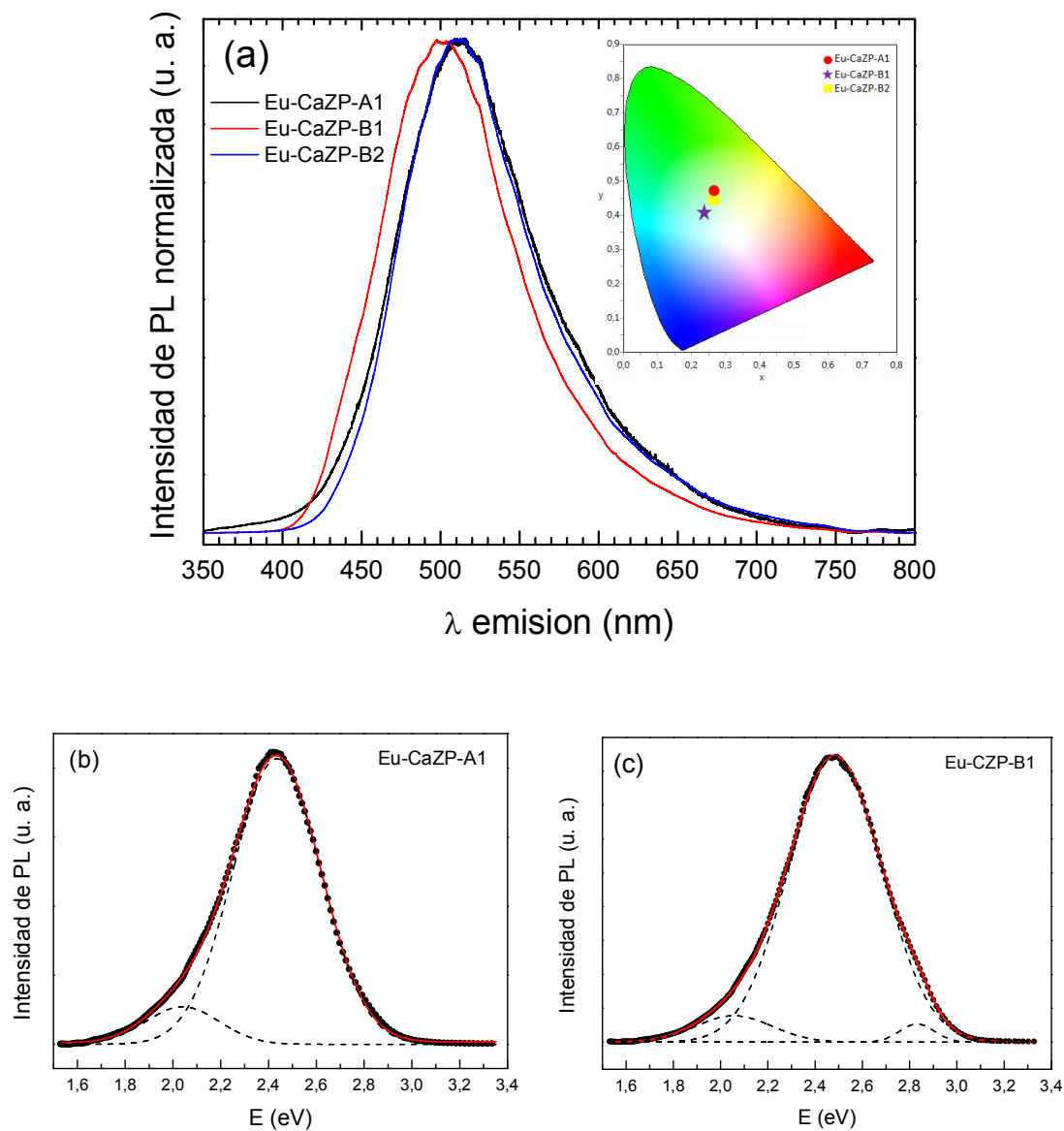


Figura 16. (a) Espectros de PL de muestras  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (b, c) Deconvolución gaussiana de los espectros de PL de las muestras Eu-CZP-1A y Eu-CZP-1B. Las líneas discontinuas representan los diferentes componentes que se encuentran después de este procedimiento. La línea continua de color rojo corresponde a la curva de mejor ajuste, mientras que los círculos representan los datos experimentales.

En la Figura 16 se observa una distribución espectral de la emisión muy similar en todas las muestras investigadas. En todos los espectros se visualiza una banda ancha y asimétrica, centrada a unos 512 nm, excepto en el espectro de la muestra Eu-CaZP-B1, donde la emisión más intensa se encuentra centrada a 498 nm. Este desplazamiento puede apreciarse también en las coordenadas de color obtenidas para las muestras Eu-CaZP, cuyo diagrama está incluido en la Figura 16a. En este punto, cabe indicar que observando el espectro Raman de la muestra Eu-CaZP-B1 (Figura 13), las bandas asignables a las vibraciones de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  son más anchas que sus análogas en el espectro de la Eu-CaZP-A1. Por este motivo, podría pensarse que el desplazamiento hacia el azul en el espectro de PL la muestra Eu-CaZP-B1 (Figura 16), podría estar relacionado con una cierta distorsión estructural existente en los tetraedros  $\text{PO}_4^{3-}$  constitutivos de la misma.

Se ha de señalar que en los espectros registrados no se han encontrado líneas de emisión estrechas, correspondientes a las transiciones intraónicas 4f-4f del catión  $\text{Eu}^{3+}$ , lo que indica que en las muestras Eu-CaZP se ha conseguido la total reducción del ion  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ .

En los espectros de las muestras Eu-CaZP-A1 y Eu-CaZP-B2 [Figuras 16b y 16c], la deconvolución gaussiana revela la existencia de dos bandas de emisión a valores de 2.43 eV (509 nm) y 2.04 eV (608 nm). Para la muestra Eu-CaZP-B1 se encuentran tres bandas de emisión (Tabla 6) centradas aproximadamente a 2.83 eV (438 nm), 2.485 eV (499 nm) y 2.06 eV (603 nm). La banda de emisión débil a 438 nm corresponde, probablemente, a la que aparece a 430 nm en el espectro de PL de la muestra no dopada con europio CaZP-B1. El resto de las bandas encontradas pueden ser atribuidas a las transiciones intraónicas del ion  $\text{Eu}^{2+}$ .

Tabla 6. Posiciones de los picos de las bandas PL encontradas por deconvolución. La banda dominante se indica en negrita.

Muestra	Posición de las bandas ( $\pm 0.005$ eV)				
Eu-CaZP-A1	<b>2.434 eV</b>	2.039 eV	----	----	----
	<b>509 nm</b>	608 nm			
Eu-CaZP-B1	2.829 eV	<b>2.485 eV</b>	2.056 eV	----	----
	438 nm	<b>499 nm</b>	603 nm		

Los iones  $\text{Eu}^{2+}$  presentan bandas de emisión anchas que son debidas a las transiciones ocurridas desde el estado excitado  $4f^65d^1$  al estado fundamental  $4f^7$ . El nivel de energía del orbital externo 5d es dependiente de la estructura de la matriz de acogida y sus bandas de emisión pueden variar desde longitudes de onda correspondientes al UV cercano, llegando incluso al rojo [32]. El papel de la matriz huésped en la emisión luminiscente queda recogido en la literatura como el resultado de dos factores: el efecto del campo del cristal y el efecto nefelauxetico [7, 32, 33]; de modo que a campos intensos, las bandas emisión del ion  $\text{Eu}^{2+}$  aparecen a valores de longitud de onda inferiores.

Los espectros de PL de muestras  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Figura 16) muestran a partir de la deconvolución, que también los iones  $\text{Eu}^{2+}$  pueden ocupar dos posiciones equivalentes en la red tipo NASICON presente en las muestras, pero con un entorno diferente. Además, también la deconvolución muestra que, en las emisiones de los iones  $\text{Eu}^{2+}$ , se pueden distinguir claramente las bandas registradas en los espectros de PL de la matriz de acogida; es decir de muestras CaZP.

Finalmente, si en los espectros de PL se analiza la intensidad de emisión, se encuentra que las muestras CaZP exhiben una intensidad más baja, en comparación con la de las Eu-CaZP. En la Tabla 7 se presenta una comparativa de las intensidades de emisión, donde se aprecia que las muestras CZP-B muestran una mayor intensidad que las CZP-A. Estas variaciones están en buen acuerdo con los resultados que ha aportado la DRX y la espectroscopía Raman, y también con los descritos para muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{VO}_4$  y  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  [12], donde se encontró que una mayor emisión de PL es característica de muestras que presentan un alto grado de cristalinidad.

Tabla 7. Intensidad relativa de PL de muestras CZP y Eu-CZP.

Muestra	Intensidad relativa
CZP-A	0.8
CZP-B	0.8
Eu-CZP-1A	1
Eu-CZP-1B	810
Eu-CZP-2B	550

En la Figura 17 se presentan los espectros de PL de muestras  $M_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$  con  $M = Ca, Sr, Ba$  preparadas en medio básico y sintetizadas por tratamiento a 850 °C durante 24 horas. Se incluye el diagrama de coordenadas de color.

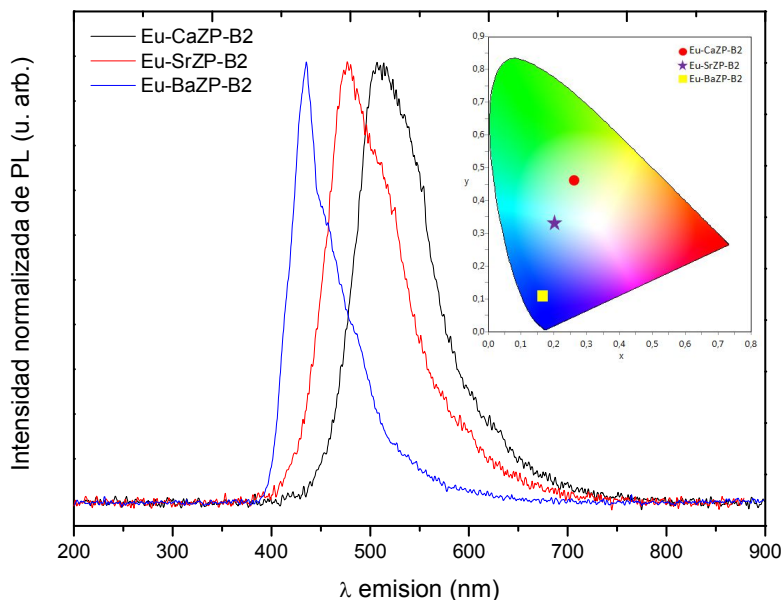


Figura 17. Espectros PL de muestras Eu-MZP-B2.

En todos los espectros puede apreciarse una banda de emisión ancha y asimétrica y, dentro del límite de sensibilidad en el que se han llevado a cabo las medidas, no se han detectado líneas de emisión estrechas, asignables a las transiciones del ion  $Eu^{3+}$ , lo que indica que en todas las muestras Eu-MZP-B2 se ha conseguido la total reducción del ion  $Eu^{3+}$  a  $Eu^{2+}$ .

Los máximos de emisión en la Figura 17 se encuentran centrados en 512 nm, 489 y 435 nm para Eu-CaZP-B2, Eu-SrZP-B2 y Eu-BaZP-B2, respectivamente. Este resultado pone de manifiesto que la sustitución en la fórmula  $M_{0.45}Eu_{0.05}Zr_2(PO_4)_3$  de  $M$  por calcio, estroncio y bario, provoca el desplazamiento del máximo de emisión hacia menores valores de longitud de onda. Este resultado puede justificarse considerando los valores de los radios iónicos de Shannon de los cationes divalentes en un entorno de coordinación seis [ $r(Ca^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$ ;  $r(Sr^{2+}) = 1.18 \text{ \AA}$ ;  $r(Ba^{2+}) = 1.35 \text{ \AA}$ ] [2]. Según esos valores, las distancias de enlace teóricas variarán del modo:  $d(Ca-O) < d(Sr-O) <$

$d(\text{Ba-O})$ . Si se tiene en cuenta también que cuando el ion  $\text{Eu}^{2+}$  se localiza en un entorno de ligandos oxígeno, la energía del estado fundamental  $4f^65d^1$  del ion va a verse afectada. De acuerdo con Hirayama y col. [7], el desdoblamiento del campo cristalino es menor a medida que se incrementa la distancia de enlace  $\text{Eu-O}$ . De este modo, cuando el bario se sustituye en la fórmula  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , como la  $d(\text{Ba-O})$  es mayor y también es menor el desdoblamiento del campo cristalino (Figura 18), al tiempo que se incrementa la diferencia entre los niveles de energía  $4f$  y  $5d$  del  $\text{Eu}^{2+}$ ; las bandas relacionadas con la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  en la muestra  $\text{Eu-BaZP-B2}$  se desplazan hacia menores valores de longitud de onda [4, 7]. Todo ello explica que el máximo de emisión en el espectro de PL de la muestra  $\text{Eu-BaZP-B2}$  se localice a longitudes de onda inferiores, con respecto al observado en muestras  $\text{Eu-SrZP-B2}$  y  $\text{Eu-CaZP-B2}$ .

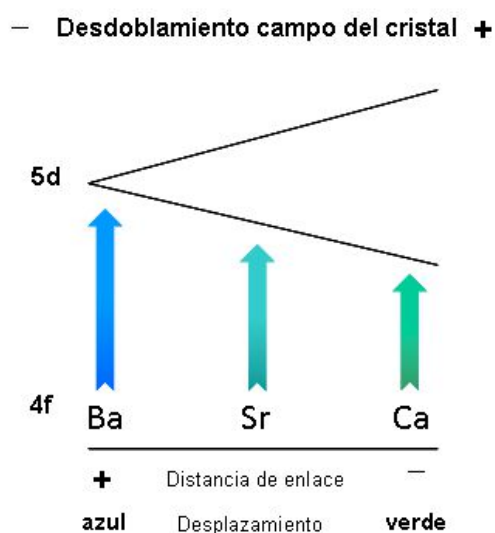


Figura 18. Desdoblamiento de los niveles de energía de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  en muestras  $\text{Eu-MZP}$ .

En relación a las coordenadas de color determinadas, se puede apreciar un claro desplazamiento del verde-azulado (muestra  $\text{CaZP-B2}$ ) al azul (muestra  $\text{BaZP-B2}$ ), tal y como queda registrado en el desplazamiento del máximo de emisión de los espectros.

### – Medidas magnéticas.

Con el fin de confirmar que los cationes de europio se incorporan en la matriz huésped tipo NASICON en el estado de oxidación 2+, se analizó la variación de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura para alguna de las muestras investigadas. En la Figura 19 se presenta esta variación, a modo de ejemplo, para la muestra Eu-CaZP-A1, donde se encuentra un comportamiento paramagnético entre 300 y 80 K. Por encima de 80 K, la inversa de la susceptibilidad magnética molar varía linealmente con la temperatura, mostrando un comportamiento tipo Curie-Weiss. El momento magnético efectivo determinado fue de  $6.9 \mu\text{B}$ , que está en excelente buen acuerdo con el correspondiente al del ion  $\text{Eu}^{2+}$  ( $7 \mu\text{B}$ ) [34,35]. Cabe señalar que el momento magnético efectivo de iones  $\text{Eu}^{3+}$  es  $3.4 \mu\text{B}$  y que este valor difiere significativamente del que se ha determinado. Estos resultados confirman la ausencia de  $\text{Eu}^{3+}$  en las muestras investigadas, como también se evidencia a partir del estudio de los espectros de PL.

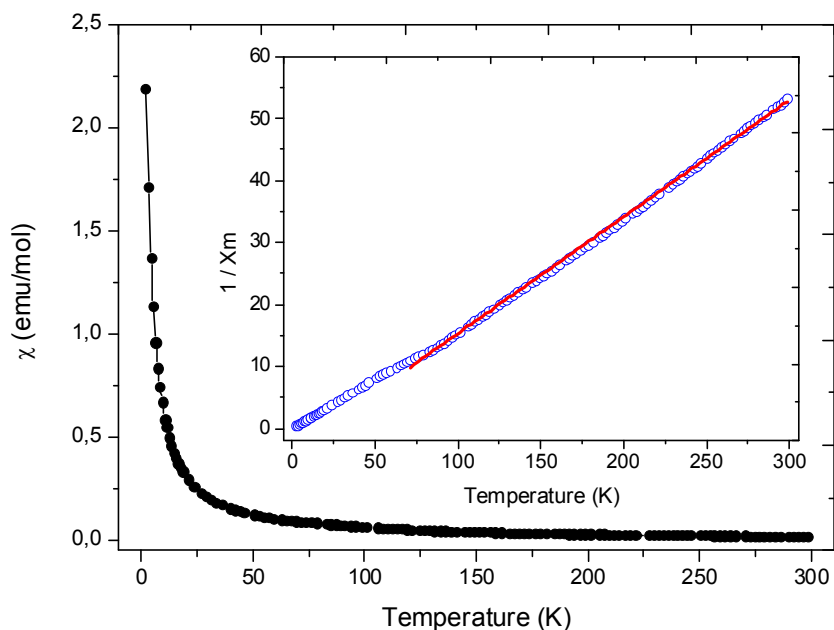


Figura 19. Variación de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura de la muestra Eu-CaZP-A1. Se incluye la representación de  $\chi^{-1}$  vs. T y el ajuste realizado tipo Curie Weiss.

## 5.6. Referencias.

- [1] M.I. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 443-446.
- [2] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751-767.
- [3] L. Alcaraz, J. Isasi, M. Peiteado, A. C. Caballero, "Síntesis, caracterización estructural y morfológica de nanofósforos  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **54** (2015) 236-240.
- [4] L. Alcaraz, J. Isasi, C. Diaz-Guerra, M. Peiteado, A. C. Caballero, "Preparation of  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  nanopowders. Structural characterization and luminescence emission study", *J. Phys. D.* **49** (2016) 115501.
- [5] S. Vasanthavel, S. Kannan, "Phase stabilization of  $\text{ZrO}_2$  polymorph by combined additions of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  ions through an in situ synthetic approach", *J. Am. Ceram. Soc.* **97** (2014) 3774-3780.
- [6] O. Y. Kurapova, V. G. Konakov, "Phase evolution in zirconia based system", *Rev. Adv. Mater. Sci.* **36** (2014) 177-190.
- [7] M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno, "Structural investigation of  $\text{Eu}^{2+}$  emissions from alkaline earth zirconium phosphate", *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 730-735.
- [8] T. Masui, K. Koyabu, S. Tamura, N. Imanaka, "Synthesis of a new NASICON-type blue luminescent material", *J. Alloy Compd.* **418** (2006) 73-76.
- [9] V. I. Pet'kov, V. S. Kurazhkovskaya, A. I. Orlova, M. L. Spiridonova, "Synthesis and crystal chemical characteristics of the structure of  $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  phosphates", *Crystallogr. Rep.* **47** (2002) 736-743.
- [10] The Rietveld Method, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [11] L. Alcaraz, J. Isasi, M. Fernández, C. Díaz-Guerra, "Effect of synthesis conditions on the structural characteristics and luminescence properties of  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanopowders", *Mater. Chem. Phys.* **145** (2014) 18-26.

- [12] L. Alcaraz, J. Isasi, C. Diaz-Guerra, "Effects of preparation method and pH variation on the structural characteristics and luminescence properties of  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  and  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  nanopowders", *J. Lumin.* **165** (2015) 105-114.
- [13] L. Alcaraz, J. Isasi, A. C. Caballero, J. G. Izquierdo, L. Bañares, "Nanopowders  $Y_{1-y}Nd_yV_{1-x}Cr_xO_4$  with  $y = 0$  and  $1$ ;  $x = 0, 0.1, 0.2$  and  $0.5$  synthesized by a sol-gel process. Relationship between morphological characteristics and optical properties", *J. Lumin.* **161** (2015) 110-116.
- [14] W. Zhang, H. Tang, B. Peng, W. Zhang, "Influence of citric acid on the morphology and magnetic properties of barium ferrite thin films", *Appl. Surf. Sci.* **257** (2010) 176-179.
- [15] S. Yang, W. Que, J. Chen, W.G. Liu, "Nd:YAG nano-crystalline powders derived by combining co-precipitation method with citric acid treatment", *Ceram. Int.* **38** (2012) 3185-3189.
- [16] S. Singhal, T. Namgyal, J. Singh, K. Chandra, S. Bansal, "A comparative study on the magnetic properties of  $MFe_{12}O_{19}$  and  $MAFe_{11}O_{19}$  ( $M = Sr, Ba$  and  $Pb$ ) hexaferrites with different morphologies", *Ceram. Int.* **37** (2011) 1833-1837.
- [17] S. V. Dorozhkin, "Nanodimensional and nanocrystalline calcium orthophosphates", *Int. J. Chem. Mater.* **1** (2013) 105-174.
- [18] D. Y. Xie, Z. H. Wang, X. S. Liu, W. B. Song, E. J. Liang, "Rapid synthesis of low thermal expansion materials of  $Ca_{1-x}Sr_xZr_4P_6O_{24}$ ", *Ceram. Int.* **38** (2012) 3807-3813.
- [19] G. B. Nair, S. J. Dhoble, "Highly enterprising calcium zirconium phosphate  $[CaZr_4(PO_4)_6: Dy^{3+}, Ce^{3+}]$  phosphor for white light emission", *RSC Adv.* **5** (2015) 49235-49247.
- [20] A. Jriji, A. El Jazouli, "Synthesis, crystal structure and spectra of  $Sr_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$ ", *Powder Diffr.* **24** (2009) 200-204.
- [21] P. Tarte, A. Rulmont and C. Merckaert-Ansay, "Vibrational spectrum of asicon-like, rhombohedral orthophosphates  $M^I M^{IV}_2(PO_4)_3$ ", 1986 *Spectrochim. Acta* **42A** 1009-1016.

- [22] M. Barj, G. Lucazeau, C. Delmas, "Raman and infrared spectra of some chromium Nasicon-type materials: Short-range disorder characterization", *J. Sol. State Chem.* **100** (1992) 141-150.
- [23] R. Piki, D. de Waal, A. Aatiq, A. el Jazouli, "Vibrational spectra and factor group analysis of  $\text{Li}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$   $\{x = 0, 0.25, 0.50\}$ ", *Mat. Res. Bull.* **33** (1998) 955-961.
- [24] C. M. Burba, R. French, "Vibrational spectroscopic study of lithium. Intercalation into  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *Solid State Ionics* **177** (2006) 1489-1494.
- [25] B. Glorieux, V. Jubera, A. I. Orlova, A. E. Kanunov, A. Garcia, C. Pallier, T. A. Oleneva "Phosphors based on  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -type calcium and strontium phosphates activated with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ ", *Inorg. Mater.* **49** (2013) 82-88.
- [26] Y. He, B. Quan, Y. Wang, C. Cheng, B. Wang, "Photoluminescence characteristics of NASICON materials"- *Mater. Lett.* **61** (2007) 4519-4521.
- [27] J. C. Zhang, Y. Z. Long, H. D. Zhang, B. Sun, W. P. Han, X. Y. Sun, " $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -emission-ratio-tunable  $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$  phosphors synthesized in air atmosphere for potential white light emitting deep UV LEDs", *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 312-318.
- [28] L. Grigorjeva, D. Millers, K. Smits, Dz. Jankovica, L. Pukina, "Characterization of hydroxyapatite by time-resolved luminescence and FTIR spectroscopy", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **49** (2013) 012005.
- [29] P. Bovetto, V. Maxia, M. Salis, M. Lucco-Borlera, D. Mazza, "Study of defects in Zr lacunar Nasicon crystals", *Nuovo Cimento D* **20** (1998) 799-805.
- [30] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski, "Intrinsic defect related luminescence in  $\text{ZrO}_2$ ", *J. Lumin.* **131** (2011) 2058-2062.
- [31] D. Millers, L. Grigorjeva, W. Łojkowski, A. Opalińska, "Luminescence of  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals", *Sol. State Phenom.* **106** (2005) 103-107.
- [32] A. Meijerink, G. Blasse, "Luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated alkaline earth haloborates", *J. Lumin.* **43** (1989) 283-289.
- [33] P. Dorenbos, "The  $\text{Eu}^{3+}$  charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds", *J. Lumin.* **111** (2005) 89-104.

- [34] E. Burzo, I. Ardelean, I. Ursu "Magnetic properties of  $x\text{Eu}_2\text{O}_3(1-x) [3\text{B}_2\text{O}_3\text{PbO}]$  glasses", *Mater. Lett.* **26** (1996) 103-105.
- [35] G. B. Jin, S. J. Crerar, A. Mar, T. E. Albrecht-Schmitt, "Synthesis, structures and magnetic properties of the europium (II) selenido pnictogenates,  $\text{EuPnSe}_3$  ( $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$ )", *J. Solid. State Chem.* **179** (2006) 1596-1601.

**SISTEMA  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4@\text{SiO}_2$**



### 5.7. Muestras $\text{Ln}^{3+}$ : $\text{YVO}_4@ \text{SiO}_2$ con $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Dy}^{3+}$ .

#### – Difracción de rayos X.

En las Figuras 1 y 2 se muestran los perfiles DRX de muestras de composición  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4$  con  $\text{Ln} = \text{Er}$ ,  $\text{Eu}$  y  $\text{Dy}$  que se prepararon por el método sol-gel y por síntesis hidrotermal.

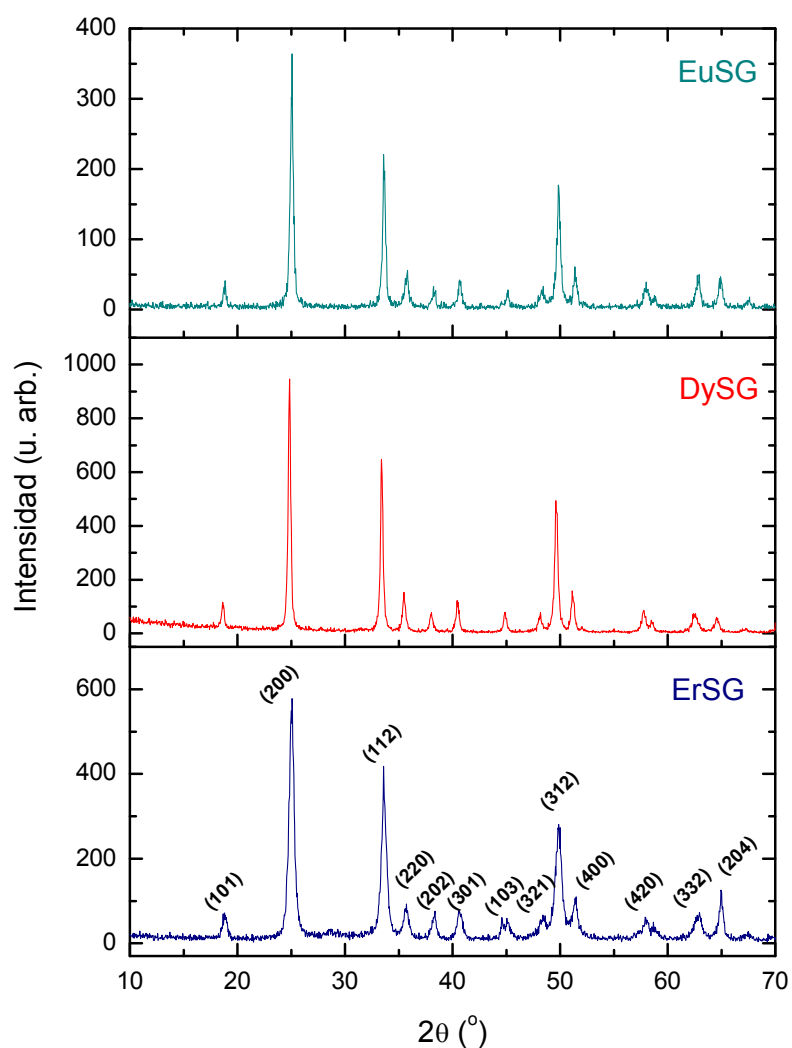


Figura 1. Patrones de DRX de muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4$  preparadas por SG.

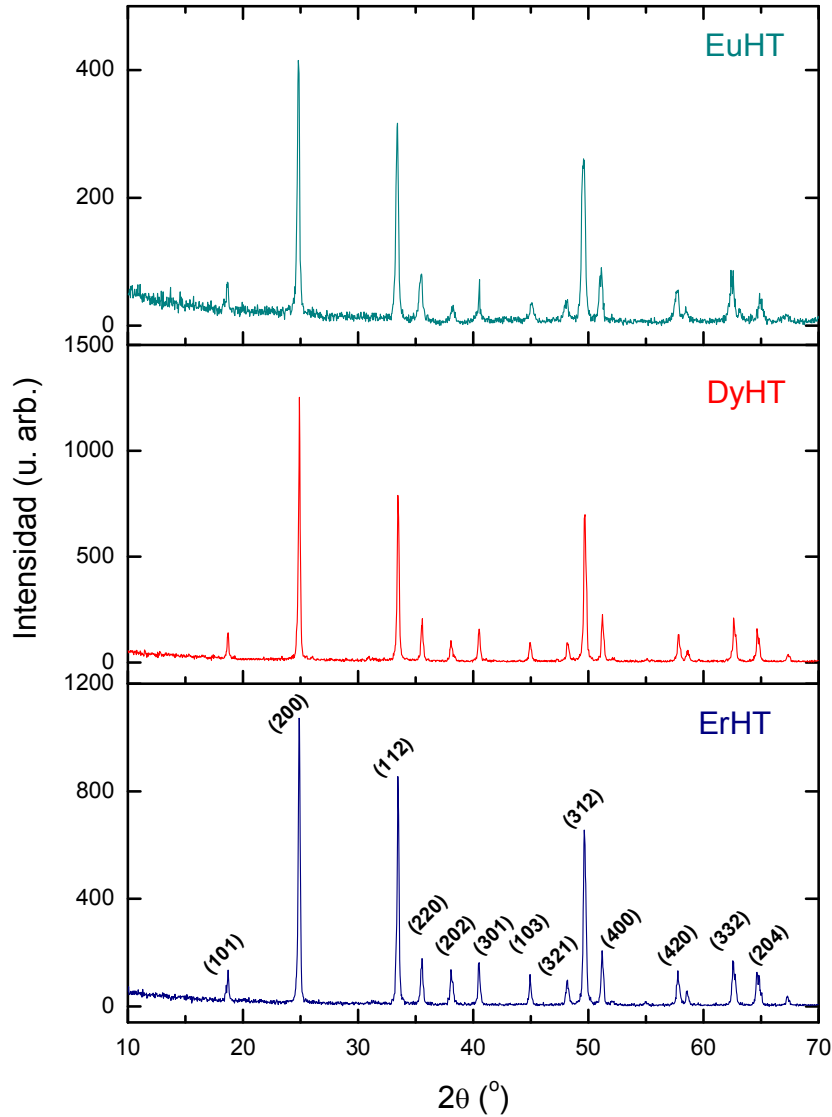


Figura 2. Patrones de DRX de muestras  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  preparadas por HT.

En todos los casos, los máximos de difracción observados en las Figuras 1 y 2 se indexan en una simetría tetragonal de grupo espacial  $I4_1/amd$  con  $Z = 4$  [JCPDS n° 00-017-0341], característica de la estructura tipo zircón, y no se visualizan reflexiones extra, lo que asegura la pureza de las muestras preparadas.

Si se comparan los perfiles de DRX de las muestras dopadas con diferentes Ln que se sintetizan empleando los dos métodos citados, se observan ligeros desplazamientos en todos los máximos de difracción hacia valores del  $2\theta$  ( $^\circ$ ) mayores, relacionados con los valores de los radios iónicos de Eu, Dy y Er en entornos de coordinación ocho: ( $r(Eu^{3+}) = 1.066 \text{ \AA}$ ;  $r(Dy^{3+}) = 1.027 \text{ \AA}$ ;  $r(Er^{3+}) = 1.004 \text{ \AA}$ ).

Al comparar ahora las intensidades de las reflexiones observadas en los diagramas de DRX de muestras que se sintetizan empleando los dos métodos de síntesis, se aprecian máximos más intensos en las preparadas por síntesis hidrotermal a 160°C con un tratamiento térmico posterior. Además, se observan diferencias en la intensidad de las reflexiones de las muestras de erbio, disprosio y europio que se sintetizan por el mismo método de síntesis. Así, las ErSG/HT exhiben máximos de mayor intensidad, mientras que las muestras EuSG/HT presentan máximos de difracción menos intensos.

En la Tabla 1 se exponen los parámetros cristalográficos calculados para el conjunto de las muestras sintetizadas. Puede observarse una ligera disminución de los parámetros de celdilla que es acorde con la diferencia entre los radios iónicos de Shannon de cada uno de los diferentes iones Ln que sustituyen al  $Y^{3+}$  en la fórmula. No obstante, la relación  $c/a$  en todos los casos permanece constante e igual a 0.88. Considerando el tamaño medio del dominio cristalino determinado, mostrado también en la tabla, se aprecia un mayor tamaño en las  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  y el menor en las  $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ , siendo este efecto más notable en las muestras que se preparan por síntesis hidrotermal.

Tabla 1. Parámetros cristalográficos de muestras  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$ .

	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	D (nm)
<b>EuSG</b>	7.122(1)	6.299(5)	0.88	45
<b>DySG</b>	7.121(3)	6.266(5)	0.88	50
<b>ErSG</b>	7.116(6)	6.263(5)	0.88	78
<b>EuHT</b>	7.124(5)	6.269(4)	0.88	55
<b>DyHT</b>	7.123(7)	6.268(8)	0.88	78
<b>ErHT</b>	7.118(2)	6.258(2)	0.88	83

### – Espectroscopía infrarroja.

En las Figuras de la 3 a la 5 se presentan los espectros FTIR de las muestras  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  con  $Ln = Er, Eu$  y  $Dy$ , obtenidas por métodos de síntesis diferentes. Se exhiben de forma comparativa los espectros de muestras no recubiertas, con los de las que se recubrieron con  $SiO_2$ , invirtiendo en la reacción de recubrimiento tiempos de reacción distintos. En todos los casos, se observan bandas en el rango de frecuencias comprendido entre  $400$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ . En las Tablas 2-4 se presentan las asignaciones correspondientes a las bandas registradas.

En los espectros FTIR de todas las muestras de nomenclatura general  $LnSG/HT$ , que son las que se corresponden con los núcleos (Figuras 3 a 5a), pueden apreciarse bandas poco intensas en el entorno de  $450\text{ cm}^{-1}$ , atribuibles a la absorción de los enlaces en  $Y/Ln^{3+}-O$  [1-3]. Las bandas de absorción más intensas centradas a  $830\text{ cm}^{-1}$  son atribuibles al modo de estiramiento antisimétrico del grupo vanadato  $VO_4^{3-}$  que aparece en el rango comprendido entre  $780$  a  $855\text{ cm}^{-1}$  [4-6]. Finalmente, la banda de absorción observada en el entorno de  $1630\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de flexión del  $H_2O$ , por hidratación del  $KBr$  utilizado en la preparación de las muestras [7].

A diferencia, en los espectros FTIR de las muestras recubiertas con sílice,  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4@SiO_2$  (Figuras 3 a 5b), se visualizan nuevas bandas de absorción entre  $1100$  y  $1220\text{ cm}^{-1}$  que se pueden atribuir a modos de vibración de tensión simétrica  $O-Si-O$  y  $Si-O-Si$  [8, 9]. Además, se encuentra que la banda centrada a  $450\text{ cm}^{-1}$  se hace más intensa en las muestras recubiertas con  $SiO_2$ . Ese incremento en la intensidad o en la prominencia de la banda es debida al posible solapamiento de la banda  $Y/Ln^{3+}-O$  con la correspondiente al modo de flexión  $Si-O$ , que aparece alrededor de  $470\text{ cm}^{-1}$  [9, 10]. Cabe indicar que no se observan diferencias notables en los espectros FTIR de las muestras recubiertas con  $SiO_2$ , obtenidas cuando en la eraccion de recubrimiento se invierten tiempos de reacción diferentes (6 y 18 horas).

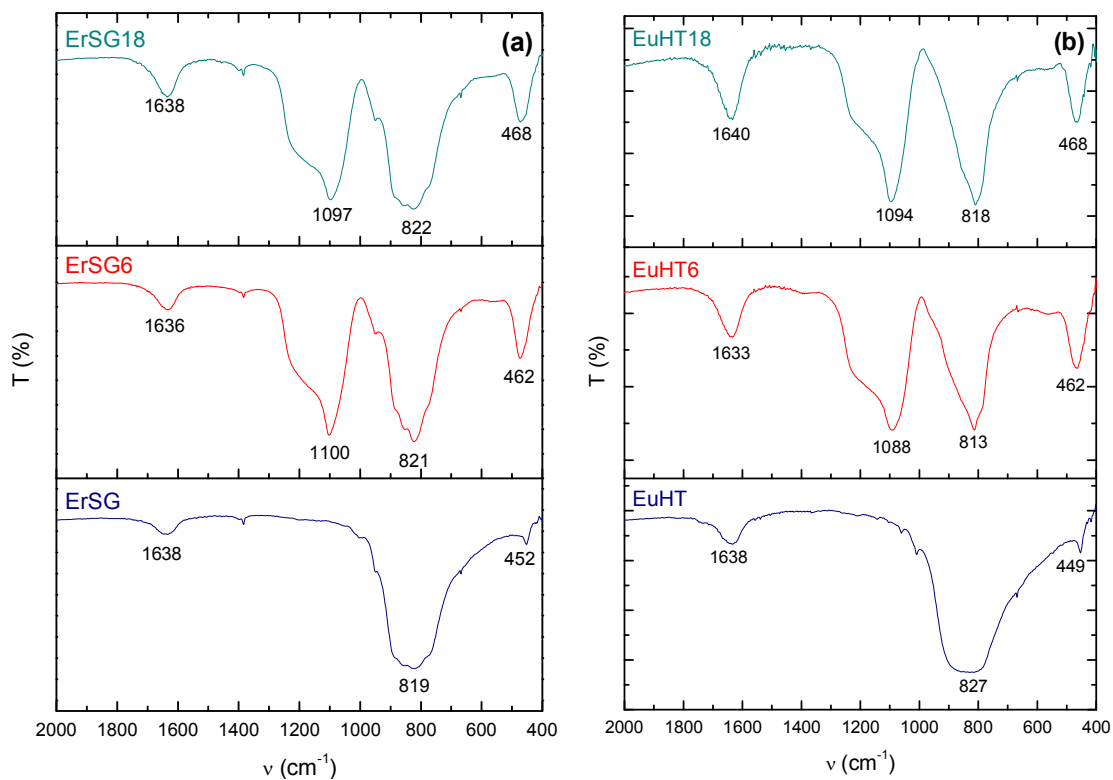


Figura 3. Espectros FTIR de muestras EuSG (a) y EuHT (b) no recubiertas y recubiertas con sílice.

Tabla 2. Bandas observadas en los espectros FTIR de muestras EuSG/HT.

	$\nu$ (Eu-O)	$\nu_{as}$ ( $\text{VO}_4^{3-}$ )	$\delta$ (Si-O)	$\nu_s$ (Si-O-Si)	$\delta$ (O-H)
EuSG	452	819	---	---	1638
EuSG6	---	821	462	1100	1636
EuSG18	---	822	468	1097	1636
EuHT	449	827	---	---	1638
EuHT6	---	813	462	1088	1633
EuHT18	---	818	468	1094	1640

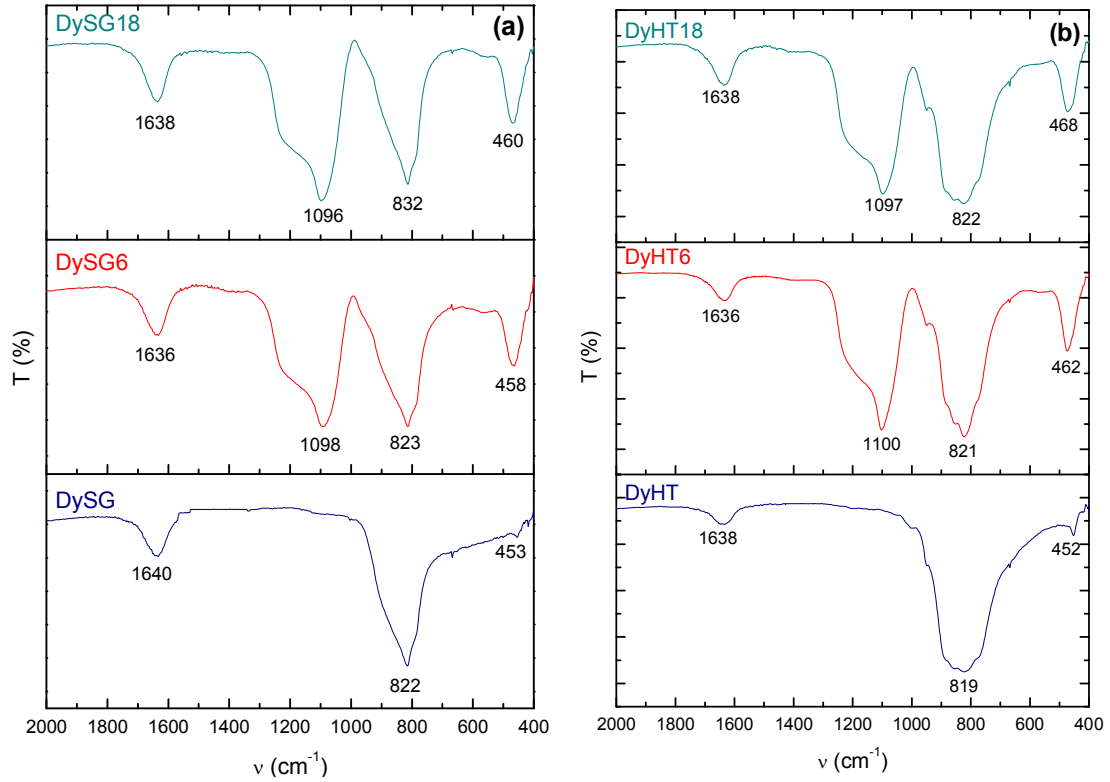


Figura 4. Espectros FTIR de muestras DySG (a) y DyHT (b) no recubiertas y recubiertas con sílice.

Tabla 3. Bandas observadas en los espectros FTIR de muestras DySG/HT.

	$\nu$ (Dy-O)	$\nu_{as}$ ( $\text{VO}_4^{3-}$ )	$\delta$ (Si-O)	$\nu_s$ (Si-O-Si)	$\delta$ (O-H)
DySG	453	822	---	---	1640
DySG6	---	823	458	1098	1636
DySG18	---	832	460	1096	1638
DyHT	452	819	---	---	1638
DyHT6	---	821	462	1100	1636
DyHT18	---	822	468	1097	1638

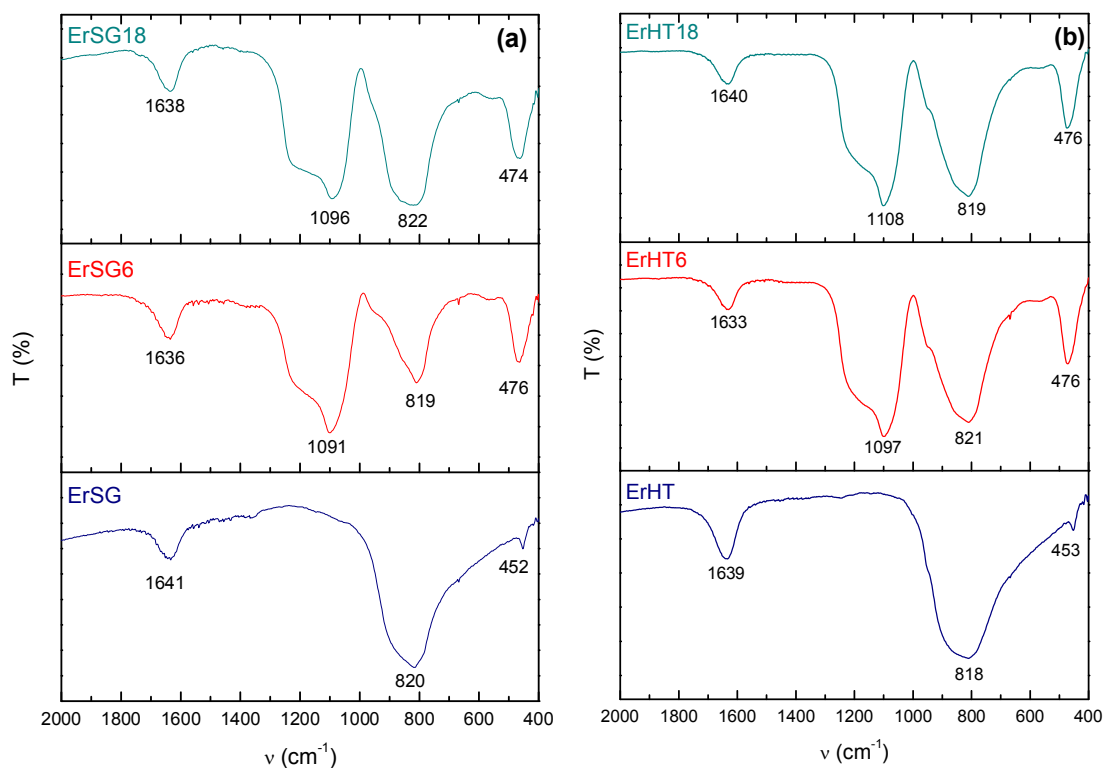


Figura 5. Espectros FTIR de muestras ErSG (a) y ErHT (b) no recubiertas y recubiertas con sílice.

Tabla 4. Bandas observadas en los espectros FTIR de muestras ErSG/HT.

	$\nu$ (Er-O)	$\nu_{as}$ ( $\text{VO}_4^{3-}$ )	$\delta$ (Si-O)	$\nu_s$ (Si-O-Si)	$\delta$ (O-H)
ErSG	452	820	---	---	1641
ErSG6	---	819	476	1091	1636
ErSG18	---	822	474	1096	1638
ErHT	453	818	---	---	1639
ErHT6	---	821	476	1097	1633
ErHT18	---	819	476	1108	1640

– **Microscopía electrónica de transmisión.**

Con el fin de determinar si la presencia de  $\text{SiO}_2$  en las muestras condujo finalmente a la obtención de recubrimientos homogéneos y, por tanto, a la formación de *nanocomposites*, las muestras sintetizadas se analizaron por TEM.

En la Figura 6 se exponen, a modo de ejemplo, las micrografías de muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{VO}_4@ \text{SiO}_2$  cuyos núcleos se prepararon empleando el método sol-gel y la síntesis hidrotermal. Como ya se ha indicado, en el posterior recubrimiento de esos núcleos con sílice, se varió el tiempo invertido en el proceso de recubrimiento.

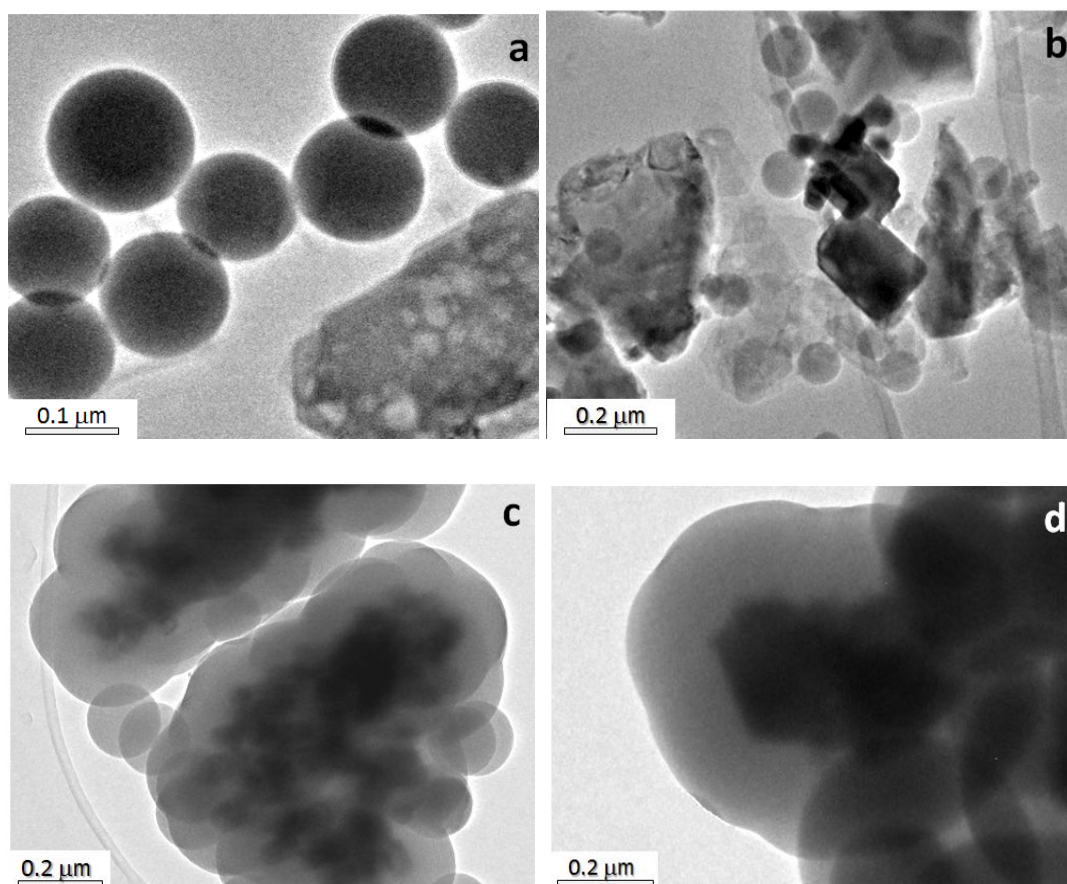


Figura 6. Micrografías TEM de nanocomposites: (a) ErSG6, (b) ErSG18, (c) ErHT6 y (d) ErHT18.

Se aprecia en la Figuras 6a y 6b que no parece existir un recubrimiento en los núcleos ErSG6 y ErSG18 y en su lugar parecen observarse aglomerados de partículas de muestras ErSG con esferas de  $\text{SiO}_2$  dispersas. Este fenómeno se visualiza con independencia del tiempo invertido en la reacción de recubrimiento.

Contrariamente, en los núcleos sintetizados por síntesis hidrotérmal (Figura 6c y 6d) pueden apreciarse zonas claramente diferenciadas: unas zonas más oscuras, constituidas por aglomerados de partículas y otras más claras rodeando a los aglomerados que se corresponden con el recubrimiento de sílice.

A la vista de los resultados, y dado que, en las condiciones descritas, no se consiguieron recubrimientos en las muestras preparadas por sol-gel, su estudio no constituye el interés de la investigación posterior que aquí se describe.

En la Figura 7 se exhiben micrografías de muestras que constituyen los núcleos a recubrir con sílice: ErHT, EuHT y DyHT.

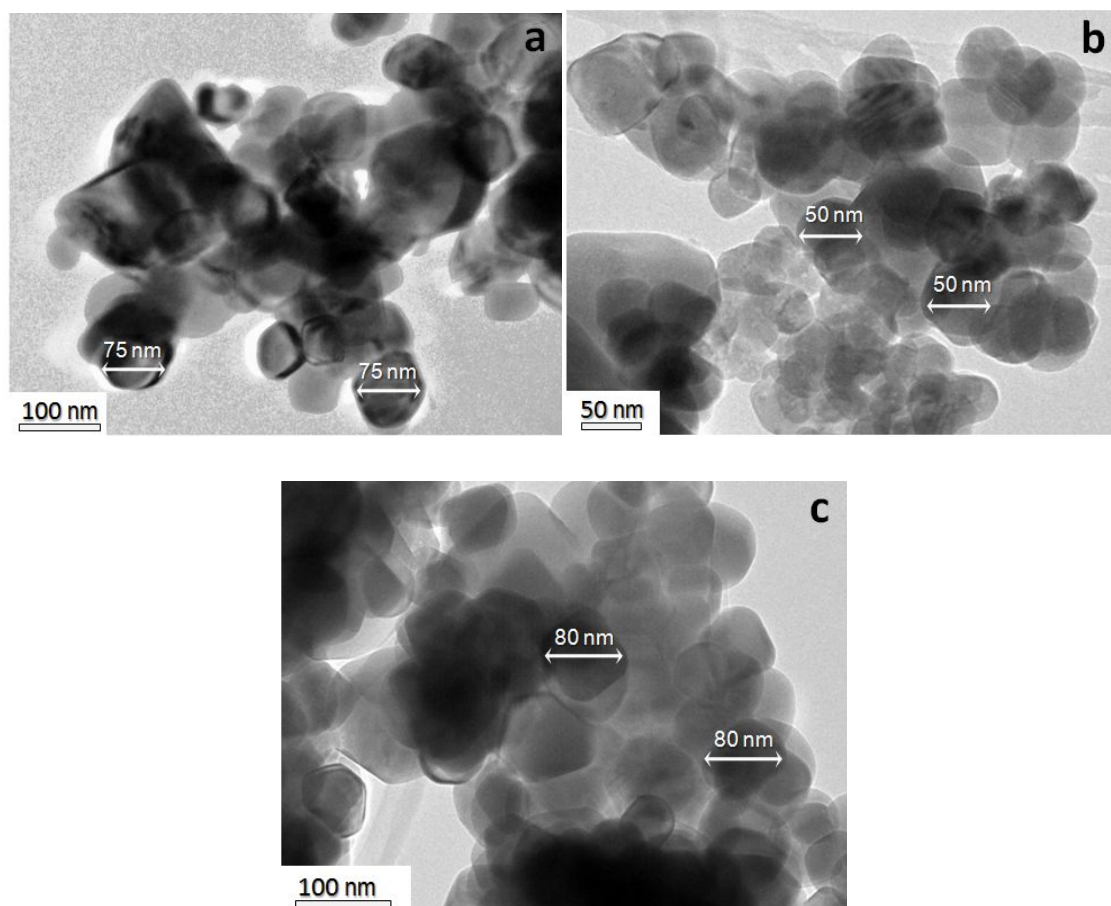
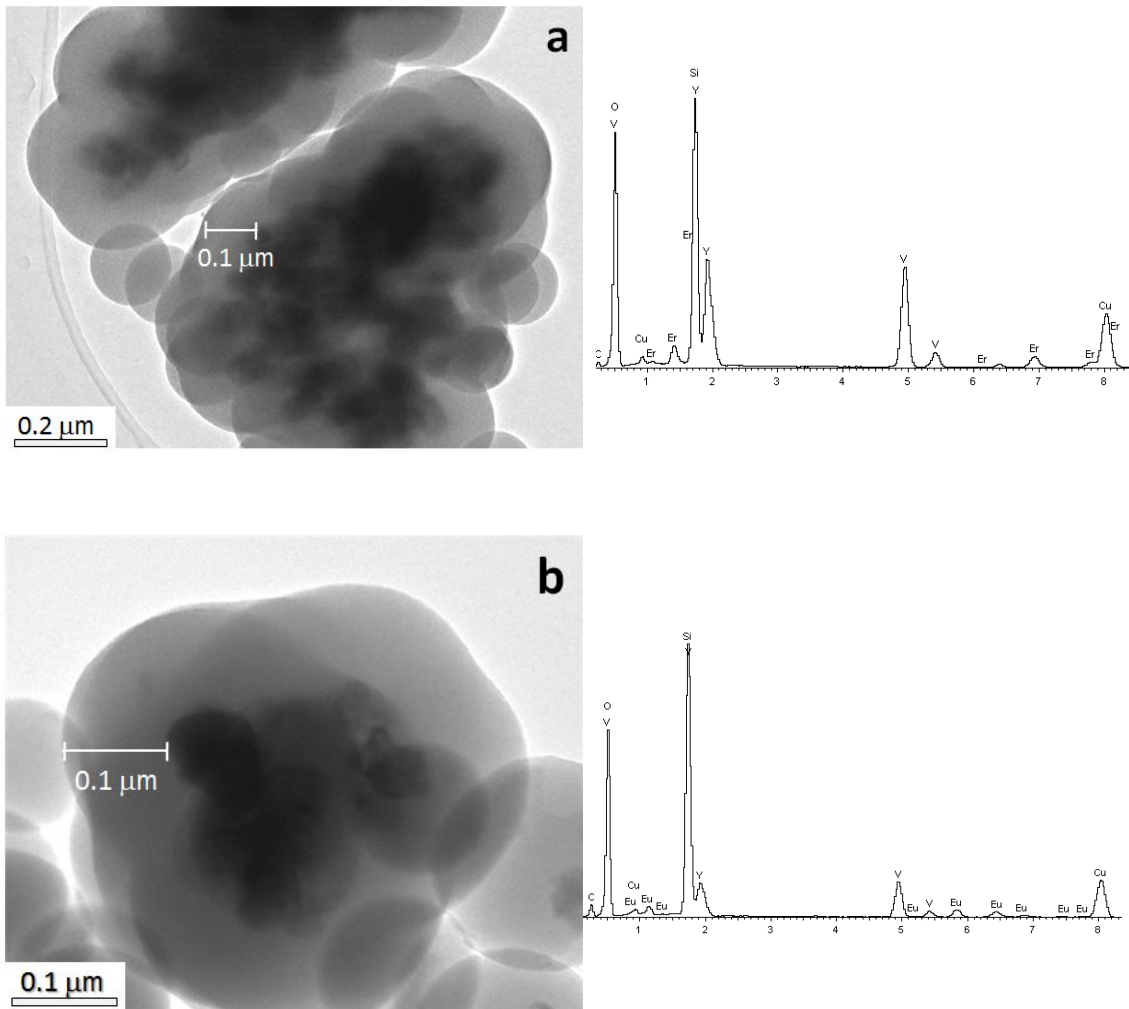


Figura 7. Micrografías TEM de núcleos: ErHT (a), EuHT (b) y DyHT (c).

Las imágenes de la Figura 7 muestran partículas de forma aproximadamente esférica, en buen acuerdo con las condiciones de síntesis utilizadas [11-13]. El tamaño medio de partícula determinado en cada muestra, indicado por flechas en la correspondiente micrografía, fue de 80 nm para la DyHT, muy similar al de la ErHT (75 nm); mientras que se hacen visibles partículas de menor tamaño en la muestra EuHT (50 nm). Todos esos tamaños son acordes con los determinados a partir de los máximos de difracción de rayos X (Tabla 1) y cabe indicar que en todos los casos se encontraron partículas aglomeradas, revelando el carácter nanocrystalino de los núcleos.

En la Figura 8 se presentan las imágenes de TEM de muestras que se recubrieron con sílice  $\text{Ln}^{3+}\text{YVO}_4 @ \text{SiO}_2$ , invirtiendo 6 horas en el proceso de recubrimiento.



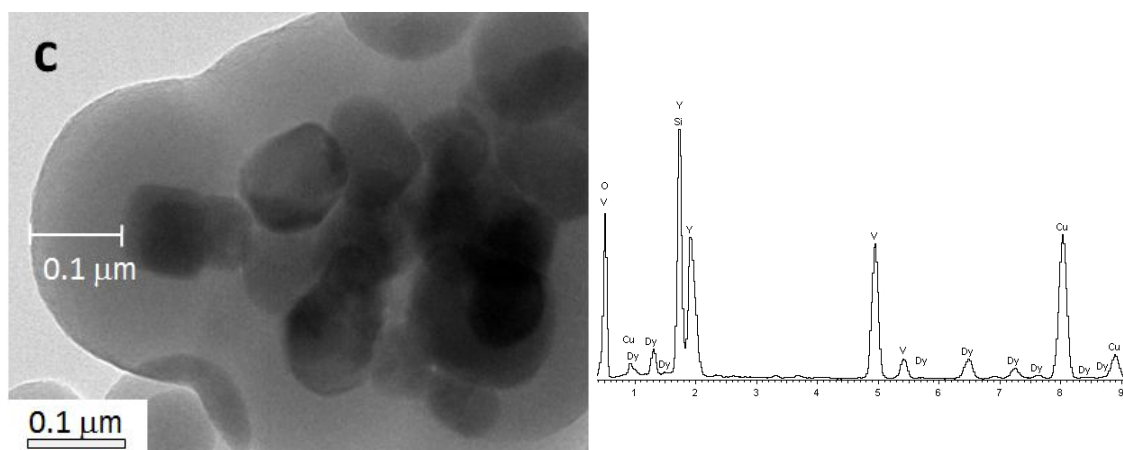


Figura 8. Imágenes TEM de muestras: (a) ErHT6, (b) EuHT6 y (c) DyHT6.  
Se incluyen los microanálisis EDS correspondientes.

En todas las imágenes pueden apreciarse dos zonas claramente diferenciadas: unas zonas más oscuras constituidas por aglomerados de nanopartículas y otras más claras rodeando a los aglomerados, que se corresponden con un espesor de aproximadamente  $0.1 \mu\text{m}$  de sílice. En todos los núcleos se consiguieron recubrimientos equivalentes.

En la Figura 9 se exponen, a modo de ejemplo, las imágenes de TEM de muestras que se recubrieron con sílice invirtiendo en su recubrimiento 18 horas: EuHT18 y ErHT18. Se aprecian también unas zonas más oscuras correspondientes a aglomerados de nanopartículas y otras zonas claras que se corresponden con el recubrimiento de sílice. Si se compara con el grosor observado en la Figura 8, el recubrimiento ha incrementado su espesor hasta  $0.25 \mu\text{m}$ . Estos resultados muestran que un tiempo de reacción más largo conduce a un recubrimiento más grueso.

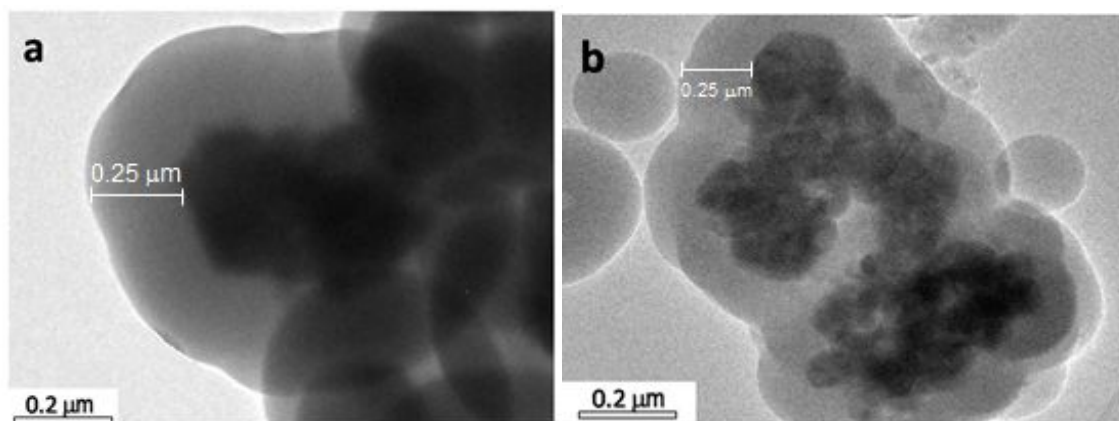
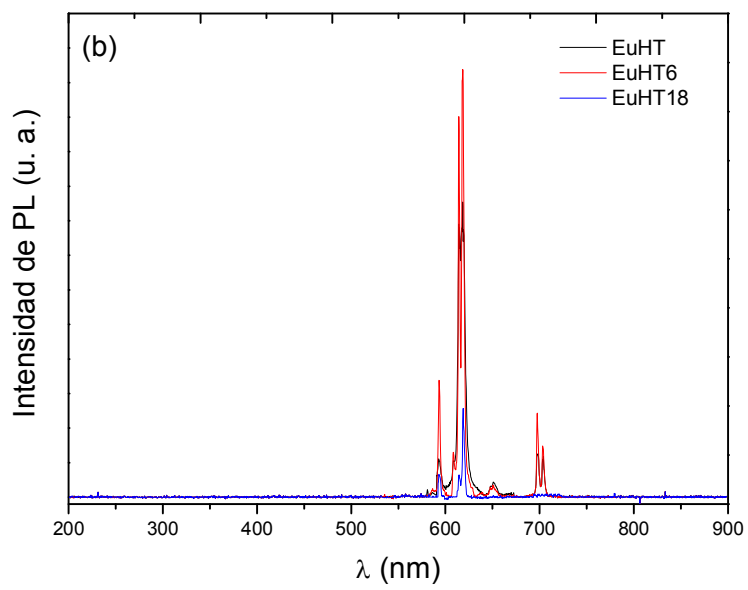
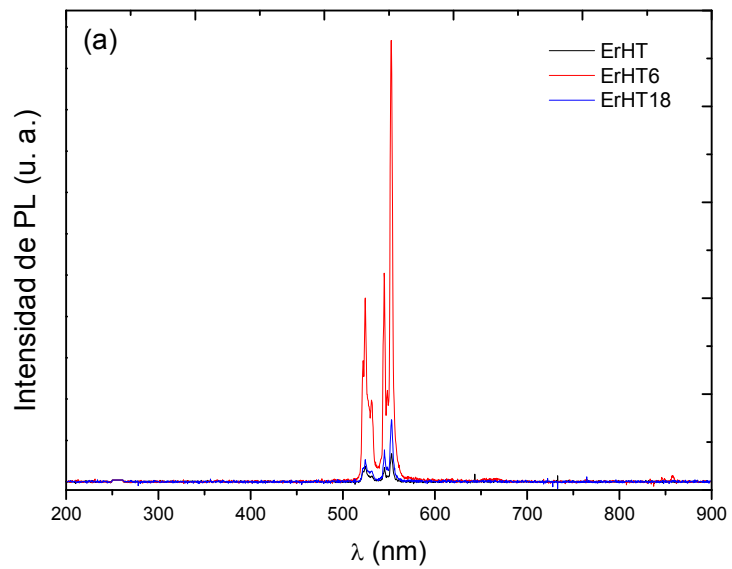


Figura 9. Imágenes TEM de las muestras: (a) ErHT18 y (b) EuHT18.

– **Espectroscopía de fotoluminiscencia.**

En las Figura 10 se muestran de forma comparativa los espectros de PL de los núcleos preparados por síntesis hidrotermal y los de sus nanocomposites. Ampliaciones de estos espectros se exponen en la Figura 11. Las posiciones de las líneas de emisión observadas en los espectros y su correspondiente asignación se muestran en la Figura 11.

En todos los casos, las líneas de emisión observadas en los espectros de PL están en buen acuerdo con las correspondientes a transiciones intraionicas 4f-4f de los cationes  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ , situados en un entorno de simetría  $D_{2d}$  al sustituir al  $\text{Y}^{3+}$  en la red  $\text{YVO}_4$  [11, 13-25]. Las bandas más intensas en torno a 550, 610 y 580 nm son atribuibles a las transiciones  $^2S_{11/2}$  y  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ ,  $^5D_J \rightarrow ^7F_J$  del  $\text{Eu}^{3+}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  y  $^6H_{13/2}$  del ion  $\text{Dy}^{3+}$ , respectivamente.



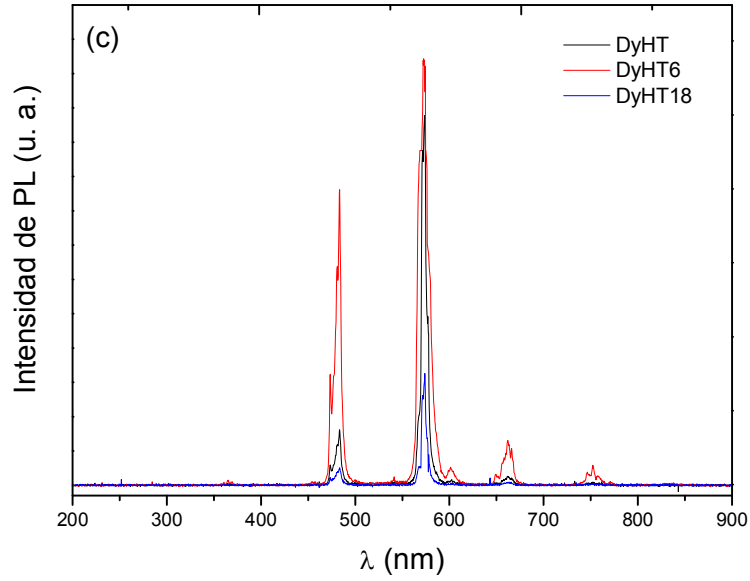


Figura 10. Espectros de PL de núcleos y nanocomposites sintetizados.

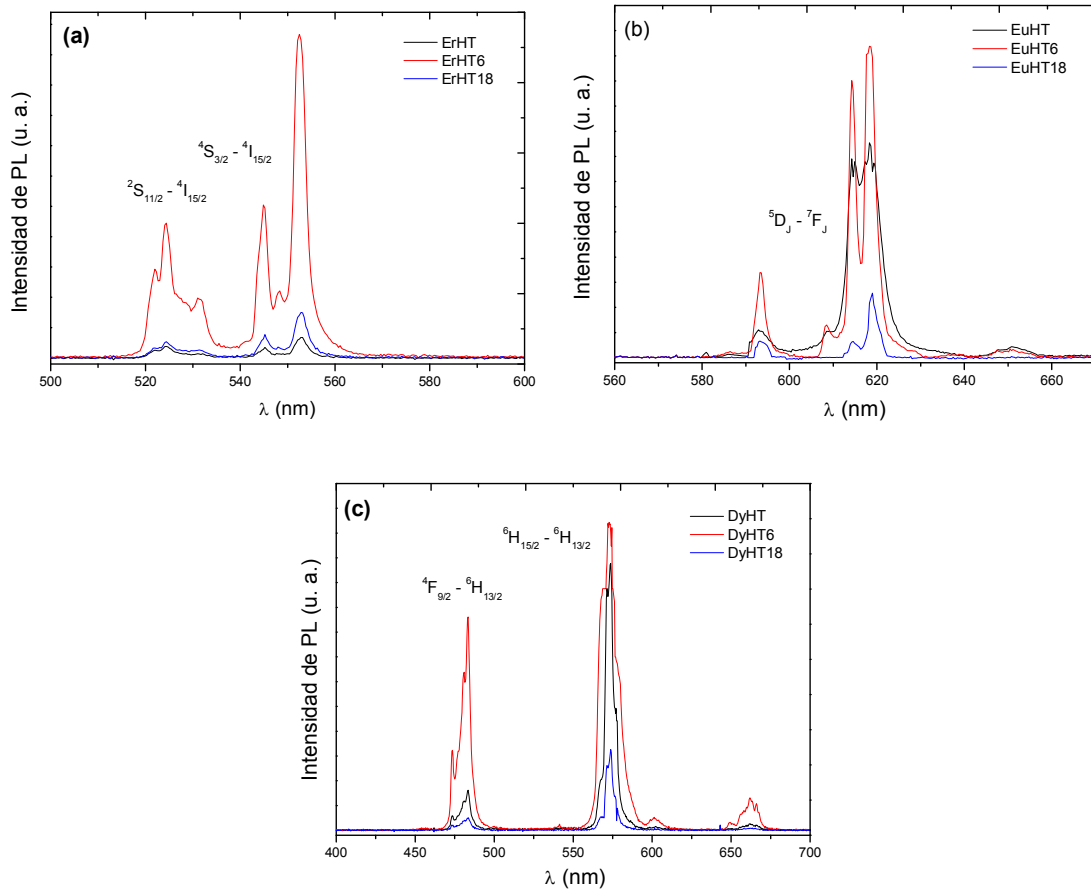


Figura 11. Ampliaciones de los espectros de PL mostrados en la Figura 10.

En la Figura 10 puede apreciarse un incremento de la intensidad de emisión PL cuando los diferentes núcleos luminiscentes se recubren con SiO<sub>2</sub>, invirtiendo en el proceso de recubrimiento un tiempo de reacción relativamente corto (6 horas). Es conocido que los nanomateriales poseen una alta densidad de defectos superficiales. Estos defectos pueden actuar como canales de recombinación de centros no radiativos para electrones y huecos y este hecho provocará una reducción del rendimiento cuántico de los nanofósforos [26]. Sin embargo, si las nanopartículas constitutivas de esos materiales se recubren con una cáscara homogénea, la densidad de defectos presentes en la superficie disminuye y, por consiguiente, la intensidad de luminiscencia aumenta.

Al comparar los espectros de PL de núcleos recubiertos con sílice empleando un mayor tiempo de reacción (18 horas) (Figura 11), se observa un efecto contrario al previamente descrito: una reducción de intensidad de las líneas de emisión. Cuando el núcleo luminiscente se recubre por una cubierta de sílice de mayor espesor, la intensidad de emisión disminuye [27]. Resultados análogos se han descrito por Balakrishnan y col. en muestras Eu<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> @ SiO<sub>2</sub> [28], donde se ha encontrado una clara reducción de la intensidad de emisión de los iones Eu<sup>3+</sup>.

Con independencia de la mayor o menor intensidad de emisión, tal y como se muestra en la Figura 12, se concluye que todos los nanocomposites sintetizados presentan una fuerte emisión luminiscente dentro del espectro visible: en la región del verde (correspondiente a la emisión del Er<sup>3+</sup>), rojo (emisión del Eu<sup>3+</sup>) y amarilla (debida a la emisión del Dy<sup>3+</sup>).

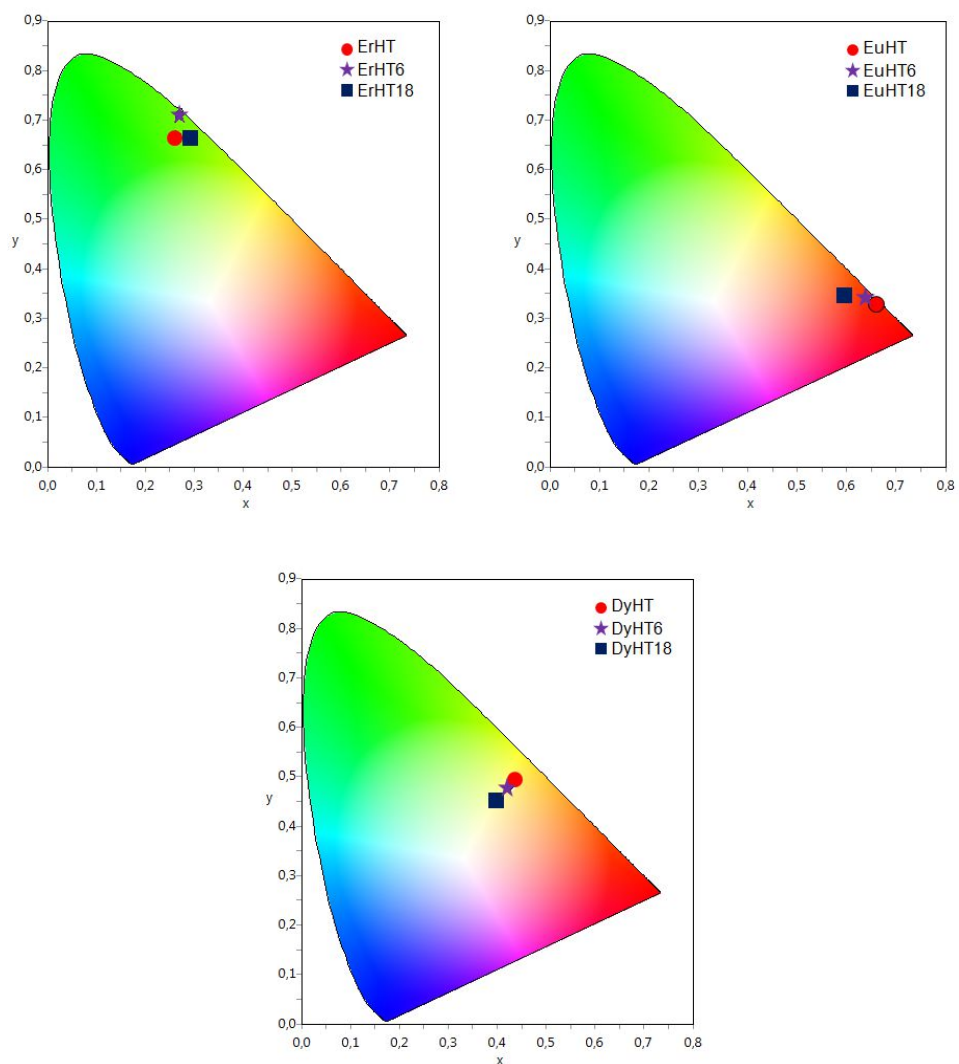


Figura 12. Coordenadas de color de muestras  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4 @ SiO_2$  con Ln = Er, Eu y Dy preparadas por síntesis hidrotermal.

## 5.8. Referencias.

- [1] Y. Liang, J. Ouyang, H. Wang, W. Wang, P. Chui, K. Sun, "Synthesis and characterization of core-shell structured  $\text{SiO}_2@\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  microspheres", *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 3689-3694.
- [2] R. S. Ningthoujama, L. Robindro Singh, V. Sudarsan, S. Dorendrajit Singh, "Energy transfer process and optimum emission studies in luminescence of core-shell nanoparticles:  $\text{YVO}_4:\text{Eu}-\text{YVO}_4$  and surface state analysis", *J. Alloy. Compd.* **484** (2009) 782-789.
- [3] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H.J. Zhang, Y.C. Han, "Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{A}$  (A=  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) phosphor films via sol-gel soft lithography", *Chem. Mater.* **14** (2002) 2224-2231.
- [4] R. L. Frost , K. L. Erickson , M. L. Weier , O. Carmody, "Raman and infrared spectroscopy of selected vanadates", *Spectrochim. Acta A* **61** (2005) 829-834.
- [5] B. K. Grandhe, V. R. Bandi, K. Jang, S. Ramaprabhu, S. S. Yi, J. H. Jeong, "Enhanced red emission from  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors prepared by simple co-precipitation method", *Electron. Mater. Lett.* **7** (2011) 161-165.
- [6] B. K. Grandhe, V. R. Bandi, K. Jang, S. Ramaprabhu, H. Lee, D. Shin, S. Yi, J. Jeong, "Multiwall carbon nanotubes assisted synthesis of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocomposites for display device applications", *Compos. Part B-Eng.* **43** (2012) 1192-1195.
- [7] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of IR and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Ed. Academic Press, 1991.
- [8] Y. Wang, W. Qin, J. Zhang, C. Cao, S. Lü, X. Ren, "Photoluminescence of colloidal  $\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{SiO}_2$  core/shell nanocrystals", *Opt. Commun.* **282** (2009) 1148-1153.
- [9] H. Wang, M. Yu, C. K. Lin, J. Lin, "Core-shell structured  $\text{SiO}_2@\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  phosphor particles: sol-gel preparation and characterization", *J. Colloid Interf. Sci.* **300** (2006) 176-182.

- [10] Y. Liang, J. Ouyang, H. Wang, W. Wang, P. Chui, K. Sun, "Synthesis and characterization of core-shell structured  $\text{SiO}_2@\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  microspheres", *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 3689-3694.
- [11] L. Alcaraz, J. Isasi, M. Fernández, C. Díaz-Guerra, "Effect of synthesis conditions on the structural characteristics and luminescence properties of  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanopowders", *Mater. Chem. Phys.* **145** (2014) 18-26.
- [12] L. Alcaraz, J. Isasi, C. Diaz-Guerra, "Effects of preparation method and pH variation on the structural characteristics and luminescence properties of  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{VO}_4$  and  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$  nanopowders", *J. Lumin.* **165** (2015) 105-114.
- [13] L. Alcaraz, J. Isasi, A. C. Caballero, J. G. Izquierdo, L. Bañares, "Nanopowders  $\text{Y}_{1-y}\text{Nd}_y\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  with  $y = 0$  and  $1$ ;  $x = 0, 0.1, 0.2$  and  $0.5$  synthesized by a sol-gel process. Relationship between morphological characteristics and optical properties", *J. Lumin.* **161** (2015) 110-116.
- [14] J. A. Capobianco, P. Kabro, F. S. Ermeneux, R. Moncorgé, M. Bettinelli, E. Cavalli, "Optical spectroscopy, fluorescence dynamics and crystal-field analysis of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{YVO}_4$ ", *Chem. Phys.* **214** (1997) 329-340.
- [15] C. A. Morrison, R. P. Leavitt, *Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals. In Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Ed. North Holland Publishing, 1982.
- [16] Z. Xu, X. Kang, C. Li, Z. Hou, C. Zhang, D. Yang, G. Li, J. Lin, " $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$  and  $\text{Er}$ ) Ion-Doped  $\text{YVO}_4$  Nano/Microcrystals with multiform morphologies: hydrothermal synthesis, growing mechanism and luminescent properties", *Inorg. Chem.* **49** (2010) 6706-6715.
- [17] M. J. Weber, "Probabilities for radiative and nonradiative decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ ", *Phys. Rev.* **157** (1967) 262-272.
- [18] K. Riwozki, M. Haase, "Colloidal  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  and  $\text{YP}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4:\text{Eu}$  nanoparticles: luminescence and energy transfer processes", *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 12709.

- [19] G. Pan, H. Song, Q. Dai, R. Qin, X. Bai, B. Dong, L. Fan, F. Wang, "Microstructure and optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$  activated  $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$  phosphors", *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 084910.
- [20] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, "Polarized spectra and crystal-field parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{YVO}_4$ ", *Phys. Rev.* **155** (1967) 178-187.
- [21] K. Riwotzki, M. Haase, "Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles:  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  (Ln= Eu, Sm, Dy)", *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 10129.
- [22] M. Yu, J. Lin, S.B. Huang, "Effects of x and  $\text{R}^{3+}$  on the luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in nanocrystalline  $\text{YV}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{RVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  thin-film phosphors", *Appl. Phys. A* **80** (2005) 353-360.
- [23] F. J. Manjón, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, A. H. Romero, D. Errandonea, K. Syassen, "Lattice dynamics of  $\text{YVO}_4$  at high pressures", *Phys. Rev. B* **81** (2010) 075202.
- [24] E. Cavalli, M. Bettinelli, A. Belletti, A. Speghini, "Optical spectra of yttrium phosphate and yttrium vanadate single crystals activated with  $\text{Dy}^{3+}$ ", *J. Alloy. Compd.* **341** (2002) 107-110.
- [25] R. Faoro, F. Moglia, M. Tonelli, N. Magnani, E. Cavalli, "Energy levels and emission parameters of the  $\text{Dy}^{3+}$  ion doped into the  $\text{YPO}_4$  host lattice", *J. Phys. Condens. Matter.* **21** (2009) 275501.
- [26] Z. Xu, X. Kang, C. Li, Z. Hou, C. Zhang, D. Yang, G. Li, J. Lin, " $\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Dy, Sm, and Er) ion-doped  $\text{YVO}_4$  nano/microcrystals with multiform morphologies: hydrothermal synthesis, growing mechanism and luminescent properties", *Inorg. Chem.* **49** (2010) 6706-6715.
- [27] S.-D. Han, J.-D. Kim, K.-W. Mayung, Y.-H. Lee, H. Yang, K. C. Singh, "Uniform and continuous  $\text{SiO}_2$  coating on  $\text{ZnS}$  phosphor", *Mater. Chem. Phys.* **103** (2007) 89-94.
- [28] S. Balakrishnan, A. Launikonis, P. Osvath, G. F. Swiegers, A. P. Douvalis, G. J. Wilson, "Synthesis and characterization of optically tuneable, magnetic phosphors", *Mater. Chem. Phys.* **120** (2010) 649-655.



## Capítulo 6

# **CONCLUSIONES**



Se recogen en este epígrafe las conclusiones derivadas de la investigación desarrollada dentro de los tres sistemas descritos.

### **Sistema Ln<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub>.**

1. Se han sintetizado muestras puras en el sistema Ln<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> con Ln = Eu, Nd, Dy y Er, empleando dos métodos de síntesis diferentes (sol-gel y síntesis hidrotermal) y variando el pH del medio de reacción. Algunas de ellas dopadas con cromo o con fósforo. La variación de la composición por sustitución de vanadio por cromo, hizo necesario, además, el empleo de un flujo de oxígeno que permitió estabilizar el estado de oxidación 5+ en el cromo.

2. Los resultados obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld y de los estudios de espectroscopía Raman de las muestras, revelan ligeras modificaciones en los parámetros de celdilla de la red tipo zircón, junto con una pequeña distorsión estructural, presente cuando el vanadio se sustituye por cromo o fósforo en las respectivas composiciones.

3. El estudio morfológico llevado a cabo por SEM y TEM, muestra variaciones en la forma y en el tamaño de las partículas dependiendo de las condiciones de síntesis utilizadas para su preparación. Así, la adición de un agente plantilla al medio de reacción promueve la formación de partículas de morfología esférica. Además, el incremento del contenido en cromo o en fósforo conduce a muestras constituidas por partículas de mayor tamaño.

4. Los espectros de fotoluminiscencia hacen visible que la sustitución de vanadio por cromo o fósforo en las muestras, dificulta la transferencia de energía eficaz ocurrida desde los grupos de vanadato a los iones de tierra rara y ello provoca una fuerte disminución de la intensidad de emisión PL.

**Sistema (Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup>): M<sub>0.5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.**

1. Se han obtenido muestras puras de composición M<sub>0.5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y M<sub>0.45</sub>Eu<sub>0.05</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> con M = Ca, Sr y Ba, empleando el método sol-gel y variación del pH del medio de reacción. En la preparación de las dopadas, la utilización de una corriente reductora N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> hizo posible la reducción total del Eu<sup>3+</sup> a Eu<sup>2+</sup>.

2. La sustitución parcial de M por calcio, estroncio y bario conduce la obtención de muestras cuyos parámetros de red presentan variaciones que se encuentran relacionadas con el tamaño de los radios iónicos de Shannon. También la sustitución de M por europio va a originar otras muestras cuya red tipo NASICON exhibe una pequeña distorsión estructural que queda evidenciada por el ensanchamiento de las bandas Raman y que puede ser justificada en base a vibraciones no equivalentes de los grupos PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

3. Las micrografías de TEM de muestras M<sub>0.5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y M<sub>0.45</sub>Eu<sub>0.05</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> dejan visibles, en todos los casos, partículas de morfología esférica y tamaño nanométrico, en buen acuerdo con las condiciones de síntesis utilizadas en las preparaciones.

4. Los espectros de fotoluminiscencia de muestras M<sub>0.45</sub>Eu<sub>0.05</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> revelan una fuerte emisión en la región verde-azul del espectro visible, correspondiente a la emisión del ion Eu<sup>2+</sup>, no habiéndose encontrado evidencias de la correspondiente al ion Eu<sup>3+</sup>. En los espectros de PL, la sustitución en la matriz M<sub>0.5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> de M por calcio, bario o estroncio provoca un desplazamiento del máximo de emisión a menores longitudes de onda.

**Sistema Ln<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>.**

1. Se han obtenido como fases únicas núcleos Y<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub> con Ln = Er, Eu y Dy empleando dos métodos (sol-gel y síntesis hidrotermal).

2. El estudio realizado por espectroscopía infrarroja de las muestras Y<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> señala la presencia de SiO<sub>2</sub>, con independencia del método de síntesis utilizado para la preparación de esos núcleos.

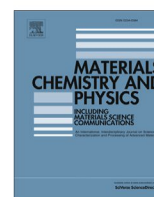
3. En los núcleos preparados por síntesis hidrotermal, las micrografías de TEM de muestras Y<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> hacen visibles recubrimientos totales y homogéneos, cuyo espesor varía en función del tiempo invertido en la reacción de recubrimiento. Esto no ocurre en los núcleos preparados por método sol-gel, donde se observa que no se recubren a pesar del tiempo empleado en la reacción de recubrimiento.

4. Las medidas de luminiscencia de los nanocomposites obtenidos muestran un incremento de la emisión luminiscente, pero únicamente cuando los núcleos se recubren con sílice de manera homogénea y con un espesor mínimo. Este hecho se produce por una disminución de los defectos superficiales implícitos en los nanofósforos sintetizados. Contrariamente, cuando el recubrimiento de sílice es más grueso, la intensidad de emisión disminuye de forma considerable



**ARTÍCULOS DERIVADOS  
DE ESTA TESIS**





# Effect of synthesis conditions on the structural characteristics and luminescence properties of $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanopowders



L. Alcaraz<sup>a</sup>, J. Isasi<sup>a,\*</sup>, M. Fernández<sup>a</sup>, C. Díaz-Guerra<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

<sup>b</sup>Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

## HIGHLIGHTS

- $Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  nanophosphors synthesized by a sol–gel process.
- Assessment of the particle morphology as a function of the synthesis conditions.
- Raman spectroscopy reveals structural distortions associated to chromium insertion.
- Chromium addition leads to a strong decrease of  $Eu^{3+}$  photoluminescence emission.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 8 April 2013

Received in revised form

30 October 2013

Accepted 28 December 2013

### Keywords:

Optical materials

Sol–gel growth

Photoluminescence spectroscopy

Raman spectroscopy and Scattering

## ABSTRACT

$Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) nanophosphors were synthesized under acid conditions ( $pH = 2$ ) by a one-step sol–gel process followed by a thermal treatment at 843 K in oxygen flow. The obtained nanopowders were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and by Raman and photoluminescence (PL) spectroscopies in a confocal microscope. The influence of pH on the structural characteristics and luminescence properties of the nanophosphors was also assessed. XRD measurements reveal a progressive loss of crystallinity as chromium substitutes for vanadium in the samples. Such replacement induces a progressive broadening of the Raman peaks as the Cr content increases, evidencing a certain structural distortion involving different  $(VO_4)^{3-}$  groups due to the insertion of  $Cr^{5+}$  ions into the host. TEM images of the obtained nanopowders show changes in the particle shape and size of samples grown at different pH values. The addition of chromium hampers an effective energy transfer from the vanadate groups to the  $Eu^{3+}$  ions. This results in a strong decrease of the PL emission intensity corresponding to the intraionic transitions of this rare earth, irrespective of the synthesis conditions of the nanopowders.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The study of rare earth vanadates  $LnVO_4$  ( $Ln = Y$  or lanthanides) is a subject of increasing interest within the scientific community due to their structural properties and potential applications as host materials for optically active ions [1–4].  $YVO_4$  doped with different rare earths has been the most investigated compound of the orthovanadates family. In particular,  $YVO_4:Eu$  is an efficient red-emitting phosphor. When excited with UV light, the photoluminescence quantum yield of the europium emission is a 70%

higher than that of undoped  $YVO_4$  [5]. These phosphors have been used in devices such as colour televisions, fluorescent lights, cathode ray tube displays, lasers and high-pressure mercury lamps [6–8]. More recently, the interest has been focused on the synthesis and luminescence properties of nano- and eventually submicron-size particle phosphors, due to their superior performance in devices such as field emission display [9]. In this sense, it should be mentioned that the optical properties of these materials are strongly influenced by the size and shape of their constituent nanoparticles, which in turn depends on the preparation method [10–12].

Several routes have been used to prepare  $YVO_4:Ln$  nanopowders, including combustion of aqueous solutions [13], co-precipitation reactions [14], hydrothermal and solvothermal

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 394 52 15; fax: +34 91 394 43 52.  
E-mail address: [isasi@quim.ucm.es](mailto:isasi@quim.ucm.es) (J. Isasi).



# Nanopowders $Y_{1-y}Nd_yV_{1-x}Cr_xO_4$ with $y=0$ and $1$ ; $x=0, 0.1, 0.2$ and $0.5$ synthesized by a sol–gel process. Relationship between morphological characteristics and optical properties



L. Alcaraz<sup>a</sup>, J. Isasi<sup>a,\*</sup>, A.C. Caballero<sup>b</sup>, J.G. Izquierdo<sup>c</sup>, L. Bañares<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Kelsen, 5, 28049 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Departamento de Química Física I and Centro de Láseres Ultrarrápidos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 21 November 2014

Received in revised form

27 December 2014

Accepted 30 December 2014

Available online 9 January 2015

### Keywords:

$YVO_4:Nd$  nanophosphors materials

Sol–gel method

Zircon structure

Photoluminescence

## ABSTRACT

$Y_{1-y}Nd_yV_{1-x}Cr_xO_4$  nanopowders with  $y=0$  and  $0.1$ ;  $x=0, 0.1, 0.2$  and  $0.5$ , have been synthesized by a sol–gel process followed by heating in an oxygen flow. This second treatment was done only in the case of samples containing chromium. The samples have been characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The structural analysis revealed that when chromium was inserted at vanadium-sites in  $Y_{0.9}Nd_{0.1}VO_4$ , the host retained the tetragonal symmetry corresponding to a zircon-type structure, attributed to the space group  $I4_1/amd$ . In addition, a loss of crystallinity was observed when chromium substitutes vanadium into the  $Y_{0.9}Nd_{0.1}VO_4$  host. The morphological studies revealed agglomerates of spherical particles whose size is increased with the Cr content and confirmed the composition of all synthesized samples. FTIR spectra of these samples exhibit a broadening and a slight shift of the bands around  $830\text{ cm}^{-1}$  towards higher values of frequency when the chromium content increases. The effect of vanadium substitution by chromium on the optical properties was also evaluated by UV–vis absorption and photoluminescence (PL) spectroscopies. The broad UV band absorption is due to the presence of  $Cr^{5+}$ . A decrease of PL emission is found when chromium substitutes vanadium in the  $YVO_4$  host.

© 2015 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

In recent years, many investigations have been carried out to synthesize nanopowders of lanthanide-doped  $YVO_4$  host in order to improve the optical properties of these materials [1–3]. These compounds have become vital to a wealth of advanced technologies those involving near-infrared (NIR) luminescence because of its exciting applications [4]. It is reported that the use of emitting materials photons in the NIR region is more suitable for biomedical applications than they emitting in the ultraviolet or visible region [5]. However, for its successful applications, many efforts over aspects such as reducing size into nanoscale or controlling morphology have attracted extensive research interest. Generally, conventional methods for obtaining these materials involve the use of high-temperature, which in most cases lead to large particle size, sometimes

exceeding the nanoscale [6]. Nanophosphors with spherical particles have been demonstrated to enhance light intensity distribution in comparison to that observed in phosphors containing particles of irregular shape [7]. New investigations are focusing on synthesis methods that can provide spherical particles of small size, such as solvothermal [3], colloidal [8] or hydrothermal [9] processes. Among them, the sol–gel method is known as one of the most effective synthesis procedures due not only to the simplicity and homogeneity of the reaction involved, but also to the possibility of preparing single-phase materials at relatively low temperature without the need of extensive grinding and milling [10,11].

Neodymium doped yttrium orthovanadate  $YVO_4:Nd$  is widely used as an outstanding laser material because of its excellent thermal, optical and mechanical properties as well as its high luminescence efficiency [12]. During the past decade,  $YVO_4:Nd$  has been extensively grown as single crystals by different methods, such as flux or floating zone [13], while less commonly as nanoparticles [9] or nanopowders [14]. This material has been used for diode-pumped solid state lasers based on both the broad absorption band

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 394 52 15; fax: +34 91 394 43 52.

E-mail address: [isasi@quim.ucm.es](mailto:isasi@quim.ucm.es) (J. Isasi).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jlumin](http://www.elsevier.com/locate/jlumin)

# Effects of preparation method and pH variation on the structural characteristics and luminescence properties of $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$ and $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$ nanopowders

L. Alcaraz<sup>a</sup>, J. Isasi<sup>a,\*</sup>, C. Díaz-Guerra<sup>b</sup><sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain<sup>b</sup> Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 29 December 2014

Received in revised form

22 April 2015

Accepted 23 April 2015

Available online 5 May 2015

## Keywords:

Phosphors

Sol–gel chemistry

Hydrothermal synthesis

Optical materials

Raman spectroscopy

Photoluminescence

## ABSTRACT

$Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  and  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  nanopowders were synthesized by both sol–gel and hydrothermal synthesis. The effects of the preparation method, pH variation and replacement of  $V^{3+}$  by  $Cr^{3+}$  on the structure, particle shape and luminescence properties were investigated. A higher crystallinity is observed in the samples prepared in acid conditions by the sol–gel process, as compared with those synthesized in basic conditions. The opposite trend is found in those samples prepared by hydrothermal synthesis. Broadening of the Raman peaks was observed in spectra of the nanophosphors incorporating Cr, evidencing a certain distortion or non-equivalency of vibrations of  $(VO_4)^{3-}$  groups. TEM micrographs show changes in the particle shape related to the synthesis conditions. Photoluminescence (PL) related to  $Er^{3+}$  intraionic transitions was observed in all the samples investigated. An enhanced PL emission was observed in samples with a high degree of crystallinity. Magnetization measurements confirm the +5 oxidation state of Cr in the samples.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The study of the structural characteristics and optical properties of lanthanide ion-doped nanophosphors has recently attracted considerable attention due to potential technological applications related to their wide emission range and high quantum efficiency [1–3]. Such efficiency is effectively achieved through energy transfer from the host matrix to the lanthanides ions, overcoming the low absorptions of parity forbidden 4f–4f transitions of  $Ln^{3+}$  [4]. In this sense,  $YVO_4$  has been used as a host for lanthanide ions, since high luminescence quantum yields are observed for the f–f transitions. This is an important compound in materials science and technology due to its high damage threshold, high conductivity, good mechanical properties and chemical stability. All these characteristics make it a good candidate to act as a host network of rare earth (RE) luminescent ions [5]. In fact, as a host network of such ions,  $YVO_4$  can be excited under the UV light irradiation, and the photon energy can be transferred efficiently from the excited vanadate to the RE luminescent center [6].

In  $YVO_4:Ln^{3+}$  nanophosphors, the lanthanide ions replace the yttrium ions in the  $YVO_4$  lattice. This site has  $D_{2d}$  symmetry, which

gives rise to a crystal field splitting of the energy levels and a characteristic intensity pattern of the luminescence lines. Because of the shielding of the lanthanides 4f electrons by the outer  $5s^2$  and  $5p^6$  shells, the f–f transitions are not influenced by external crystal fields, leading to sharp, distinct emission lines [7,8]. The intensity of transitions between different  $J$ -number levels depends on the symmetry of the local environment of the lanthanide ion and can be described in terms of the Judd–Ofelt theory.

Among lanthanides ions, the interest in  $Er^{3+}$ -doped materials has recently been driven by the improvement of solid state laser devices operating in the green spectral range and the search of materials for waveguides working in the near infrared region [9]. Actually, erbium-doped optical fibers are currently used in amplifiers for optical telecommunications, lasers for mechanical processing or medical applications [10].

The photoluminescence (PL) emission of  $Er^{3+}$  doped nanophosphors is generally dominated by intraionic transitions from the  $^4S_{3/2}$  and  $^2H_{11/2}$  excited states to the  $^4I_{15/2}$  ground state, both giving rise to strong emission in the green range of the visible spectrum. Nevertheless, the relative intensity of the different intraionic transitions can be modified by controlled variation of the composition of the host matrix, as well as the particle size and shape of the synthesized powders [11]. Previous works have shown that the latter characteristics can be tailored through modifications of the synthesis conditions (pH, temperature, concentration of reactants in aqueous media, etc.)

\* Corresponding author. Tel.: +34 913945215; fax: +34 913944352.

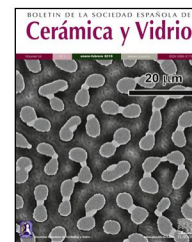
E-mail address: [isasi@quim.ucm.es](mailto:isasi@quim.ucm.es) (J. Isasi).



ELSEVIER

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE  
**Cerámica y Vidrio**

www.elsevier.es/bsecv



## Síntesis, caracterización estructural y morfológica de nanofósforos $\text{Ca}_{0,45}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$



Lorena Alcaraz<sup>a</sup>, Josefa Isasi<sup>a,\*</sup>, Marco Peiteado<sup>b</sup> y Amador Caballero<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España

<sup>b</sup> POEMMA-CEMDATIC, ETSI Telecomunicación (UPM), Madrid, España

<sup>c</sup> Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Madrid, España

### INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

#### Historia del artículo:

Recibido el 28 de septiembre de 2015

Aceptado el 22 de octubre de 2015

On-line el 31 de octubre de 2015

#### Palabras clave:

Sol-gel

Microscopía

Nanopartículas

Fósforos

### R E S U M E N

Muestras de composición  $\text{Ca}_{0,45}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  se sintetizaron utilizando un método de preparación que transcurre en 2 etapas: uso de un proceso sol-gel empleando medios de reacción ácido ( $\text{pH} \approx 2$ ) y básico ( $\text{pH} \approx 10$ ) y un calentamiento posterior de los polvos precursores en corriente de  $\text{N}_2:\text{H}_2$  (90:10) con el objeto de estabilizar el estado de oxidación 2+ en el europio. Los perfiles de difracción de rayos X obtenidos muestran reflexiones características de una estructura tipo NASICON de simetría romboédrica y grupo espacial R-3. Se aprecian máximos de reflexión más intensos para las muestras que se preparan usando un medio de reacción básico. Las medidas magnéticas confirman el estado de oxidación 2+ del europio en las muestras sintetizadas. Las imágenes de microscopía hacen visibles partículas de morfología esférica y tamaño nanométrico, en buen acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, lo que indica que estas muestras pueden resultar de utilidad en ciertos dispositivos luminiscentes.

© 2015 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### Synthesis, structural and morphological characterization of $\text{Ca}_{0,45}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ nanophosphors

#### A B S T R A C T

$\text{Ca}_{0,45}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  samples were synthesized by a preparation process in two step: a sol-gel method using two pH values, acid ( $\text{pH} \approx 2$ ) and basic pH ( $\approx 10$ ), and a subsequent treatment of the precursor powders in a  $\text{N}_2:\text{H}_2$  (90:10) flow in order to stabilized 2+ oxidation state of europium. X-ray diffraction patterns exhibit diffraction maxima typical of NASICON type structure of rhombohedral symmetry and space group R-3. Most intense diffraction maxima are seen for the samples prepared in a basic reaction medium. Magnetic measurements confirm 2+ oxidation state of europium cations in the synthesized samples. Microscopy images show particles of spherical shape and nanometric size according to X-ray diffraction results, indicating that these samples may be useful in certain luminescent devices.

© 2015 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

#### Keywords:

Sol-gel

Microscopy

Nanoparticles

Phosphors

\* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: [isasi@ucm.es](mailto:isasi@ucm.es) (J. Isasi).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.10.003>

0366-3175/© 2015 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

# Preparation of $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ nanopowders: structural characterization and luminescence emission study

L Alcaraz<sup>1</sup>, J Isasi<sup>1</sup>, C Díaz-Guerra<sup>2</sup>, M Peiteado<sup>3</sup> and A C Caballero<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, Spain

<sup>3</sup> POEMMA-CEMDATIC, ETSI Telecomunicación (UPM), Avda. Complutense 30, 28040 Madrid, Spain

<sup>4</sup> Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Kelsen 5, 28049 Madrid, Spain

E-mail: [isasi@ucm.es](mailto:isasi@ucm.es)

Received 31 August 2015, revised 30 November 2015

Accepted for publication 16 December 2015

Published 11 February 2016



CrossMark

## Abstract

$\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  nanophosphors have been synthesized by a sol-gel process under acid and basic conditions. In order to achieve the reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$ , europium-doped samples were treated in a reducing atmosphere flow. The effects of the different synthesis conditions and the partial substitution of calcium by europium ions on the structure of the samples were analyzed by x-ray diffraction (XRD) transmission electron microscopy (TEM) and micro-Raman spectroscopy. Luminescence and magnetic properties were investigated by photoluminescence (PL) spectroscopy and magnetic susceptibility measurements. XRD patterns can be indexed to a rhombohedral symmetry of space group R-3 with  $Z = 6$ , consistent with a NASICON-type structure. A higher crystallinity was found in the samples prepared under basic conditions. TEM images of all the synthesized samples show spherically shaped particles. A broadening of the Raman bands as a result of non-equivalent vibrations of the orthophosphate groups is observed for samples prepared under acid conditions. The same effect was found when calcium is substituted by europium into the  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  host. PL spectra exhibit strong emission in the blue-green spectral range due to  $\text{Eu}^{2+} 4f^65d^1-4f^7$  transitions and no evidence of  $\text{Eu}^{3+}$  emission. Magnetic measurements confirm the 2+ oxidation state of europium ions in all samples.

Keywords: sol-gel, phosphors, nanopowders, photoluminescence

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

The synthesis of luminescent materials with a suitable excitation range, high quantum yield, chemical stability and low thermal quenching is an increasingly active research field. This interest mainly arises from the problem of global energy demand. Solid-state lighting (SSL) based on rare earths have

become a promising alternative to conventional incandescent and fluorescent lamps for illumination [1–4]. These materials offer a high light output with low energy consumption [5, 6]. Currently, the development of this technology is focused toward phosphors exhibiting desirable color emission of high efficiency under UV excitation [7]. Over the years, obtaining white light based on the combination of different phosphors