

Síntesis, caracterización estructural y morfológica de nanofósforos $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$



Lorena Alcaraz^a, Josefa Isasi^{a,*}, Marco Peiteado^b y Amador Caballero^c

^a Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España

^b POEMMA-CEMDATIC, ETSI Telecomunicación (UPM), Madrid, España

^c 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

Microscopia

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 microscopia 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 (≈ 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 (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/>).

Introducción

Desde hace años se viene prestando especial atención al desarrollo de nuevos fósforos para su empleo en LEDs debido, sobre todo, a los grandes beneficios que aportan en relación a otras fuentes de luz convencionales [1,2]. Interés especial presenta la obtención de un fósforo emisor de luz blanca que incorpore en su composición fósforos que emitan en la zona del rojo, azul y verde del espectro visible [3,4]. Si bien los fósforos que emiten en el rojo (615–780 nm) y en la región verde (495–570 nm) del espectro visible han sido más estudiados, menos conocida es la emisión que se produce a una longitud de onda correspondiente al color azul, comprendida en el rango 425–495 nm.

Diversos estudios han mostrado que la emisión del catión Eu^{2+} se encuentra centrada en la zona azul del espectro visible [5–7] y, en base a estas evidencias experimentales, algunas investigaciones se encuentran hoy focalizadas hacia el aislamiento de fósforos que incorporen el catión Eu^{2+} en su composición. Hasta la fecha 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 $\text{M} = \text{Ba}^{2+}$, Ca^{2+} y Sr^{2+} que cristalizan con estructura tipo NASICON [8,9]. La red NASICON muestra una elevada estabilidad térmica, y como red anfitrión ofrece la posibilidad de albergar en su interior cationes tales como el europio en estados de oxidación 2+ o 3+. Considerando lo que se ha descrito con relación al aislamiento de fases $\text{M}_{0,5-x}\text{Eu}^{2+}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, rara vez se encuentra esa composición nominal, siendo normal que exista una reducción parcial del catión Eu^{3+} a Eu^{2+} . Tomando como punto de partida esos antecedentes, en el presente trabajo se recogen los resultados relativos a la preparación y a la caracterización estructural y morfológica de muestras $\text{Ca}_{0,45}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ que fueron preparadas en condiciones ácidas y básicas, siendo más tarde tratadas en corriente de $\text{N}_2:\text{H}_2$ (90:10) con el objeto de estabilizar en el europio el estado de oxidación 2+. La caracterización estructural y morfológica de las muestras se ha realizado haciendo uso de técnicas como la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión. El estado de oxidación del europio se ha determinado analizando las medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura.

Parte experimental

Síntesis

Para llevar a cabo la síntesis de las muestras de estequiometría $\text{Ca}_{0,45}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ los reactivos utilizados fueron: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_4$. Las 2 muestras ácidas ($\text{pH} \approx 2$) se prepararon adicionando al medio de reacción ácido cítrico (AC), que actúa como agente quelante y de plantilla. En el caso de las 2 básicas, el $\text{pH} \approx 10$ se alcanzó por adición de NH_3 al 25%. Los reactivos se disolvieron en agua y el conjunto de las disoluciones preparadas se sometió a calefacción hasta total evaporación. A continuación se adicionó etilenglicol (EG), que, actuando como precursor polimérico, posibilita

la obtención de geles. Estos geles se dejaron envejecer a temperatura ambiente y se secaron en estufa para aislar los correspondientes polvos precursores. Posteriormente con el fin de lograr la estabilización del estado de oxidación 2+ en el europio, en una segunda etapa las 4 muestras precursoras fueron sometidas a 2 tratamientos térmicos diferentes en corriente de $\text{N}_2:\text{H}_2$ (90:10): 1) a 750°C durante 12 h, y 2) a 850°C durante 24 h. Finalmente se aíslan 4 muestras sólidas de color negro y composición nominal $\text{Ca}_{0,45}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas fueron recogidos en un difractómetro Bruker LynxEye D8 Advance, utilizando radiación $\text{Cu K}_{\alpha 1}$. Los datos se registraron en un rango de 2θ ($^\circ$) comprendido entre 15 y 70° , con un tamaño de paso de $0,03^\circ$ y empleando un tiempo de conteo de 1 s. La dependencia de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura se registró bajo un campo magnético aplicado de 1 kOe utilizando un magnetómetro Quantum Design XLSQUID que opera entre 2–300 K. Las micrografías de microscopía electrónica de transmisión fueron obtenidas en un microscopio (TEM/STEM) JEOL 2100F operando a 200 kV. Para la preparación de las muestras, estas fueron dispersadas en n-butanol mediante ultrasonidos y unas gotas de esa suspensión se depositaron sobre una rejilla de cobre que se encuentra recubierta por una capa de carbono agujereada.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En la figura 1 se presentan los perfiles de difracción de las muestras de composición $\text{Ca}_{0,45}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ que se prepararon a diferentes valores de pH y que posteriormente fueron sometidas a los 2 diferentes tratamientos en corriente de $\text{N}_2:\text{H}_2$ (90:10). Como puede apreciarse, todas las reflexiones pueden indexarse en base a una simetría romboédrica de grupo espacial R-3 y $Z = 6$ [JCPDS: 00-033-0321], compatible con una estructura tipo NASICON. Constituye una excepción el perfil de difracción de la muestra preparada a $\text{pH} \approx 2$ y tratada a 850°C , donde además se pueden visualizar máximos de difracción correspondientes a la fase ZrO_2 . Asimismo, pueden observarse reflexiones más intensas en los perfiles de difracción de las muestras preparadas en medio básico, lo que indica que este medio favorece el logro de un mayor grado de cristalinidad.

En la tabla 1 se recogen los parámetros de red de las muestras que se han obtenido como fases únicas, calculados utilizando el programa Checkcell por consideración de los máximos de reflexión más intensos. Se presentan también los volúmenes de celda y los valores del tamaño medio cristallino calculados a partir de la ecuación de Debye-Scherrer [10]: $D_{\text{hkl}} = 0,89 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$.

Si se comparan los parámetros de red de las muestras $\text{Ca}_{0,45}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (tabla 1) con los obtenidos para otras de composición $\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ que fueron sintetizadas en condiciones similares a las que se describen en este trabajo ($\text{pH} \approx 2$): $a = b = 8,769(6)$ Å y $c = 22,648(5)$ Å; ($\text{pH} \approx 10$): $a = b = 8,779(2)$ Å y

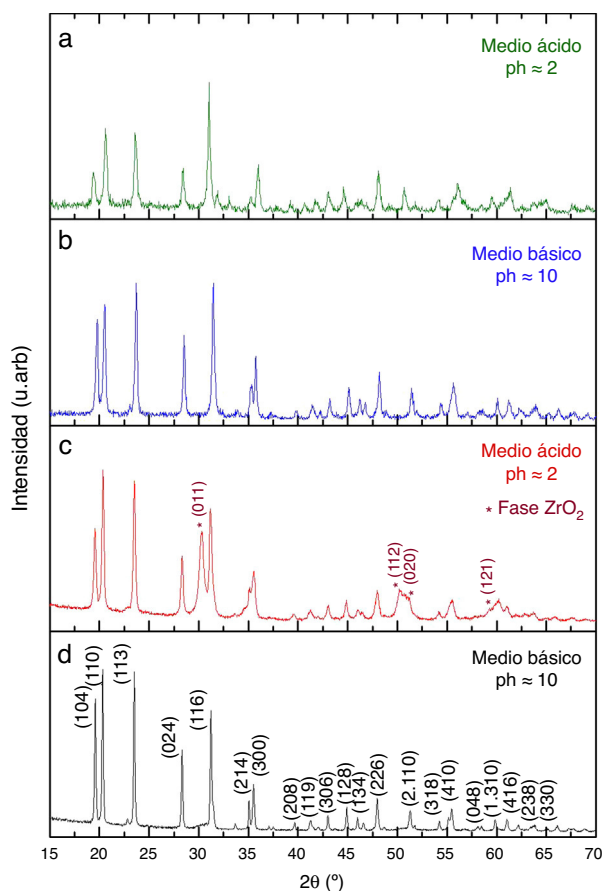


Figura 1 – Perfiles de difracción de las muestras de composición $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenidas a 750°C durante 12 horas (a,b) y a 850°C durante 24 horas (c,d).

$c = 22.671(3) \text{ \AA}$ [11], se infiere que la sustitución en la estructura tipo NASICON de calcio por europio provoca una leve reducción de los parámetros de celda $a = b$, mientras que el parámetro c se incrementa. Esta tendencia puede ser explicada en base a la rotación que experimentan los tetraedros $[\text{PO}_4]$ en torno al eje c cuando se introduce en la matriz un catión de mayor tamaño [9] ($r(\text{Ca}^{2+}) = 1,00 \text{ \AA}$; $r(\text{Eu}^{2+}) = 1,17 \text{ \AA}$) [12].

En la [tabla 1](#) también puede observarse un ligero incremento de los parámetros cristalinos y , por consiguiente, del volumen de la celda para las muestras preparadas en condiciones básicas, en relación con los valores que presentan las sintetizadas a pH ácido. Este resultado está en buen acuerdo con el valor del tamaño medio de partícula que se determina

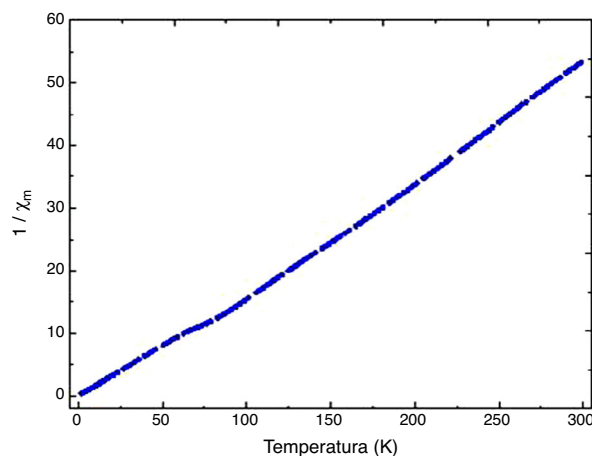


Figura 2 – $e-1$ vs. T de la muestra de composición $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ preparada en medio ácido y obtenida a 750°C durante 12 horas.

a partir de la ecuación de Debye-Scherrer, lo que confirma que un tamaño de partícula más grande conduce a una mayor cristalinidad.

Comparando finalmente los parámetros de red y el tamaño de partícula determinados ambos para las 2 muestras que se prepararon a $\text{pH} \approx 10$, se observa que es la obtenida a mayor temperatura la que presenta parámetros de red ligeramente superiores y un mayor tamaño medio de las partículas constitutivas, lo que vuelve a indicar que el incremento de temperatura también favorece la cristalinidad.

Medidas magnéticas

Con el fin de determinar si el tratamiento en corriente de $\text{N}_2:\text{H}_2$ (90:10) ha permitido la total reducción del estado de oxidación del europio de $3+$ a $2+$, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura. A modo de ejemplo, en la [figura 2](#) se presenta la variación de la inversa de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura para la muestra $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizada en medio ácido y sometida a 750°C durante 12 h. Un comportamiento lineal es apreciable en el rango de temperaturas analizado. El momento magnético efectivo calculado es de $6,9 \pm 0,2 \mu_B$, valor prácticamente equivalente al del catión Eu^{2+} [13] y significativamente distinto al correspondiente al Eu^{3+} ($3,4 \mu_B$). Este resultado confirma la presencia de Eu^{2+} en las muestras investigadas.

Tabla 1 – Valores de parámetros de red, volúmenes de celdilla y tamaño medio cristalino

Tratamiento térmico (temperatura/tiempo)	$a = b$ (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Tamaño medio cristalino (nm)
pH ≈ 2 (750 °C / 12 h)	8,753 (2)	22,735 (3)	1.741,84 (2)	28 ± 4
pH ≈ 10 (750 °C / 12 h)	8,758 (1)	22,738 (6)	1.744,06 (3)	30 ± 6
pH ≈ 10 (850 °C / 24 h)	8,767 (4)	22,744 (8)	1.748,11 (1)	52 ± 3

a

b

c

Figura 3 – Micrografías de TEM de las muestras de composición $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenidas a 750 °C durante 12 horas (a,b) y a 850 °C durante 24 horas (c).

Microscopia electrónica de transmisión

En la [figura 3](#) se presentan las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de las muestras sintetizadas como fases únicas. En todos los casos pueden observarse aglomerados de partículas con una morfología aproximadamente esférica, debido a la adición de ácido cítrico como agente plantilla al medio de reacción [14,15]. Tamaños de partículas dentro de la escala nanométrica se visualizan en las correspondientes micrografías. Los valores calculados (15-50 nm) se encuentran en buen acuerdo con los valores calculados a partir de los datos de difracción de rayos X. También puede apreciarse que para muestras sometidas al mismo tratamiento térmico, las sintetizadas a pH básico presentan tamaños medios de partículas mayores ([fig. 3a,b](#)). Este mismo resultado se visualiza en la [figura 3c](#), debido a que la muestra preparada a pH básico se calienta a una temperatura más elevada (850 °C) y ello incrementa aún más el tamaño de partícula conseguido al calentar a 750 °C.

Es conocido que las emisiones luminiscentes de fósforos constituidos por partículas esféricas y tamaño nanométrico habitualmente generan una mayor intensidad de luminiscencia, al producir una menor dispersión en relación a las de fósforos que contienen partículas de forma irregular [16]. Por tanto, es de esperar que las muestras investigadas en este trabajo, constituidas por nanopartículas esféricas y que contienen catión Eu^{2+} en su composición, puedan resultar potencialmente útiles para su empleo en ciertos dispositivos luminiscentes [11].

Conclusiones

Se sintetizaron muestras de composición $\text{Ca}_{0.45}\text{Eu}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ empleando un proceso sol-gel con variación en el pH del medio de reacción. Posteriormente, los polvos precursores fueron tratados en atmósfera reductora para lograr la estabilización del estado de oxidación 2+ en el catión europio. La caracterización estructural mediante DRX muestra la pureza de los polvos sintetizados, con la excepción de la muestra preparada a $\text{pH} \approx 2$ y a 850 °C. Se encuentra una mayor cristalinidad en las muestras preparadas en medio básico. Las medidas magnéticas

confirman el estado de oxidación 2+ del europio en las muestras investigadas. La caracterización morfológica de los polvos sintetizados encontró partículas de morfología esférica y tamaño nanométrico que pueden resultar de utilidad para su empleo en ciertos dispositivos luminiscentes.

Financiación

Los autores agradecen la financiación concedida para la realización de este trabajo a la Fundación Neurociencias y Envejecimiento a través de los proyectos 114/2013, 177/2013 y 359/2014, así como al MINECO a través del proyecto SCOPA (MAT2013-40722-R).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Zukauskas, M.S. Shur, R. Gaska, Light emitting diodes: Progress in solid-state lighting, *Mater. Res. Bull.* 26 (2001) 764–769.
- [2] Y. Narukawa, J. Narita, T. Sakaomto, T. Yamada, H. Narimatsu, M. Sano, et al., Recent progress of high efficiency white LEDs, *Phys. Status Solidi A* 204 (2007) 2087–2093.
- [3] P. Dorenbos, The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds, *J. Lumin.* 11 (1976) 173–182.
- [4] H.Y.-P. Hong, Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 173–182.
- [5] S.H.M. Poort, H.M. Reijnhoudt, H.O.T. van der Kuip, G. Blasse, Luminescence of Eu^{2+} in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row, *J. Alloy Compd.* 241 (1996) 75–81.
- [6] V. Ramesh Kumar, K.V. Narasimhulu, N.O. Gopal, J.L. Rao, EPR and optical investigations of Eu^{2+} -doped BaFCl phosphor, *Physica B* 348 (2004) 446–453.
- [7] I.M. Nagpure, K.N. Shinde, S.J. Dhoble, K. Animesh, Photoluminescence characterization of Dy^{3+} and Eu^{2+} ion in $\text{M}^5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($\text{M} = \text{Ba, Sr, Ca}$) phosphors, *J. Alloy Compd.* 481 (2009) 632–638.
- [8] M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno, Structural investigation of Eu^{2+} emissions from alkaline earth zirconium phosphate, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 730–735.
- [9] T. Masui, K. Koyabu, S. Tamura, N. Imanaka, Synthesis of a new NASICON-type blue luminescent material, *J. Alloy Compd.* 418 (2006) 73–76.

- [10] M.I. Mendelson, Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 443–446.
- [11] L. Alcaraz, J. Isasi, C. Díaz-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: Appl. Phys.* (2015), enviado agosto.
- [12] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767.
- [13] 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.
- [14] L. Alcaraz, J. Isasi, C. Díaz-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.
- [15] L. Alcaraz, J. Isasi, M. Fernandez, 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.
- [16] 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.