

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Facultad de Ciencias

Departamento de Física Aplicada



Tesis Doctoral

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND
SPECTROSCOPIC STUDY OF NANOCRYSTALLINE
AND MICROCRYSTALLINE MATERIALS

Rosa Martín Rodríguez

Santander, Noviembre de 2010

Chapter 7

Conclusiones

Las conclusiones más importantes del trabajo desarrollado y presentado en esta tesis pueden resumirse de la siguiente manera:

- Se han sintetizado nanopartículas de $Y_2O_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$ por dos métodos distintos; en un molino de bolas planetario y mediante una reacción de combustión. En el caso de las muestras preparadas en el molino, se alcanza un tamaño de partícula estacionario de unos 25 nm, mientras que el tamaño estimado para las nanopartículas obtenidas por combustión es de 10-15 nm. Sin embargo, es necesario calcinar las muestras para reducir la contaminación en la superficie de las mismas, y el tamaño final obtenido es de unos 50 nm. Todas las muestras se han protegido introduciéndolas en capilares o recubriéndolas con SiO_2 para el estudio de sus propiedades ópticas. La presencia de la capa de SiO_2 en la superficie podría ser el paso inicial para la funcionalización de las muestras nanocristalinas de $Y_2O_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$. Se ha estudiado la dependencia de las propiedades ópticas con el método de síntesis o la concentración de impurezas. La relación de intensidades de las emisiones roja y verde del Er^{3+} puede modificarse cambiando la concentración de Yb^{3+} . La emisión de UC es más intensa y presenta tiempos de vida más largos en el caso de las muestras preparadas en el molino. Se ha identificado un aumento de la emisión roja cuando se excita en el IR. Se ha establecido que el mecanismo principal responsable de la luminiscencia de UC es un proceso GSA/ETU.

- Se han preparado muestras nanocristalinas de NaYF_4 : 2% Er^{3+} , 20% Yb^{3+} en un molino planetario de dos maneras diferentes, obteniendo en ambos casos un tamaño de partícula de unos 30 nm. La muestra obtenida tras la molienda del polvo microcristalino (*bulk*) durante 1 hora presenta la eficiencia de UC más alta pero sin embargo es todavía mucho menos eficiente que el *bulk*. Esta disminución de la eficiencia se ha relacionado con la contaminación de la superficie de los nanocristales durante el proceso de molienda, la aparición de la fase cúbica $\alpha\text{-NaYF}_4$, y el aumento del cociente superficie/volumen en las nanopartículas.
- Se han preparado nanopartículas de GGG y YAG co-dopadas con $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ mediante el método Pechini de síntesis sol-gel, con un tamaño de partícula de unos 30-40 nm. Se han estudiado e identificado las emisiones verde y azul del Tb^{3+} así como la luminiscencia roja del Eu^{3+} . Se ha observado emisión visible de UC en ambos iones, Tb^{3+} y Eu^{3+} , tras la excitación en el IR a 10250 cm^{-1} . Tanto los resultados experimentales como el modelo teórico de *rate equations* confirman la sensitización cooperativa como el mecanismo responsable de la luminiscencia de UC. Se ha comprobado que la presencia de impurezas no deseadas de Er^{3+} y su emisión tras la excitación a 10250 cm^{-1} en las muestras co-dopadas con $\text{Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ no es relevante para la luminiscencia de UC del Eu^{3+} .
- Se ha llevado a cabo un estudio espectroscópico exhaustivo en muestras microcristalinas de LMA impurificado con distintas concentraciones de Mn^{2+} e Yb^{3+} . El sistema LMA cristaliza en la fase *magnetoplumbita* en la cual los iones de Mn^{2+} ocupan sitios de coordinación tetrahédrica. Se ha observado luminiscencia de UC en el Mn^{2+} así como emisión de pares de Yb^{3+} en todas las muestras. Se ha demostrado por espectroscopia resuelta en tiempo y experimentos en función de la concentración, que la luminiscencia de UC en LMA: 1% Mn^{2+} , 1% Yb^{3+} y LMA: 2% Mn^{2+} , 5% Yb^{3+} tiene lugar mediante el mecanismo GSA/ESA, mientras que existe una contribución GSA/ETU adicional en LMnA: 1% Yb^{3+} . El modelo teórico de *rate equations* confirma los mecanismos de UC propuestos considerando la formación de dímeros $\text{Mn}^{2+}\text{-Yb}^{3+}$. Se ha observado luminiscencia de UC en todas las muestras a temperatura

ambiente e incluso por encima de 500 K en el caso de LMA: 2%Mn²⁺, 5%Yb³⁺, siendo esta emisión de UC un orden de magnitud más intensa. La luminiscencia de UC en LMA: 2%Mn²⁺, 5%Yb³⁺ es muy intensa hasta temperatura ambiente, pero a temperaturas más elevadas tanto la intensidad como el tiempo de vida disminuyen de la misma manera debido a procesos no radiativos. Por el contrario, en el caso de LMnA: 1%Yb³⁺ se ha detectado una disminución de la intensidad de emisión por encima de 100 K mientras que el tiempo de vida permanece constante hasta RT, lo que se ha atribuido a una disminución de la excitación efectiva de los iones de Mn²⁺.

- Se ha estudiado la dependencia de las propiedades ópticas de nanopartículas de GGG impurificadas con Cr³⁺ en función de la temperatura y la presión. Es bien conocido que las técnicas de alta presión permiten modificar el acoplamiento de los estados ⁴T₂ y ²E del Cr³⁺ de manera continua. Al disminuir la temperatura se ha observado una transformación del espectro de emisión pasando de una banda ancha debida a la transición ⁴T₂ → ⁴A₂, a líneas finas asociadas a la luminiscencia desde el estado ²E, acompañada de un aumento del tiempo de vida. Este comportamiento en función de la temperatura es análogo a la dependencia con la presión observado anteriormente en el *bulk*. Por el contrario, la influencia de la alta presión en la luminiscencia para los nanocristales de GGG: Cr³⁺ es ligeramente distinta. Aunque se observa un cambio de banda ancha a emisión tipo rubí, la estructura fina no se resuelve a RT ni siquiera a 20 GPa. Se ha modelizado la dependencia del tiempo de vida con la presión y la temperatura teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita entre los estados ⁴T₂ y ²E.
- Se han sintetizado nanopartículas de CdS con estructura ZB de unos 5 nm de tamaño en un molino de bolas planetario. La transición de fase ZB → NaCl se ha demostrado mediante medidas experimentales de absorción óptica, espectroscopia Raman y difracción de rayos X bajo presión. El gap de energía directo en la fase ZB aumenta con la presión siendo el coeficiente lineal 31 ± 4 meV/GPa, el cambio de

gap directo a indirecto tiene lugar por encima de 6 GPa, y en la fase NaCl la dependencia del gap indirecto con la presión es de -35 ± 5 meV/GPa. La energía de los modos Raman LO y 2LO aumenta con la presión, la desaparición de dichos modos por encima de 6.0-6.5 GPa es también una evidencia clara de la transición de ZB a NaCl en nanopartículas de CdS. Asimismo, las medidas Raman muestran que en la descompresión la estructura ZB se recupera a presión ambiente. Los experimentos de difracción de rayos X bajo presión también prueban que la transición de fase en los nanocristales de CdS ocurre a partir de 5.4 GPa. Los valores del módulo de bulk obtenidos para las estructuras ZB y NaCl son, respectivamente, $B_0 = 74 \pm 2$ GPa y $B_0 = 107 \pm 5$ GPa. Todos los experimentos llevados a cabo demuestran que la presión a la que se produce la transición es mucho mayor que en el caso del *bulk*.

- La transición de fase irreversible $W \rightarrow \text{NaCl}$ en nanopartículas de ZnO y ZnO: 5%Co²⁺ (4 nm de tamaño) se ha puesto de manifiesto en experimentos de absorción y Raman a alta presión. Los espectros de absorción en función de la presión en nanocristales de ZnO muestran un desplazamiento del gap óptico hacia el azul (20 ± 2 meV/GPa) hasta 14 GPa; produciéndose la transición de fase a esa presión. Los espectros de absorción en el caso de nanocristales de ZnO: 5%Co²⁺ presentan, además de la absorción del gap, una banda de transferencia de carga así como una banda de absorción asociada al Co²⁺ en coordinación tetrahédrica. En la muestra impurificada la variación de la absorción del Co²⁺ indica que la transición de fase tiene lugar de forma progresiva, empezando en torno a 4-5 GPa, hasta completarse a 14 GPa. Este resultado es opuesto a la transición brusca previamente descrita en *bulk* y láminas delgadas de ZnO: Co²⁺. Los espectros de absorción al relajar la presión indican la metaestabilidad de la fase NaCl para las nanopartículas en condiciones ambiente. La dependencia con la presión de la energía del modo Raman E_2^{High} también demuestra que la transición de fase $W \rightarrow \text{NaCl}$ se completa a 15 GPa, y que los nanocristales de ZnO: 5%Co²⁺ permanecen en la estructura NaCl a presión ambiente.

List of Publications

1. **R. Martín-Rodríguez**, R. Valiente, C. Pesquera, F. González, C. Blanco, V. Potin and M.C. Marco de Lucas. OPTICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE-COATED $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$, YB^{3+} OBTAINED BY MECHANO-CHEMICAL AND COMBUSTION SYNTHESIS. *J. Lumin.*, **129**, 1109-1114 (2009).
2. **R. Martín-Rodríguez**, R. Valiente, S. Polizzi, M. Bettinelli, A. Speghini and F. Piccinelli. UPCONVERSION LUMINESCENCE IN NANOCRYSTALS OF $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ AND $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ DOPED WITH $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ AND $\text{Eu}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12195-12200 (2009).
3. **R. Martín-Rodríguez**, R. Valiente and M. Bettinelli. ROOM-TEMPERATURE GREEN UPCONVERSION LUMINESCENCE IN $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$, Yb^{3+} UPON INFRARED EXCITATION. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 091913 1-3 (2009).
4. R. Valiente, F. Rodríguez, J. González, H.U. Güdel, **R. Martín-Rodríguez**, L. Nataf, M.N. Sanz-Ortiz and K. Krämer. HIGH PRESSURE OPTICAL SPECTROSCOPY OF Ce^{3+} -DOPED $\text{Cs}_2\text{NaLuCl}_6$. *Chem. Phys. Lett.*, **481**, 149-151 (2009).
5. **R. Martín-Rodríguez**, R. Valiente, F. Rodríguez and J. González. OPTICAL ENERGY GAP ON ZINC-BLENDE CdS NANOPARTICLES UNDER HIGH PRESSURE. *High. Press. Res.*, **29(4)**, 482-487 (2009).
6. **R. Martín-Rodríguez**, R. Valiente, F. Rodríguez, F. Piccinelli, A. Speghini and M. Bettinelli. TEMPERATURE DEPENDENCE AND TEMPORAL DYNAMICS OF Mn^{2+} UPCONVERSION LUMINESCENCE SENSITIZED BY Yb^{3+} IN CODOPED $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. *Phys. Rev. B*, **82**, 075117 1-7 (2010).

7. C. Renero-Lecuna, R. Valiente, **R. Martín-Rodríguez**, J. González, F. Rodríguez, K. Krämer and H.U. Güdel. MULTI-SITE SELECTIVE SPECTROSCOPY AND HIGH PRESSURE UPCONVERSION IN NaYF_4 : Er^{3+} , Yb^{3+} . In preparation.
8. **R. Martín-Rodríguez**, R. Valiente, F. Rodríguez and M. Bettinelli. TEMPERATURE AND PRESSURE DEPENDENCE OF THE OPTICAL PROPERTIES OF Cr^{3+} -DOPED GGG NANOPARTICLES. In preparation.
9. **R. Martín-Rodríguez**, J. González, R. Valiente, F. Aguado, D. Santamaría and F. Rodríguez. X-RAY DIFFRACTION, OPTICAL ABSORPTION AND RAMAN MEASUREMENTS OF CDS UNDER HIGH PRESSURE. In preparation.
10. **R. Martín-Rodríguez**, R. Valiente, J. González, G. Almonacid, A. Segura, F. Aguado, F. Rodríguez, M.A. White and D.R. Gamelin. METASTABILITY OF WURTZITE AND ROCK-SALT PHASES IN $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ NANOPARTICLES INVESTIGATED BY OPTICAL ABSORPTION AND RAMAN SPECTROSCOPY UNDER HIGH PRESSURE. In preparation.

