



UNIVERSITAT
JAUME·I

**Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals
Departament de Química Inorgànica i Orgànica
Àrea de Química Inorgànica**

**SÍNTESIS *ONE-POT* Y PROPIEDADES
FOTOLUMINISCENTES DE NANOCRISTALES
SEMICONDUCTORES II-VI DOPADOS CON EUROPIO (III)**

TESIS DOCTORAL

José Planelles Aragón

Memoria para optar al grado de:
DOCTOR-mención Doctor Europeo

Dirección

Dra. Purificación Escribano López
Dra. Eloisa Cordoncillo Cordoncillo

Castellón, 2012



UNIVERSITAT
JAUME·I

**Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals
Departament de Química Inorgànica i Orgànica
Àrea de Química Inorgànica**

**ONE-POT SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENT
PROPERTIES OF EUROPIUM (III)-DOPED II-VI
SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS**

PhD Thesis

José Planelles Aragón

Supervised by

Purificación Escribano López
Eloisa Cordoncillo Cordoncillo

Castellón 2012



Dña. PURIFICACIÓN ESCRIBANO LÓPEZ y Dña. ELOISA CORDONCILLO CORDONCILLO, catedráticas de Química Inorgánica del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón

CERTIFICAN: Que la tesis doctoral titulada “Síntesis *one-pot* y propiedades fotoluminiscentes de nanocristales semiconductores II-VI dopados con europio (III)” cuya memoria presenta D. José Planelles Aragón, para optar al grado de **DOCTOR**-mención **doctor europeo**, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón.

Castellón, 2012

Fdo. Eloisa Cordoncillo Cordoncillo

Fdo. Purificación Escribano López

als que m'estimen

a la memòria de Puri Escibano

ÍNDICE

Introducción

i. Objetivos de la tesis	3
ii. Organización de los contenidos	4
iii. Difusión de los resultados	6

Capítulo 1: Fundamentos

1.1. Nanomateriales	13
1.2. Nanocristales semiconductores	16
1.2.1. Estructura electrónica	17
1.2.2. Modelo de masas efectivas	27
1.2.3. Métodos de preparación	32
1.2.4. Aplicaciones	35
1.3. Lantánidos y luminiscencia	38
1.3.1. Fenómenos luminiscentes	39
1.3.2. Propiedades luminiscentes de los iones lantánidos	42
1.3.3. Estudio de la luminiscencia del ión Eu^{3+}	47

Capítulo 2: Optimización de matrices *sol-gel* para la síntesis de nanocristales semiconductores

2.1. Introducción	
2.1.1. Metodologías de síntesis <i>sol-gel</i>	55
2.1.2. Síntesis de nanocristales de CdS embebidos en matrices <i>sol-gel</i>	58
2.2. Objetivos	62
2.3. Resultados y discusión	63
2.3.1. Análisis térmicos	63

2.3.2. Caracterización estructural	71
2.3.3. Caracterización microestructural	77
2.3.4. Caracterización óptica	84
2.4. Conclusiones	86
2.5. Sección experimental	
2.5.1. Síntesis de nanocristales de CdS en SiO ₂	87
2.5.2. Síntesis de nanocristales de CdS en TiO ₂	88
2.5.3. Síntesis de nanocristales de CdS en ZrO ₂	88
2.5.4. Instrumentación	89

Capítulo 3: Nanocristales de CdS dopados con iones Eu³⁺ obtenidos por metodología *sol-gel*

3.1. Introducción	
3.1.1. Dopado de nanocristales semiconductores con iones lantánidos	93
3.1.2. Síntesis <i>sol-gel</i> de nanocristales de CdS dopados con Eu ³⁺ en matrices de SiO ₂	96
3.2. Objetivos	98
3.3. Resultados y discusión	99
3.3.1. Caracterización estructural	99
3.3.2. Caracterización microestructural	102
3.3.3. Caracterización óptica	106
3.4. Conclusiones	123
3.5. Sección experimental	
3.5.1. Síntesis de Eu-S1, Eu-S2, Eu-S1-350 y Eu-S2-350	124
3.5.2. Instrumentación	124

Capítulo 4: Síntesis sol-gel de nanocristales de ZnS dopados con iones Eu^{3+} y co-dopados con Eu^{3+} y Mn^{2+}

4.1. Introducción	129
4.2. Objetivos	133
4.3. Resultados y discusión	134
4.3.1. Análisis térmicos	134
4.3.2. Caracterización microestructural	137
4.3.3. Caracterización óptica	143
4.4. Conclusiones	160
4.5. Sección experimental	
4.5.1. Síntesis de Eu-ZS y Eu, Mn-ZS	162
4.5.2. Instrumentación	163

Capítulo 5: Síntesis sol-gel de nanocristales de ZnS dopados con iones Eu^{3+} y co-dopados con Eu^{3+} y Mn^{2+}

5.1. Introducción	167
5.2. Objetivos	170
5.3. Resultados y discusión	171
5.3.1. Caracterización estructural	171
5.3.2. Caracterización microestructural	175
5.3.3. Caracterización óptica	185
5.4. Conclusiones	207
5.5. Sección experimental	
5.5.1. Síntesis de Eu:CdS	209
5.5.2. Instrumentación	209

Conclusiones finales	215
-----------------------------	------------

APPENDIX

A.1. General introduction and comments	221
A.2. Main results	
A.2.1. Chapter two: Synthesis of CdS nanocrystals trapped in sol-gel matrices	227
A.2.2. Chapter three: Sol-gel synthesis of Eu ³⁺ -doped CdS nanocrystals in SiO ₂ matrices	228
A.2.3. Chapter four: Sol-gel synthesis of Eu ³⁺ -doped and Eu ³⁺ , Mn ²⁺ -codoped ZnS nanocrystals in SiO ₂ matrices	229
A.2.4. Chapter five: Colloidal synthesis of Eu ³⁺ -doped CdS nanocrystals and study of the CdS→Eu ³⁺ energy transfer mechanism	231
A.3. Conclusions	232

PUBLICACIONES/PUBLICATIONS

ABREVIATURAS

VB	<i>Valence Band</i> . Banda de valencia
CB	<i>Conduction Band</i> . Banda de conducción
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> . Orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> . Orbital molecular desocupado de menor energía
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i> . Transferencia de carga ligando-metal
MLCT	<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i> . Transferencia de carga metal-ligando
Ln³⁺	Ión lantánido trivalente
NCs	Nanocristal semiconductor
DMSO	Dimetilsulfóxido
TEOS	Tetraetilortosilicato, tetraetoxisilano
Hacac	2,4-pentanodiona o acetilacetona
acac	Ligando acetilacetato
ATD	Análisis Térmico Diferencial
TG	Análisis Termogravimétrico
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> . Difracción de rayos X
UV	Ultravioleta
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i> . Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> . Microscopia electrónica de transmisión
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> . Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> . Microscopía electrónica de barrido
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> . Difracción de electrones de área seleccionada
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectrometry</i> . Espectrometría por dispersión de energías de rayos X
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> . Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> . Comité conjunto para el análisis químico por métodos de difracción de polvo
ATR	<i>Attenuated Total Reflectante</i> . Reflectancia total atenuada.
YAG	<i>Yttrium Aluminium Garnet</i> . Granate de itrio y aluminio
OPO	<i>Optical Parametric Oscillator</i> . Oscilador paramétrico óptico
ICCD	<i>Intensified Charge Coupled Device</i> . Dispositivo intensificado de cargas acopladas
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> . Anchura medida a media altura

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

i. Objetivos de la tesis

ii. Organización de los contenidos

iii. Difusión de los resultados

i. Objetivos de la tesis

Esta tesis doctoral, que lleva por título: “Síntesis *one-pot* y propiedades fotoluminiscentes de nanocristales semiconductores II-VI dopados con europio (III)”, se enmarca dentro del campo de la nanofotónica, al centrarse en la preparación y caracterización de materiales nanoestructurados cuyas propiedades físicas, especialmente las ópticas, han sido modificadas químicamente. Tal y como el propio título indica, en ella se recopilan los resultados obtenidos en el estudio de nanocristales de CdS y ZnS, cuyas propiedades ópticas son moduladas mediante el dopaje con iones lantánidos, concretamente, Eu^{3+} . La interacción entre los nanocristales semiconductores y los iones lantánidos, responsable de la respuesta óptica exhibida por el material, se trata con profundidad a través de minuciosos estudios espectroscópicos. Además en el trabajo se describen varias rutas de síntesis adoptadas (*sol-gel* y precipitación) y optimizadas para la preparación de estos materiales así como la caracterización de su estructura mediante diversas técnicas instrumentales adecuadas para el estudio de materiales en la escala nanométrica.

A continuación se enumeran los objetivos concretos planteados en esta tesis doctoral:

- (a) Optimizar una metodología de síntesis *one-pot* para la obtención de nanocristales de CdS embebidos en matrices *sol-gel*.
- (b) Sintetizar y caracterizar la microestructura de nanocristales de CdS dopados con iones Eu^{3+} en matrices *sol-gel*.
- (c) Estudiar la respuesta óptica exhibida por nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} . Observación de fenómenos de transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.
- (d) Síntesis *sol-gel* y caracterización microestructural de nanocristales de ZnS dopados con iones Eu^{3+} y co-dopados con Eu^{3+} y Mn^{2+} . Estudio del efecto

de la anchura del *band-gap* del semiconductor en el proceso de transferencia de energía semiconductor \rightarrow Eu³⁺. Estudio del papel del Mn²⁺ en el proceso de transferencia.

- (e) Síntetizar y determinar la estructura de nanocristales de CdS dopados con Eu³⁺ obtenidos mediante una metodología de síntesis alternativa al procesado *sol-gel*: precipitación química asistida por tioles.
- (f) Elucidar el mecanismo de transferencia de energía CdS \rightarrow Eu³⁺ haciendo uso de la espectroscopia de fotoluminiscencia en un amplio rango de temperaturas.

ii. Organización de los contenidos

La presente tesis doctoral se estructura en cinco capítulos bien diferenciados que recogen los avances conseguidos durante la realización de la misma. El primer capítulo, titulado *Fundamentos*, con un marcado carácter académico, pretende introducir toda una serie de conceptos básicos que se manejarán a lo largo de capítulos posteriores y que son esenciales para poder realizar una correcta interpretación de los resultados experimentales. Así por ejemplo, en este **Capítulo 1** se tratan temas tales como la estructura electrónica de los semiconductores a escala nanométrica y sus propiedades físicas, los fenómenos de confinamiento cuántico y el modelo de masas efectivas (el cual ofrece una aproximación sencilla a tales fenómenos) o las propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos, haciendo especial hincapié en el ión Eu³⁺, el cual se emplea en la preparación de los materiales sobre los que versa la tesis. También este primer capítulo ofrece una revisión actualizada del tema o estado del arte, citándose las principales metodologías de síntesis de nanocristales semiconductores así como sus aplicaciones más recientes en diversos campos de la ciencia como la fotónica, electrónica o medicina. Además en vista de las genuinas propiedades ópticas que presentan tanto los semiconductores

nanométricos como los iones lantánidos, se justifica la elección de estos dos componentes para la fabricación de los materiales fotónicos objeto de estudio de esta tesis.

Los capítulos restantes recogen los resultados experimentales de manera secuencial. La primera aproximación a la síntesis de nanocristales semiconductores adoptada en la tesis consiste en su obtención por descomposición térmica de geles, obtenidos a su vez por hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos en determinadas condiciones. De esta forma pueden prepararse cristales de unos pocos nanómetros eficazmente embebidos y dispersos en matrices *sol-gel* de diversa naturaleza. Así, en el **Capítulo 2** titulado *Optimización de matrices sol-gel para la síntesis de nanocristales semiconductores*, se ensayan y evalúan diversas metodologías de síntesis *sol-gel* que permitan obtener el material en cuestión con las propiedades deseadas.

Los resultados obtenidos en el segundo capítulo se emplean para la preparación de nanocristales de CdS dopados con iones Eu^{3+} eficazmente dispersos y embebidos en matrices vítreas obtenidas por procesado *sol-gel*. La caracterización tanto estructural como de las propiedades ópticas de estos materiales se detalla en el **Capítulo 3**: *Nanocristales de CdS dopados con iones Eu^{3+} obtenidos por metodología sol-gel*. El empleo de la espectroscopia de fotoluminiscencia revela además la existencia de fenómenos de transferencia de energía entre los iones Eu^{3+} y los cristales semiconductores.

Con el objeto de profundizar en el fenómeno de transferencia energética semiconductor→lantánido, se reemplaza el CdS por otro semiconductor el ZnS con una anchura de *band-gap* superior. Así, la metodología *sol-gel* diseñada en el **Capítulo 2** se emplea nuevamente, pero en este caso en la preparación de nanocristales de ZnS dopados con Eu^{3+} tal y como recoge el **Capítulo 4**: *Síntesis sol-gel de nanocristales de ZnS dopados con Eu^{3+} y co-dopados con Eu^{3+} y Mn^{2+}* . La

incorporación de un segundo dopante, el ión Mn^{2+} favorecerá la interacción entre los nanocristales de ZnS y los iones lantánidos.

El empleo de una metodología alternativa de síntesis de nanocristales dopados con Eu^{3+} , con el objeto de solventar algunas deficiencias de la síntesis *sol-gel* se plantea en el último capítulo, **Capítulo 5**, titulado *Obtención de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} por vía coloidal. Estudio espectroscópico del mecanismo de transferencia energética $CdS \rightarrow Eu^{3+}$* . Dada la mayor simplicidad en la microestructura del material al emplear esta metodología alternativa, es posible realizar un exhaustivo estudio espectroscópico que permite, a partir de resultados puramente experimentales, proponer un mecanismo de transferencia de energía $CdS \rightarrow Eu^{3+}$ que justifique la respuesta óptica que exhiben estos materiales.

iii. Difusión de los resultados

El trabajo de investigación que se recopila en esta memoria de tesis doctoral ha dado lugar a tres publicaciones de carácter internacional que se enumeran a continuación:

[1] B. Julián, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, P. Escribano, P. Aschehoug, C. Sanchez, B. Viana y F. Pellé. “ Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals in SiO_2 matrices: one-pot sol-gel synthesis and optical characterization”. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16, págs.4612-4618.

[2] J. Planelles-Aragó, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Pellé, B. Viana y C. Sanchez. “Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol-gel synthesis for obtaining novel photonic materials”. *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18, págs.5193-5199 (*portada de la revista*).

[3] J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos y P. Escribano. "Synthesis, characterization and optical studies on lanthanide-doped CdS quantum dots: new insights on CdS→lanthanide energy transfer mechanisms". *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21, págs.1162-1170.

La publicación [1] recoge los resultados obtenidos en el estudio de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} en matrices de SiO_2 obtenidos por metodología *sol-gel*. Los aspectos sintéticos y de caracterización tanto estructural como óptica de este estudio se desarrollan con detalle en los **Capítulos 2 y 3** de esta memoria de tesis doctoral. Por otro lado, los avances que se presentan en la publicación [2] se exponen a lo largo del **Capítulo 4** dedicado al estudio de los nanocristales de ZnS co-dopados con Eu^{3+} y Mn^{2+} . Finalmente la síntesis de CdS dopado con Eu^{3+} , mediante precipitación química asistida por tioles, junto con el correspondiente estudio espectroscópico del mecanismo de transferencia energética CdS→ Eu^{3+} se presenta en la publicación [3] que se corresponde con el **Capítulo 5** de la tesis.

Cabe también destacar que estos resultados también han sido presentados en forma de comunicaciones orales y presentaciones póster en congresos internacionales como: *FIGIPAS Meeting in Inorganic chemistry*, *International Conference on Physics of Optical Materials and Devices* o *International Sol-Gel Conference*, por citar algunos ejemplos.

Pero además, en el transcurso de la tesis doctoral que aquí se presenta, se han realizado diversos trabajos de investigación que se encuentran directamente relacionados con el tema de la tesis, dando lugar a otras tres publicaciones que se citan a continuación:

[4] P. Escribano, B. Julián, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, B. Viana y C. Sanchez. "Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic-inorganic materials". *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18, págs.23-40.

[5] J. Planelles-Aragó, C. Vicent, B. Julián-López, E. Cordoncillo y P. Escribano. "New insights on the organosilane oligomerization mechanisms using ESI-MS and ^{29}Si NMR". *New Journal of Chemistry*, **2009**, 33, págs.1100-1108.

[6] S. C. Nunes, J. Planelles-Aragó, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos y V. de Zea Bermudez. "Eu(III)-doping of lamellar bilayer and amorphous mono-amide cross-linked alkyl/siloxane hybrids". *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 18, págs.2688-2699.

La publicación [4] se trata de un trabajo de revisión que abarca desde aspectos básicos de la espectroscopia de los lantánidos hasta las aplicaciones más avanzadas y recientes de diversas familias de híbridos orgánico-inorgánicos que a su vez contienen iones lantánidos. La participación del doctorando en este trabajo ha resultado esencial a nivel formativo para una posterior aplicación de los conocimientos adquiridos en la caracterización de los sistemas de semiconductores nanocristalinos dopados con lantánidos, sobre los que trata la tesis.

La publicación [5] recoge un estudio exhaustivo de los mecanismos de hidrólisis y condensación de alcóxidos del proceso *sol-gel*. Dado que gran parte de los materiales fotónicos sobre los que versa la tesis son preparados por esta metodología, este estudio ha sido de gran importancia, sobre todo en lo que atañe al diseño de rutas sintéticas.

Finalmente la publicación [6] recoge los resultados de la estancia de investigación en el grupo del profesor Luís Carlos de la Universidad de Aveiro

(Portugal). Sin lugar a duda, la experiencia y conocimientos adquiridos durante el estudio espectroscópico de sistemas híbridos orgánico-inorgánicos dopados con Eu^{3+} han sido de vital importancia para la caracterización de los materiales sobre los que trata la tesis. Así la aplicación de técnicas espectroscópicas avanzadas ha permitido poder establecer el mecanismo de transferencia de energía entre los nanocristales semiconductores y los iones lantánidos.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS

CAPÍTULO 1

1.1. Nanomateriales

1.2. Nanocristales semiconductores

1.2.1. Estructura electrónica

1.2.2. Modelo de masas efectivas

1.2.3. Métodos de preparación

1.2.4. Aplicaciones

1.3. Lantánidos y luminiscencia

1.3.1. Fenómenos luminiscentes

1.3.2. Propiedades luminiscentes de los iones lantánidos

1.3.3. Estudio de la luminiscencia del ión Eu^{3+}

1.1. Nanomateriales

Considerando el tamaño de los átomos y moléculas, el objeto más pequeño que puede presentar una funcionalidad derivada de la unión y ensamblaje de átomos en agregados y partículas debe tener un tamaño de unos pocos nanómetros. Por consiguiente, existe un límite físico para la entidad química más pequeña que puede exhibir respuesta frente a un estímulo exterior y/o poseer una propiedad útil para realizar una función. Esta dimensión mínima se encuentra en la escala de los nanómetros. Durante décadas la Física y la Química han desarrollado técnicas y herramientas para sintetizar, visualizar, caracterizar y modificar individualmente objetos de unos pocos nanómetros de longitud. Ello ha conformado la Nanociencia y la Nanotecnología que se han convertido en disciplinas independientes con sus respectivos objetivos y metodologías¹.

La Química está constantemente contribuyendo a la Nanociencia proporcionando nuevos métodos de síntesis, generando nanoobjetos a partir de precursores moleculares, mostrando a su vez las propiedades que se derivan de las reducidas dimensiones de estos objetos. Quizás uno de los casos más estudiados, es la formación de nanopartículas de oro con estrechas distribuciones de tamaño y forma uniforme². Así, las nanopartículas metálicas ilustran claramente como las propiedades de los metales tales como punto de fusión, conductividad, absorción/emisión de luz y propiedades catalíticas cambian dramáticamente cuando el tamaño se reduce a escala nanométrica.

¹ E. L. Wolf, en *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*, Wiley-VCH, Weinheim, 2^a ed., 2006.

² L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir*, 1996, **12**, 4329-4335; J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1870-1901; L. M. Liz-Marzán, *Langmuir*, 2006, **22**, 32-41; M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1783-1791; V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1792-1805.

Estos agregados, constituidos por un reducido número de átomos, pueden ser similares a las moléculas covalentes excepto en que pueden crecer fácilmente y no están saturadas. Además, las nanopartículas pueden ser utilizadas en diferentes campos que van desde la nanoelectrónica, sensores y catálisis hasta la biomedicina³.

Al igual que ocurre en el caso de las nanopartículas de oro, la reducción a escala nanométrica en las dimensiones de cristales semiconductores (tales como ZnS, CdSe, ZnO, CdS, etc.) se traduce en un cambio drástico en las propiedades físicas del mismo (tales como la absorción y emisión de luz), volviéndose éstas altamente dependientes del tamaño cristalino. Estos fenómenos ocurren como consecuencia del confinamiento electrónico en un volumen muy reducido, lo que ha permitido el desarrollo de múltiples materiales (biosensores, dispositivos fotovoltaicos, de memoria o emisores de luz, etc.) con propiedades “a medida” mediante el control del tamaño⁴.

También la Nanociencia persigue el ordenamiento y la estructuración de materiales a escala nanométrica. De esta forma una enorme variedad de sólidos, donde la estructura cristalina define canales y cavidades nanométricas, han sido obtenidos por una gran variedad de métodos. Entre ellos la síntesis *sol-gel* ha demostrado ser un procedimiento reproducible para crear nanoporos mediante el control de la manera en la que el sólido se forma a partir de sus precursores moleculares. Así pues, el uso de surfactantes, también conocidos como agentes plantilla, permite orientar la formación del sólido hacia la obtención de un material mesoporoso⁵.

³ M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293-346.

⁴ C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1025-1102; A. Henglein, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1861-1873.

⁵ C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 579-585; N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1682-1701; Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Riekel, C. J. Brinker, *Nature*, 1999, **398**, 223-226.

Parte del gran interés en Nanociencia, deriva de los dispositivos que pueden ser preparados usando nanopartículas o películas de espesor nanométrico. Estos dispositivos representan el máximo grado de miniaturización y por consiguiente, si estos dispositivos son adecuadamente y eficientemente construidos, representan el límite de la máxima eficiencia para muchos procesos. Así la aplicación de la Nanociencia puede llevar a la comprensión de fenómenos fundamentales y la optimización de diversos componentes en diodos emisores de luz⁶ y celdas solares fotovoltaicas⁷. Además, otro campo donde la Química está jugando un papel fundamental es en el desarrollo de metodologías de síntesis para la obtención de imanes moleculares⁸. Estos imanes, pueden representar la pieza más pequeña y última de información, permitiendo la fabricación de ordenadores más potentes, rápidos y eficientes, consiguiendo un almacenamiento masivo de la información. Estos son sólo algunos ejemplos de diferentes nanomateriales que han despertado un considerable interés durante las dos últimas décadas, debido seguramente al amplio abanico de aplicaciones potenciales que este tipo de materiales ofrecen, junto con su consecuente impacto económico.

Esta tesis doctoral, la cual se enmarca dentro del campo de la nanofotónica, recoge los resultados obtenidos en el estudio de nanocristales semiconductores del tipo II-VI, cuyas propiedades ópticas han sido modificadas mediante el

⁶ W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science*, 2002, **295**, 2425-2427; A. A. R. Watt, D. Blake, J. H. Warner, E. A. Thomsen, E. L. Tavenner, H. Rubinsztein-Dunlop, P. Meredith, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**, 2006-2012; R. Plass, S. Pelet, J. Krueger and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **106**, 7578-7580.

⁷ V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature*, 1994, **370**, 354-357; S. Coe, W. K. Woo, M. G. Bawendi and V. Bulovic, *Nature*, 2002, **420**, 800-803; N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan and U. Banin, *Science*, 2002, **295**, 1506-1508; L. S. Li, and A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 408-411; M. Achermann, M. A. Petruska, S. Kos, D. L. Smith, D. D. Koleske, V. I. Klimov, *Nature*, 2004, **429**, 642-646.

⁸ E. Coronado, F. Palacio, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 2570-2572; A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1222-1244.

dopaje de los mismos con iones lantánidos. Así pues, el trabajo abarca tanto la síntesis (empleando diversas metodologías) y caracterización estructural (haciendo uso de técnicas apropiadas para el estudio de estructuras a escala nanométrica) de estos materiales, como el estudio espectroscópico de la respuesta óptica que exhiben y los mecanismos que generan dicha respuesta.

A continuación se introducen una serie de conceptos necesarios, en capítulos posteriores, para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos durante la presente tesis doctoral.

1.2. Nanocristales semiconductores

Como se ha visto en el anterior epígrafe, la síntesis y el estudio de los materiales nanoestructurados integran una de las mayores áreas de investigación, de carácter multidisciplinar, de los últimos veinte años. Dentro de este grupo de materiales destacan los nanocristales semiconductores también conocidos como semiconductores cuánticos o *quantum dots*, los cuales juegan un papel fundamental en gran parte de las nuevas tecnologías⁹. Este tipo de materiales están formados generalmente por elementos de los grupos II-VI (*p. ej.* CdSe, CdS, ZnO y ZnS), III-V (*p. ej.* GaAs y InAs), IV-VI (*p. ej.* PbS, y PbSe), I-VII (*p. ej.* CuCl, CuBr y AgBr) y IV (Si y Ge) del sistema periódico (según la nomenclatura clásica), y como semiconductores presentan una conductividad eléctrica que puede ser activada mediante la aplicación de un potencial eléctrico o la absorción de radiación, haciendo de los mismos partes fundamentales en múltiples dispositivos electrónicos y ópticos. Cuando se consideran cristales semiconductores de dimensiones muy reducidas (1-50 nm) se observa una fuerte dependencia de las propiedades ópticas y eléctricas con el tamaño cristalino, a diferencia de lo que ocurre en cristales idénticos pero de

⁹ S. I. Stupp, P. V. Braun, *Science*, 1997, **277**, 1242-1248.

dimensiones macroscópicas (*bulk*), cuyas propiedades sólo dependen de la composición. Así, el creciente interés suscitado por los semiconductores nanométricos deriva principalmente, de sus únicas propiedades físicas, químicas y electrónicas, responsables de su aplicación potencial en diversos campos como sensores, dispositivos láser y sondas fluorescentes en sistemas biológicos, entre otros¹⁰. A continuación se describen brevemente algunos de los aspectos fundamentales de la física de semiconductores cuánticos.

1.2.1. Estructura electrónica

Los nanocristales semiconductores presentan una estructura electrónica intermedia entre aquella que presentan moléculas sencillas, con estados electrónicos discretos, y la típica de un cristal, donde los múltiples estados forman conjuntos prácticamente continuos denominados bandas. Esta peculiaridad en la estructura electrónica de estos materiales explica tanto las propiedades físicas exhibidas por los mismos, como el amplio abanico de aplicaciones que poseen en diversas áreas¹¹.

Como se ha mencionado, la estructura electrónica de un cristal se caracteriza por un elevado número de niveles energéticos discretos, todos ellos muy próximos entre sí, formando un conjunto de estados prácticamente continuo que denominamos comúnmente banda. Según esto (ver Figura 1.1), la estructura electrónica de un cristal, por ejemplo de dimensiones micrométricas, se describe en términos de bandas susceptibles de ser ocupadas por los electrones. La banda más alta en energía, completamente poblada se denomina banda de valencia (VB), mientras que la banda completamente desocupada de menor energía del

¹⁰ Z. W. Wang, L. L. Daemen, Y. S. Zhao, C. S. Zha, R. T. Downs, X. D. Wang, Z. L. Wang, R. J. Hemley, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 922-927.

¹¹ S. V. Gaponenko, en *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998; G. W. Bryant y G. S. Solomon, en *Optics of Quantum Dots and Wires*, Artech House, Norwood, 2005.

sistema recibe el nombre de banda de conducción (CB). El par VB-CB en los sólidos representa una analogía a la pareja de orbitales frontera HOMO-LUMO, en el caso de moléculas discretas.

En la estructura de bandas de un sólido la CB se encuentra separada de la de VB por una región inaccesible a los electrones, esta separación energética (E_g) entre ambas bandas se denomina *band-gap*, y de su magnitud dependerán propiedades tan importantes del cristal como su capacidad para conducir la corriente eléctrica o la absorción-emisión de luz. En el caso de los materiales semiconductores, E_g toma valores desde los 0.5 hasta los 4 eV, valores sustancialmente inferiores que los correspondientes para materiales aislantes, incapaces de conducir la corriente eléctrica o de absorber radiación visible a temperatura ambiente, como ocurre por ejemplo con el diamante. La estructura electrónica de un semiconductor se caracteriza por presentar, a temperatura ambiente, una cantidad de electrones en la CB despreciable comparada con la de la VB, siendo necesario un aporte energético externo (térmico, aplicación de un potencial eléctrico, o absorción de un fotón de luz) para que los electrones que se encuentran poblando la VB, adquieren la energía necesaria para superar la zona prohibida, es decir superar el *band-gap* y pasan a ocupar estados en la CB. Como resultado se obtiene un electrón libre en la CB y un hueco o vacante en la VB, cargado positivamente, que en conjunto forman lo que se denomina par excitónico.

La distancia promedio existente entre el electrón y el hueco recibe el nombre de radio excitónico de Bohr (a_B), siendo una propiedad característica de cada semiconductor y cuya magnitud es despreciable frente a las dimensiones del propio cristal en cristales macroscópicos. El electrón excitado en la CB tenderá a recuperar su estado energético inicial, relajándose en su regreso hacia la VB para recombinarse con el correspondiente hueco. Este proceso de relajación puede ser radiativo, cuando implica la emisión de un fotón de luz o no radiativo cuando el exceso de energía se disipa en forma de vibraciones de red (en forma de

fonón). En caso de que la recombinación hueco-electrón ocurra de modo radiativo, la energía del fotón emitido por el semiconductor estará relacionada con la magnitud de su *band gap*. Este proceso de excitación-desexcitación se ilustra en la Figura 1.1.

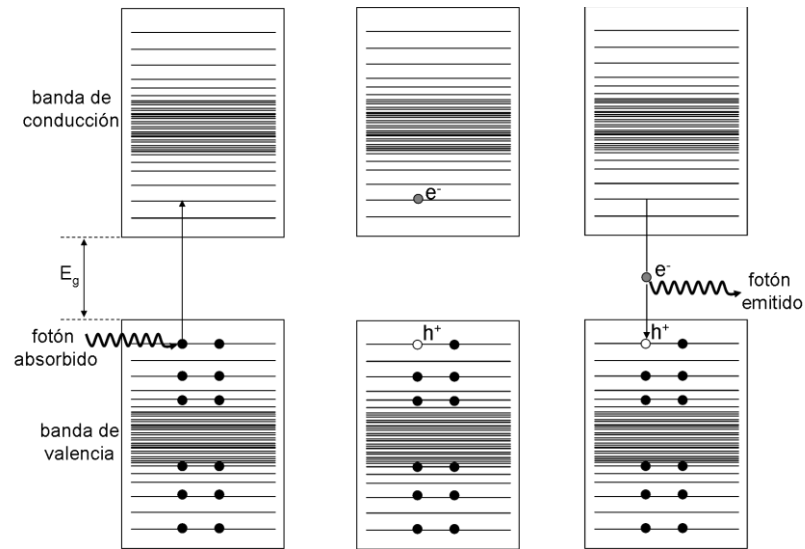


Figura 1.1. Estructura de bandas de un semiconductor macroscópico, donde se ilustra la formación de un par excitónico transitorio mediante la absorción de radiación. El proceso de recombinación hueco-electrón da lugar a la emisión de un fotón (recombinación radiativa).

Para un determinado semiconductor de composición dada, el valor E_g será fijo y corresponderá a la mínima energía necesaria para que los electrones puedan acceder a la CB desde la VB. La desexcitación electrónica, una vez formado el par excitónico, ocurre mayoritariamente entre los bordes (*band edges*) de ambas bandas, luego el semiconductor emitirá siempre a una misma frecuencia fija, ν_g , cuyo valor es E_g/h , donde h es la constante de Planck y E_g la energía del *band gap*.

El análisis anterior correspondería a un cristal semiconductor de dimensiones macroscópicas o *bulk*, pero cuando se trata con cristales de dimensiones nanométricas la situación cambia drásticamente debido a la aparición de efectos relacionados con el tamaño. Faraday en 1856, observó como las propiedades de un cristal pueden cambiar sorprendentemente al reducir sus dimensiones por debajo de cierto valor crítico, en uno de los primeros estudios que se conocen sobre las relaciones tamaño-propiedad de un material¹². En su caso, Faraday observó como cambiaban las propiedades ópticas de una suspensión de oro finamente dividido al aplicarle una presión, formando partículas cada vez más grandes y cambiando así la coloración exhibida por la suspensión. Años más tarde se publicarían los primeros estudios que mostraban que esta dependencia de las propiedades físicas con el tamaño, observada inicialmente por Faraday, era también aplicable en el caso de los materiales semiconductores. Uno de los primeros semiconductores estudiados fue el CdSe, para el que se observó que sus longitudes de onda de emisión y absorción se desplazaban hacia menores valores al reducir el tamaño del cristal. Sería necesario que previamente acontecieran hechos tales como el descubrimiento del electrón, establecer una descripción adecuada de la estructura de los metales o el desarrollo de la Mecánica Cuántica para que, ya en la segunda mitad del siglo XX, se pudiese dar una explicación cuantitativa a este tipo de fenómenos relacionados con el tamaño.

En cristales semiconductores de unos pocos nanómetros (<50 nm), a medida que se reducen las dimensiones del cristal, de forma que se aproximan al valor del radio excitónico de Bohr (a_B), se ponen de manifiesto los llamados efectos de confinamiento cuántico al quedar espacialmente atrapados o confinados los portadores de carga (hueco y electrón, es decir los excitones) en un volumen muy reducido, aumentando su energía de forma significativa. A continuación se

¹² *Faraday's diary, Vol. VII*, ed. T. Martin, Bell and Sons, London, 1936, 63-66.

analizan en detalle los dos principales efectos de confinamiento cuántico que se observan en estos sistemas.

El primer efecto tiene lugar como consecuencia del reducido tamaño de los cristales (1-50 nm), de esta forma el número de átomos integrantes de los mismos es muy pequeño ($\sim 10^2$ - 10^5) y por tanto, el número de estados electrónicos que aportan a la estructura de bandas es mucho menor que en los cristales *bulk*. Así tiene lugar la rotura de la continuidad de la banda de energía en estados electrónicos discretos y de separación finita. En la Figura 1.2, puede apreciarse como la disminución en el tamaño del cristal altera de forma drástica la estructura electrónica del mismo, obteniéndose estados electrónicos discretos similares a los que presentan átomos o moléculas.

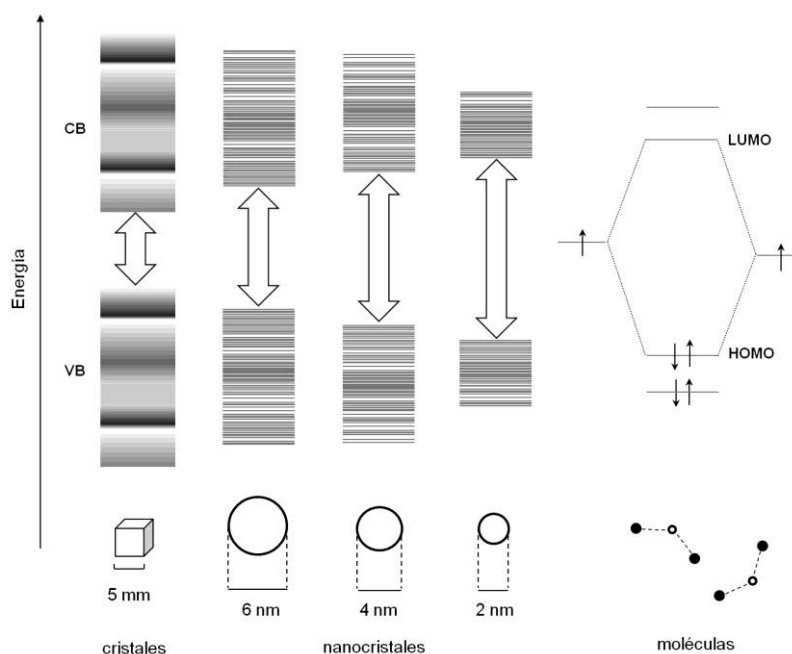


Figura 1.2. Efectos de confinamiento cuántico al reducir el tamaño del cristal semiconductor a dimensiones nanométricas. A medida que se reduce el tamaño, las bandas se dividen en estados discretos similares a los de las moléculas y la separación energética entre bandas (*band gap*) aumenta.

Este primer efecto puede analizarse con mayor detalle empleando diagramas de densidad de estados, para ello se representa la energía E frente a la densidad de estados $n(E)$, es decir el número de estados por unidad de volumen. Esta representación nos dará el número de estados por unidad de volumen, que son accesibles a los portadores de carga (hueco y electrón) con una energía determinada E . Esta representación se muestra en la Figura 1.3a para un cristal semiconductor de dimensiones macroscópicas y de ella se deduce que $n(E)$ es menor para valores de energía próximos a los bordes de las bandas (borde superior de VB e inferior de CB).

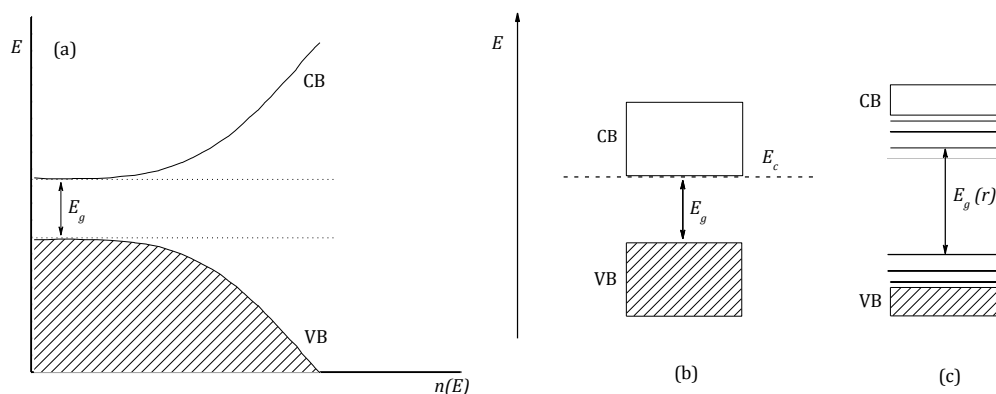


Figura 1.3. (a) Diagrama de densidad de estados para un cristal semiconductor macroscópico, como puede observarse $n(E)$ disminuye en los bordes de ambas bandas. (b) Estructura de bandas para un cristal macroscópico perfecto. (c) Estructura de bandas para un nanocristal semiconductor donde se aprecia la rotura de la continuidad de las bandas en la zona de los bordes y la dependencia del valor de E_g con el tamaño del cristal r .

Así por ejemplo, para un electrón en la CB del cristal, la densidad de estados accesibles aumenta con la energía según la expresión:

$$n(E) \propto \sqrt{E - E_c} \quad (\text{ec. 1.1})$$

donde $E \geq E_c$, siendo E_c la energía en el borde de la banda de conducción (ver Figura 1.3b). La condición $E \geq E_c$ implica la no existencia de estados en la zona del *band gap*, que como hemos comentado anteriormente es inaccesible para los portadores. La ecuación 1.1 es únicamente válida en las proximidades del borde de la banda o para un hipotético cristal infinito, dado que estas tienen una extensión finita (típicamente de 1-2 eV) y para ciertos valores de energía la densidad disminuirá, al contrario de lo que indica la expresión 1.1.

Como se ha comentado anteriormente, en nanocristales constituidos por un número reducido de átomos, disponemos por tanto de un número reducido de estados electrónicos que se aportan para formar las bandas. Así se observa como la continuidad de la banda se rompe para aquellos valores de energía donde la densidad de estados es baja, es decir los bordes de las VB y CB, apareciendo así una serie de estados electrónicos discretos ligeramente por encima de la VB y en la base de la CB (Figura 1.3c). Las transiciones electrónicas entre estos niveles discretos se traducirán en líneas estrechas en los espectros de emisión de cristales de unos pocos nanómetros, a diferencia de las bandas anchas que se observan en el caso de cristales de mayor tamaño.

Dado que los niveles electrónicos en el nanocristal son discretos a diferencia de las bandas continuas de los cristales bulk, la adición o sustracción de unos pocos átomos del nanocristal modificará sustancialmente su estructura electrónica, al incorporar o eliminar niveles electrónicos en la zona de separación de bandas. De esta forma la magnitud del *band gap* será altamente sensible al tamaño del cristal r . Este es el segundo efecto observado como consecuencia del confinamiento del excitón en un volumen pequeño, que como se ha comentado anteriormente, originaba un incremento de la energía cinética del mismo denominado energía de confinamiento. Así, al disminuir el tamaño del cristal aumenta la energía de confinamiento, desplazándose la CB hacia mayores energías, mientras que la VB se desplaza en sentido inverso, el efecto neto es un aumento de la separación entre la VB y la CB, es decir un aumento en el valor de

E_g. De este modo, tal y como puede observarse en las Figuras 1.2 y 1.3b-c, se producirá un ensanchamiento del *band-gap*, a medida que se reduce el tamaño del cristal. Según esto en los cristales más pequeños, los electrones necesitarán mayor energía para ser excitados y saltar hacia la CB desde la VB. Esto es precisamente lo que se observa experimentalmente en los espectros de absorción de estos materiales, donde las longitudes de onda mínimas de absorción muestran un desplazamiento sistemático hacia valores más pequeños, a este fenómeno se le conoce como desplazamiento hacia el azul o *blue shift*. La Figura 1.4 muestra los espectros de absorción registrados para nanocristales de CdSe de distintos tamaños. Puede apreciarse un desplazamiento de las bandas de absorción hacia menores longitudes de onda (mayores energías) al disminuir el tamaño de los cristales, como consecuencia del confinamiento. En el espectro aparecen básicamente dos bandas que se asignan a dos transiciones para el primer y segundo estado excitónico.

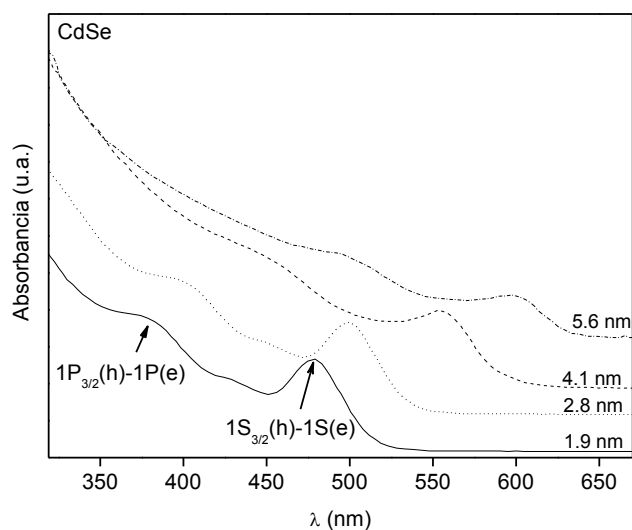


Figura 1.4. Desplazamiento hacia el azul en los espectros de absorción UV-VIS de nanocristales de CdSe. Al reducir el tamaño del cristal la longitud de onda correspondiente a la absorción es cada vez menor como consecuencia del ensanchamiento del *band gap*.

En el CdSe, la CB está formada principalmente por los orbitales 5s del ión Cd^{2+} , así los electrones procedentes de la VB pasarán a poblar estados no degenerados ($L=0, J=1/2$), que formalmente se etiquetan como $1S(e)$. Por otro lado, el hueco correspondiente se encuentra en la VB formada principalmente por los orbitales 4p procedentes de los aniones Se^{2-} , de esta forma el hueco ocupará estados doblemente degenerados ($L=0(S), 1(P)$ con $J= 3/2, 1/2$). Teniendo en cuenta esto, la primera banda observada en el espectro de absorción (la menos energética) se asigna al estado excitónico $1S_{3/2}(h)-1S(e)$, es decir a la formación de un excitón cuyo electrón se encuentra en el primer nivel con simetría esférica ($1S$) y un hueco en el primer nivel S con $J=3/2$ de la VB.

En el caso del CdSe, con un valor de $a_B \sim 5$ nm, tal y como se muestra en la Figura 1.4, se observa una fuerte dependencia de la posición de las bandas con el tamaño del cristal (r), como consecuencia del intenso confinamiento al que es sometido el excitón ($r < a_B$ en todos los casos considerados). De forma similar, la longitud de onda correspondiente a la radiación emitida por el cristal excitado previamente (vía la absorción de un fotón por ejemplo en Figura 1.1) durante el proceso de recombinación hueco-electrón, será menor a medida que disminuya el tamaño del mismo, también como consecuencia del ensanchamiento del *band gap*. La Figura 1.5 recoge los espectros de emisión para nanocristales de CdSe de distintos tamaños al ser excitados con luz ultravioleta, donde las transiciones electrónicas entre los niveles discretos dan lugar a bandas de emisión cuya posición es muy sensible al tamaño del cristal debido nuevamente al intenso confinamiento.

Estos ejemplos muestran como mediante un control del tamaño cristalino pueden modularse las propiedades ópticas y electrónicas de cristales semiconductores, modificando su estructura electrónica. Este es uno de los

aspectos fundamentales en el diseño de nanomateriales con propiedades a medida (*band gap engineering*)¹³.

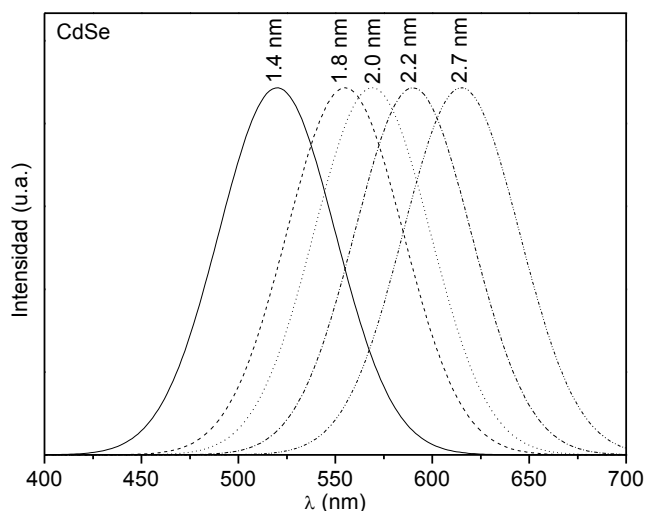


Figura 1.5. Espectros de emisión correspondientes a nanocristales de CdSe previamente excitados con luz ultravioleta. Al disminuir el tamaño de partícula, la longitud de onda emitida es cada vez menor.

Finalmente, cabe además destacar, que los efectos de tamaño no se manifiestan únicamente en las propiedades ópticas de los nanocristales. Así pues también pueden observarse interesantes efectos como por ejemplo una disminución en los puntos de fusión al reducir el tamaño¹⁴ (como consecuencia de la elevada relación superficie/volumen del cristal), así como en la temperatura y/o presión necesarias para que tenga lugar una transformación de fase cristalina¹⁵.

¹³ A. M. Smith, S. Nie, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **43**, 190-200.

¹⁴ A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, *Science*, 1992, **256**, 1425-1427.

¹⁵ S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray, B. R. Ratna, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**, 9191-9193.

1.2.2. Modelo de masas efectivas

En 1985 Louis Brus elaboró un modelo mecano cuántico sencillo que explicaba la dependencia de las propiedades optoelectrónicas de los cristales semiconductores con el tamaño, denominado modelo de masas efectivas¹⁶. A continuación se describe, de forma resumida y sin entrar en mayor detalle, los principales aspectos que conforman el modelo, así como el conjunto de aproximaciones necesarias para poder derivar las correspondientes expresiones analíticas.

Como hemos mencionado en el anterior epígrafe, cuando un cristal semiconductor absorbe un fotón de radiación lo suficientemente energético, tiene lugar la formación de un par de portadores de carga o excitón según el esquema:



Para simplificar el tratamiento matemático del excitón, se considera a este como un sistema de dos partículas: hueco (h^+) y electrón (e^-), considerando el movimiento de su centro de masas. Con este propósito se define la masa reducida del excitón μ a partir de las masas efectivas del hueco (m_h^*) y del electrón (m_e^*), según la ecuación 1.2:

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (\text{ec. 1.2})$$

Dado que el electrón no puede considerarse como una partícula libre, debido a la existencia de un potencial periódico creado por el retículo cristalino que lo contiene, se introduce el concepto de masa efectiva del electrón, m_e^* . Este

¹⁶ L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 5566-5571; L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4403-4409; R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4464-4469; R. Rossetti, R. Huli, J. M. Gibson, L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1985, **82**, 552-559; L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 2555-2560; L. Brus, *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, **59**, 459-465.

término incorpora al tratamiento el potencial de interacción entre el electrón y el cristal, es decir el potencial periódico de red. Análogamente se procede de igual forma con el hueco cargado positivamente, asignándole su masa efectiva m_h^* , de este modo tanto los huecos como los electrones pueden ser tratados como partículas libres pero con una masa diferente, este tratamiento recibe el nombre de aproximación de masas efectivas. Una vez introducidos estos parámetros, es posible adjudicarle un tamaño finito a esta cuasi-partícula que es el excitón, dotándolo de extensión espacial, para ello se define el radio excitónico de Bohr (a_B) según la ecuación 1.3:

$$a_B = \frac{\epsilon_r m_0 a_0}{\mu} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{e^2} \left(\frac{m_e^* + m_h^*}{m_e^* m_h^*} \right) \quad (\text{ec. 1.3})$$

donde m_0 es la masa del electrón libre, a_0 es el radio de Bohr del átomo de hidrógeno que se define como $(4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_0e^2)$, e es la carga del electrón, ϵ_r es la permitividad eléctrica relativa para el material semiconductor, ϵ_0 la permitividad del vacío y \hbar es $h/2\pi$, donde h es la constante de Planck. Cabe decir que el valor de a_B , que varía de 1-100 nm según el material, marca la transición desde una estructura electrónica continua típica de los cristales macroscópicos a un régimen de confinamiento cuántico con estados electrónicos discretos y bien definidos, típicos de átomos y moléculas. En función de la diferencia entre las dimensiones del cristal (r) y el tamaño del excitón (a_B) existen tres regímenes o grados de confinamiento cuántico: régimen débil (con $r \gg a_B$), intermedio (con $r \sim a_B$) y fuerte ($r \ll a_B$).

Este modelo considera además que el excitón se encuentra confinado en un cristal esférico (de radio r_0), en la superficie del cual la energía potencial toma valores infinitos. De esta forma el electrón y el hueco quedan atrapados en el interior del cristal el cual se considera uniforme, es decir no existe carpa puntual alguna aparte del hueco y el electrón. Se trata pues, de un caso similar al problema clásico de mecánica cuántica de la partícula en la caja, donde la

superficie del cristal define las paredes de la hipotética caja. Considerando una carga puntual c confinada en el interior del cristal podemos escribir su correspondiente hamiltoniano como:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_c} \nabla_c^2 + V(r); \quad V(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ \infty, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (\text{ec. 1.4})$$

La solución a la ecuación de Schrödinger para este sistema es bien conocida¹⁷:

$$\psi_n(r) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi r_0}} \sin\left(\frac{n\pi r}{r_0}\right) \quad (\text{ec. 1.5})$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8r_0^2 m_c}; \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{ec. 1.6})$$

Así la ecuación 1.6 ilustra de forma cualitativa el fenómeno de confinamiento cuántico, ya que al reducir las dimensiones del cristal, es decir el tamaño de la caja (r_0), tiene lugar un incremento de la energía cinética E_n de la partícula, como se observa experimentalmente para los nanocristales (desplazamientos de bordes de absorción y bandas de emisión).

Pero la creación de un excitón implica siempre dos portadores o partículas con cargas opuestas, hueco y electrón, que además interactúan electrostáticamente según la ley de Coulomb. Teniendo esto en cuenta podemos reescribir el hamiltoniano como:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0|r_e - r_h|} + \hat{\mathcal{P}}_{h,e} \quad (\text{ec. 1.7})$$

Así los dos primeros términos del operador hamiltoniano recogen la energía cinética del electrón y el hueco respectivamente, el tercer término introduce la interacción coulombiana entre ambos portadores de carga y el último hace

¹⁷ I. Levine, en *Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill, 4ª ed, New York, 1995.

referencia a la energía de polarización que aparece en el cristal como consecuencia de la presencia de cargas puntuales (hueco y electrón), así la polarización del cristal afectará a la energía de cada una de estas cargas.

Dada la simetría esférica del sistema la resolución de la correspondiente ecuación de Schrödinger se simplifica de forma significativa. Esta suposición permite separar la ecuación de Schrödinger en dos términos: uno radial (función exclusivamente de la coordenada r) y otro angular (función de los ángulos θ y φ) simplificando de forma significativa el cálculo de los distintos estados energéticos. Así, las funciones de onda solución podrán, a su vez, escribirse como producto de dos funciones, una dependiente de la coordenada r y otra de los ángulos θ y φ , de la forma: $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nlm}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$; donde l y m son enteros que cumplen $l \geq 0$ y $|m| \leq l$.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, la resolución de la ecuación de Schrödinger nos lleva a la expresión 1.8 que establece la dependencia de la energía del *band gap* con el tamaño, en cristales esféricos de radio r , para el estado excitado más bajo $n = 1$.

$$E_g(r) = E_g(r \rightarrow \infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} + Q(r^{-3}) \quad (\text{ec. 1.8})$$

Si analizamos con detalle esta expresión analítica tenemos:

- El primer término de la ecuación corresponde al valor del *band gap* que posee un cristal infinito, es decir, es la energía del *band gap* para el *bulk*. Se trata de un valor fijo para cada semiconductor y no depende de r .
- El segundo término (término II) hace referencia a la energía de confinamiento del excitón en un cristal cuyo potencial en su superficie toma valores infinitos. Es una expresión análoga a la de la partícula confinada en una caja (ecuación 1.6).
- El tercer término (término III) corresponde a la energía potencial electrostática de la interacción coulombiana entre el hueco y el electrón.

- Finalmente el último (término IV) introduce correcciones en la ecuación, derivadas de los términos de polarización presentes en el hamiltoniano. Su contribución puede considerarse negligible.

En función del régimen de confinamiento al que el excitón es sometido la importancia de cada uno de los términos de la ecuación 1.8 será diferente. Así en cristales muy pequeños donde $r \ll a_B$, el excitón se encuentra sometido a un confinamiento muy intenso, predominando la energía de confinamiento (término II, que varía con $1/r^2$) sobre el potencial coulombiano (término III que varía con $1/r$), el cual rebaja sólo ligeramente el valor total de la energía. Por el contrario cuando consideramos cristales de mayor tamaño, de forma que se cumpla la condición $r \gg a_B$ (régimen de confinamiento débil), el potencial electrostático se vuelve predominante sobre el resto de los términos, esto ocurre por ejemplo en el CuCl con $a_B = 7 \text{ \AA}$.

Finalmente cabe destacar que la ecuación propuesta por Brus, permite calcular, con un buen grado de aproximación, el tamaño promedio de una muestra nanocristalina a partir del *band gap* obtenido a partir de su espectro de absorción. Dada su simplicidad y su relativamente amplio intervalo de tamaños de aplicación, la ecuación de Brus ha sido ampliamente utilizada y lo sigue siendo en la actualidad.

1.2.3. Métodos de preparación

Dado el gran interés suscitado por los nanocristales semiconductores o *quantum dots* durante las últimas dos décadas, se han desarrollado números métodos de síntesis con el objeto de poder ejercer un control sobre el tamaño, forma y superficie de estos materiales. A continuación se mencionan algunas de las metodologías de síntesis más comunes que aparecen en la literatura, centrándonos principalmente en los métodos de preparación de semiconductores II-VI sobre los cuales versa esta tesis doctoral.

En la actualidad, la mayor parte los métodos de síntesis de nanopartículas empleados se basan en la obtención y estabilización de coloides. Así, los avances de la química coloidal sobre este campo van dirigidos hacia la síntesis de cristales de unos pocos nanómetros, con estrechas distribuciones de tamaño (idealmente monodispersos), que sean fácilmente redispersables en una amplia gama de disolventes y que permitan su funcionalización con una gran variedad de grupos orgánicos¹⁸. La formación y estabilización de estos coloides requiere un control minucioso de las condiciones de preparación tales como pH, temperatura, concentración, etc. Además el empleo de determinados ligandos orgánicos (*capping agents*) permite obtener cristales con una forma determinada: (esferas, fibras, láminas, discos...) y/o reducir el número de defectos cristalinos superficiales (pasivado de superficies) cuya presencia puede degradar las propiedades ópticas del material, al favorecer la activación de procesos de relajación no radiativos¹⁹.

De entre todos los semiconductores, los calcogenuros de cadmio (CdS, CdSe y CdTe) son probablemente los más estudiados en términos de síntesis. Así por ejemplo se obtienen nanocristales de CdS, con una alta uniformidad tanto en el tamaño (distribuciones muy estrechas) como en la forma, por reacción entre

¹⁸ B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3893-3846.

¹⁹ T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3843-3858.

precursores organometálicos. Los precursores de Cd (tales como: $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, CdO y diversas sales) reaccionan con los precursores de S ($[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$) en una mezcla de trioctilfosfina (TOP) y su correspondiente óxido (TOPO) en ebullición. Estos actúan coordinándose a la superficie de los núcleos de CdS (Figura 1.6c) en crecimiento, estabilizándolos (disminuyendo su energía superficial) y evitando su agregación²⁰.

Factores tales como: la concentración de iones, el pH, o el empleo de determinados ligandos orgánicos son determinantes en las reacciones de precipitación. En estos casos la cinética debe ser ajustada de forma que tenga lugar una liberación controlada de iones (por ejemplo Cd^{2+} y S^{2-}) y así evitar la aglomeración de partículas de diversas formas y tamaños. La precipitación de disoluciones de Cd^{2+} o Zn^{2+} empleando Na_2S (o H_2S) como agente precipitante, en presencia de tioles (1-tioglicerol, 1-hexanotiol, L-cisteína, etc.), tal y como se indica en la Figura 1.6a-b es una ruta eficaz de preparación de CdS y ZnS con tamaños inferiores a 5 nm, prácticamente monodispersos²¹. La síntesis de nanocristales de CdS mediante precipitación asistida por tioles será una de las metodologías de síntesis empleadas en esta tesis doctoral.

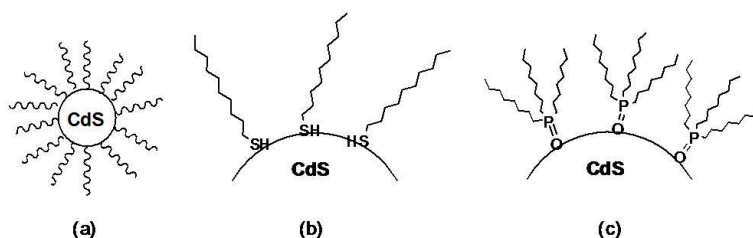


Figura 1.6. (a) Pasivado de superficies en nanocristales de CdS empleando (b) 1-decanotiol y (c) TOPO.

²⁰ C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8706-8715; C. D. Dushkin, S. Saita, K. Yoshie, Y. Yamaguchi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, **88**, 37-78.

²¹ S. Sapra, J. Nanda, D. D. Sarma, F. Abed El-Al, G. Hodes, *Chem. Commun.*, 2001, **7**, 2188-2189; J. Nanda, S. Sapra, D. D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1018-1024.

Otra estrategia de síntesis eficaz consiste en el empleo de surfactantes que se organizan formando micelas, así la velocidad de la reacción entre los precursores estará limitada por las restricciones que imponen los fenómenos de difusión. Surfactantes como el CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) o SDS (dodecilsulfato sódico) son ampliamente empleados en la preparación de nanocristales de CdS en medios acuosos (micelas normales)²² y orgánicos (micelas inversas)²³.

Otras metodologías menos extendidas serían la síntesis hidrotermal o solvotermal²⁴, en la que disoluciones de los precursores son sometidas a altas presiones y temperaturas, o métodos pirolíticos basados en la descomposición térmica de precursores. Habitualmente mediante pirolisis se obtienen materiales de tamaño micrométrico, pero estos pueden ser modificados y mediante el tratamiento térmico adecuado generar nanocristales. Esta estrategia de síntesis se aborda también en esta tesis doctoral, obteniendo cristales de CdS y ZnS, de unos pocos nanómetros, embebidos en matrices vítreas, obtenidos por descomposición térmica de geles que a su vez contienen complejos Cd²⁺-DMSO (dimetilsulfóxido) en su estructura²⁵. De este modo la metodología *sol-gel*, basada en la polimerización de alcóxidos del tipo M(OR)_n (donde R representan a un grupo orgánico y M generalmente es silicio o por o un metal de los grupos 4 o 5) a través de reacciones de hidrólisis y condensación, se aplica a la preparación de nanocristales semiconductores confinados en matrices vítreas. Los detalles

²² C. Petit, T. K. Jain, F. Billoudet, M. P. Pileni, *Langmuir*, 1994, **10**, 4446-4450.

²³ M. P. Pileni, *Catal. Today*, 2000, **58**, 151-166.

²⁴ H. Ohde, M. Ohde, F. Bailey, H. Kim, C. M. Wai, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 721-724.

²⁵ E. Cordoncillo, P. Escribano, G. Monrós, M. A. Tena, V. Orera, J. Carda, *J. Solid State Chem.*, 1995, **118**, 1-5; E. Cordoncillo, J. Carda, M. A. Tena, G. Monros, P. Escribano, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1997, **8**, 1043-1047; F. J. Guaita, E. Cordoncillo, H. Beltrán, P. Escribano, J. M. González-Calbet, *Solid State Sci.*, 1999, **1**, 351-364.

referentes a este método de síntesis empleado a lo largo de la tesis se abordan en el siguiente capítulo.

1.2.4. Aplicaciones

A continuación se enumeran, sin entrar en mayor detalle, diversos ejemplos de aplicación de los nanocristales semiconductores. Cabe destacar que este es un campo de investigación actual y con una intensa actividad, de forma que continuamente están apareciendo nuevos avances, ampliando aún más si cabe el amplio espectro de aplicaciones de los *quantum dots*.

Quizás la principal característica que presentan estos materiales sea la elevada dependencia de sus propiedades físicas con el tamaño, esto ha permitido por ejemplo, el diseño de dispositivos láser donde la longitud de onda emitida puede modificarse mediante un adecuado control del tamaño del cristal²⁶. Por otro lado el confinamiento de portadores de carga en un volumen mínimo ha permitido el desarrollo de diversos dispositivos nanoelectrónicos clave para el desarrollo de las nuevas tecnologías. Este es el caso de transistores a escala molecular o memorias no volátiles para ordenadores, capaces de retener la información incluso cuando dejan de recibir corriente eléctrica²⁷.

Otra aplicación que ha despertado gran interés es el empleo de nanocristales semiconductores en la fabricación de diodos emisores de luz, más conocidos como LEDs²⁸ (acrónimo de *light emitting diodes*). En la Figura 1.7 se muestra un esquema de este dispositivo. Así al aplicar un voltaje de polarización (*bias*) la lámina metálica superior inyecta vacantes o huecos (con carga positiva) que

²⁶ V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science*, 2000, **290**, 314-317.

²⁷ S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Harstein, E. F. Crabbé, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**, 1377-1380; D. L. Klein, R. Roth, A. K. Lim, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen, *Nature*, 1997, **89**, 699-701; A. P. Alivisatos, *MRS Bull.*, 1998, **23**, 18-23.

²⁸ M. C. Schlamp, X. G. Peng, A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**, 5837-5842.

viajan a través del polímero conductor. Simultáneamente una capa de conductor transparente (normalmente ITO, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) depositada sobre vidrio, inyecta electrones directamente a la capa de semiconductor nanocrystalino, los cuales se mueven de un cristal a otro contiguo. Los huecos llegan al interior del nanocrystal a través del polímero, quedando eficazmente confinados, donde tendrá lugar la recombinación hueco-electrón. Esto se traduce en la emisión de un fotón cuya energía dependerá del *band gap* del semiconductor, es decir de su tamaño. Diseños similares al mostrado en la Figura 1.7 se han empleado para la fabricación de celdas solares⁷. En este caso, previa absorción de luz, tiene lugar la formación del par excitónico en el semiconductor. Los huecos viajan a través del polímero hacia el electrodo transparente de ITO y los electrones migran a través de los nanocrystalales hacia un electrodo de aluminio, creándose así un campo eléctrico neto.

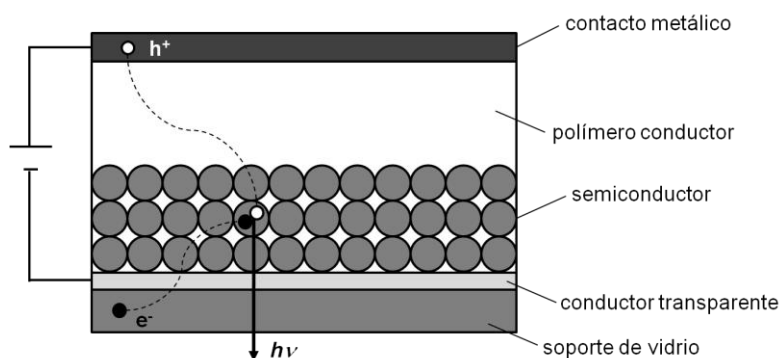


Figura 1.7. Esquema de los componentes de un LED basado en un semiconductor nanocrystalino. La aplicación de un voltaje *bias*, seguido de la recombinación hueco-electrón en el semiconductor da lugar a la emisión de radiación (electroluminiscencia).

Finalmente, los *quantum dots* son objeto de estudio en la actualidad, ya que debido a sus propiedades, se perfilan como excelentes marcadores biológicos²⁹.

²⁹ M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science*, 1998, **281**, 2013-2016; W. C. W. Chan, Y. Wang, L. Defelice, R. D. Blakely, *Science*, 1998, **281**, 2016-2018; S. J. Rosenthal, I.

En estos casos son frecuentes las llamadas estructuras *core/shell*³⁰, que constan de un núcleo (*core*) consistente en un nanocrystal de un determinado tipo de semiconductor y envuelto por una capa de un segundo semiconductor diferente, con un amplio band gap. Este recubrimiento garantiza un eficaz confinamiento del excitón en el *core* al mismo tiempo que minimiza los efectos debidos a la presencia de defectos superficiales, logrando así una elevada eficiencia cuántica en la emisión. La estructura resultante es funcionalizada con diversas moléculas biológicamente activas y/o otros componentes, que se coordinan en la superficie del cristal *core/shell* asegurando la biocompatibilidad del conjunto. En la Figura 1.8a se muestra una estructura *core/shell* con un núcleo de CdSe recubierto de ZnS y funcionalizado con el neurotransmisor serotonina. Dado el reducido tamaño de estas estructuras, similar al de las vesículas o micelas podrán interactuar específicamente con determinados tipos de proteínas de las membranas celulares y acceder a su interior.

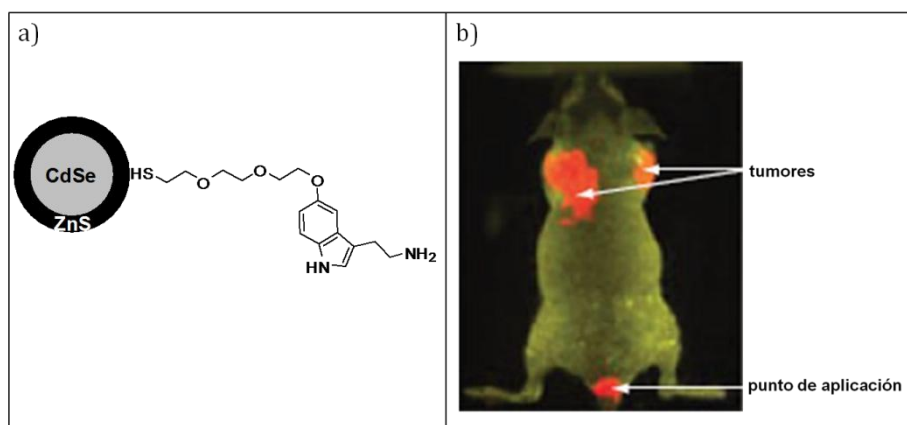


Figura 1.8. (a) CdSe/ZnS funcionalizado con serotonina. (b) Marcaje fluorescente de células tumorales de rata empleando CdSe/ZnS debidamente funcionalizado.

Tomlinson, S. Schroeter, E. Adkins, L. Swafford, Y. Wang, L. Defelice, R. D. Blakely, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4586-4594.

³⁰ J. McBride, J. Treadway, L.C. Feldman, S. J. Pennycook, S. J. Rosenthal, *Nano. Lett.*, 2006, **6**, 1496-1501.

En la Figura 1.8b³¹ se muestra el marcaje selectivo de células tumorales con CdSe/ZnS funcionalizado con diversos agentes. Este tipo de marcadores celulares presentan múltiples ventajas sobre sus análogos orgánicos tales como: mayor resistencia a la fotodegradación, elevados coeficientes de extinción, biocompatibilidad, dependencia con el tamaño, bandas de emisión estrechas y espectro de absorción continuo por encima del borde de absorción (*band gap*).

1.3. Lantánidos y luminiscencia

Los iones lantánidos presentan una serie de propiedades ópticas únicas (alta fotoestabilidad, largos tiempos de relajación radiativa, emisión de líneas estrechas, etc.), que hacen de ellos componentes esenciales en el diseño y fabricación de múltiples materiales fotónicos, tales como una gran variedad de fósforos, dispositivos láser y amplificadores ópticos³². Así la incorporación de pequeñas cantidades de estos iones, es decir el dopado, en diversos materiales modifica sustancialmente sus propiedades ópticas permitiendo el desarrollo de nuevas e interesantes aplicaciones.

Esta tesis doctoral aborda el estudio de semiconductores II-VI dopados con Eu³⁺, uno de los iones lantánidos más estudiados e interesantes desde el punto de vista óptico. Se ha mencionado anteriormente que una estrategia para modular las propiedades ópticas de los semiconductores reside en un control minucioso del tamaño de los mismos, como consecuencia del confinamiento cuántico. Sin embargo, existe una segunda vía que permite modificar la respuesta óptica de los mismos y que consiste en el dopado empleando iones lantánidos y/o de transición. De esta forma, la presencia de pequeñas cantidades

³¹ X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. Chung, S. Nie, *Nat. Biotechnol.*, 2004, **22**, 969-976.

³² G. Blasse, B. C. Grabmaier, en *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.

de estos iones en el material introduce niveles electrónicos discretos en la estructura de bandas del mismo, los cuales intervienen en los procesos de relajación, permitiendo al material emitir radiación de energía inferior (mayor longitud de onda) a la que correspondería para el semiconductor sin dopar. En la presente tesis doctoral emplearemos ambas estrategias simultáneamente para modular la respuesta de los materiales objeto de estudio.

A continuación se expondrán brevemente algunos conceptos esenciales sobre las propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos, centrándonos en concreto en el ión Eu^{3+} .

1.3.1. Fenómenos luminiscentes

Determinados materiales son capaces de absorber energía de distinta naturaleza (luz, energía mecánica, potencial eléctrico etc.) y transformarla en radiación electromagnética. A este fenómeno se le denomina en general luminiscencia, dentro del cual encontramos diversos tipos en función de la fuente de energía que produce la excitación del material: fotoluminiscencia (luz), triboluminiscencia (mecánica), electroluminiscencia (eléctrica), etc.

Cuando un ión o molécula absorbe energía (ver Figura 1.9), experimenta una transición desde su estado fundamental o de menor energía a un estado superior o excitado para, tras un período de tiempo muy corto, regresar al estado fundamental mediante un proceso de relajación que puede ser: radiativo (con la emisión de un fotón) o no radiativo (disipándose en forma de vibraciones del entorno).

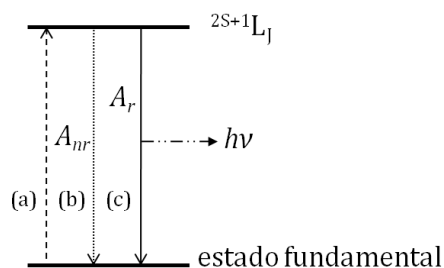


Figura 1.9. Representación esquemática de los procesos de (a) excitación, por ejemplo por absorción de un fotón y relajación (b) no radiativa y (c) radiativa hacia el estado fundamental.

Se han identificado dos mecanismos de relajación radiativa desde el estado excitado ($^{2S+1}L_J$) al fundamental, estos son fluorescencia y fosforescencia. En la fluorescencia, la radiación emitida cesa casi inmediatamente al extinguirse la radiación de excitación. Se trata pues de una transición rápida, permitida por las reglas de selección (no implica cambio en la multiplicidad de espín $\Delta S=0$). En cambio en fosforescencia, la emisión puede persistir durante períodos largos de tiempo (desde fracciones de segundo hasta minutos o incluso más), debido a que se trata de una transición prohibida por las regla de selección de espín, ya que implica estados con multiplicidades distintas ($\Delta S \neq 0$). La diferencia sugiere que la fluorescencia es una conversión inmediata de la radiación absorbida en energía reemitida, pero en la fosforescencia la energía se almacena en un “depósito” del cual sale lentamente.

La población de especies en el estado excitado J en cuestión (N_J) decrece con el tiempo según:

$$\frac{dN_J}{dt} = -A_J N_J \quad (\text{ec. 1.9})$$

siendo proporcional al número de especies ocupando el nivel J . La constante de proporcionalidad A_J es el coeficiente de emisión espontánea de Einstein y

representa la probabilidad de transición desde el nivel J al nivel fundamental. La integración de la ecuación 1.9 conduce a la expresión:

$$N_J(t) = N_J(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{ec. 1.10})$$

donde $N_J(0)$ es la población del nivel J en el instante inicial y $\tau = (A_J)^{-1}$, es el tiempo de vida media del estado J , o lo que es lo mismo el tiempo que debe transcurrir para que la población de este nivel disminuya a $N_J(0)/e$.

En los llamados materiales luminiscentes los procesos radiativos predominan sobre los no radiativos y la relación entre las velocidades de ambos determina la eficiencia de conversión de energía. Así, se define la eficiencia cuántica η del estado excitado $^{2S+1}L_J$ como³²:

$$\eta = \frac{A_r}{A_r + A_{nr}} = \frac{\tau_r + \tau_{nr}}{\tau_r} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_r} \quad (\text{ec. 1.11})$$

donde A_r y A_{nr} representan la probabilidad de emisión radiativa y no radiativa respectivamente y $\tau_{exp} = \tau_r + \tau_{nr}$, es el tiempo de vida medido total, determinable experimentalmente que engloba tanto a los procesos radiativos como a los no radiativos. Dada su definición matemática η tomará valores de 0 a 1 y no debe confundirse con el llamado rendimiento cuántico de la emisión (Φ), un parámetro experimental que viene dado por el cociente entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por la sustancia. Φ engloba una gran cantidad de procesos tales como: eficiencia de la absorción, procesos de relajación no radiativos, transferencias de energía o la propia eficiencia cuántica de la emisión η , por lo que en general $\eta \geq \Phi$.

Para poder determinar η experimentalmente, necesitamos los valores de τ_{exp} y τ_r . El primero puede obtenerse a partir de la medida de la intensidad de radiación emitida por el material en función del tiempo, ajustando los datos experimentales a un modelo exponencial de forma análoga a la ecuación 1.10:

$$I(t) = I(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_{exp}}\right) \quad (\text{ec. 1.12})$$

Por otro lado la determinación experimental de τ_r es un tanto más compleja y según casos puede obtenerse a partir del tratamiento de los espectros de absorción y/o emisión de la sustancia. Así, otra característica fundamental en el estudio de los materiales luminiscentes es obviamente la distribución de energía espectral de la emisión (espectro de emisión), y la de excitación (espectro de excitación). Los espectros de excitación se obtienen midiendo la intensidad de radiación emitida a una longitud de onda fija (generalmente la correspondiente al máximo de emisión) mientras se varía la longitud de onda de excitación. Por otro lado cuando se registra el espectro de emisión se excita a una longitud de onda fija (generalmente la correspondiente al máximo de absorción) mientras se registra la intensidad de emisión como función de la longitud de onda.

La especie emisora (denominada activador) puede ser excitada directamente, es decir absorbiendo ella misma la energía de excitación, o bien a través de un intermediario (denominado sensibilizador) capaz de absorber la energía y transferirla a la especie emisora. En este trabajo, por ejemplo, se observan procesos de transferencia de energía entre cristales semiconductores (sensibilizadores) e iones lantánidos (activadores).

1.3.2. Propiedades luminiscentes de los iones lantánidos

Los lantánidos presentan una configuración electrónica $[\text{Xe}]6s^24f^n$ lo cual explica que en la química de estos elementos predomine el estado de oxidación +3, aunque en algunos pocos casos otros estados de oxidación también son posibles (Ce^{4+} , Eu^{2+} , Pr^{4+} , Sm^{2+} ...). En los iones lantánidos trivalentes Ln^{3+} (con configuración $[\text{Xe}]4f^n$) los electrones responsables de sus propiedades se encuentran ocupando orbitales 4f, los cuales son muy internos y están protegidos del entorno del ión por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ completamente llenos,

que ejercen un efecto pantalla eficaz. Es por ello que los estados que se originan desde las diversas configuraciones $4f^n$ sólo son ligeramente afectados por el medio que rodea a los iones y permanecen prácticamente invariables para un determinado ión en todos sus compuestos³³.

En la Figura 1.10 se representa una parte de los niveles de energía originados a partir de la configuración $4f^n$ de los iones lantánidos trivalentes³⁴. La anchura de las barras en dicha figura da el orden de magnitud del desdoblamiento de campo cristalino, el cual resulta ser mucho más pequeño que el correspondiente a los iones de los metales de transición (dado el mayor carácter interno de los orbitales f en comparación con los d, mucho más influenciados por el entorno de coordinación). De este modo, la fuerza del campo cristalino en el caso de los iones de los metales de transición es del orden de 10000 cm^{-1} , mientras que para el caso de los iones de tierras raras es tan sólo de unos centenares de cm^{-1} .

Las propiedades ópticas de los iones Ln^{3+} están directamente relacionadas con las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$. Así, la absorción óptica está fuertemente prohibida por la regla de selección de la paridad (Laporte) con coeficientes de absorción molar $\epsilon < 10\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 10 veces inferiores a los correspondientes para transiciones $3d-3d$ o 100 veces más pequeños que las transferencias de carga ligando-metal (LMCT), lo que explica sus coloraciones tenues o nulas.

³³ K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283-4374.

³⁴ S. Shionoya, W. M. Yen, en *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Ratón, 1998.

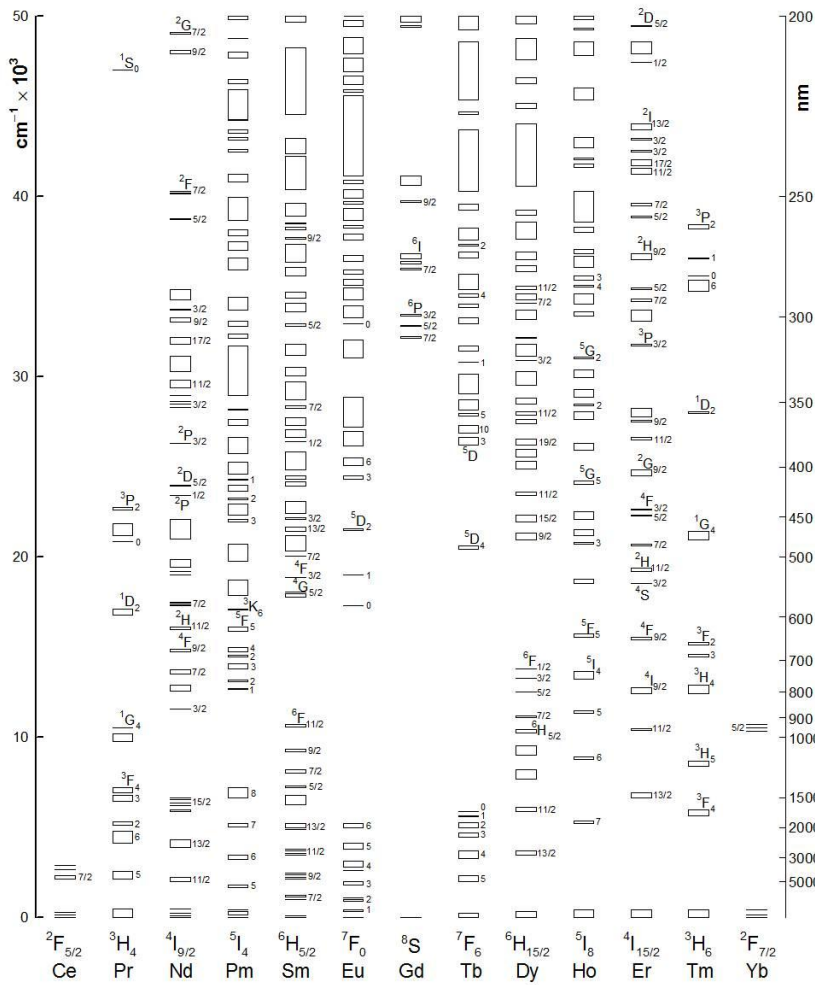


Figura 1.10. Niveles de energía de las configuraciones $4f^n$ de los iones lantánidos trivalentes.

Esta regla de selección se relaja debido a las componentes no homogéneas del campo cristalino, las cuales están presentes cuando los iones lantánidos ocupan posiciones cristalográficas sin centro de simetría. Estas componentes no homogéneas mezclan una pequeña cantidad de funciones de onda de paridad opuesta (como las 5d) con las funciones de onda 4f. De esta forma las transiciones intraconfiguracionales $4f^n$ logran, al menos, cierta intensidad. Otro

aspecto destacable en los espectros de absorción de los iones Ln^{3+} es la reducida anchura de sus líneas dada la naturaleza intraconfiguracional de las transiciones 4f-4f. Dada la dificultad de excitar directamente los iones Ln^{3+} (como consecuencia de la débil absorción que presentan), en el diseño de materiales luminiscentes se suele incorporar un sensibilizador, de forma que tenga lugar el llamado “efecto antena”. En este caso la excitación ocurre vía el sensibilizador, el cual absorbe la energía, excitándose y a continuación la transfiere al ión Ln^{3+} . Así por ejemplo, en los materiales sobre los que trata esta tesis doctoral los nanocristales semiconductores, con una intensa absorción, actúan de intermediarios durante la excitación de los iones Eu^{3+} .

Existen otro tipo de transiciones posibles para los iones lantánidos que suelen presentar mayor intensidad al no violar ninguna regla de selección y originan bandas de absorción anchas. Se trata de transferencias de carga metal-ligando o MLCT ($4f^n \rightarrow 4f^{n+1} L^{-1}$) exhibidas por aquellos iones capaces de reducirse desde un estado de oxidación +4 al +3 como ocurre con el Ce^{4+} o bien transiciones 4f-5d que suelen presentar aquellos iones con tendencia a la oxidación como ocurre con el Eu^{2+} ³⁵.

En cuanto a los espectros de emisión de los iones Ln^{3+} , como consecuencia de la baja probabilidad asociada a las transiciones 4f-4f, estarán formados por un conjunto de bandas agudas de anchura pequeña, prácticamente líneas. Además, dado que la paridad no cambia en estas transiciones, el tiempo de vida del estado excitado será largo ($\sim 10^{-3}$ s). Propiedades tales como la posición de las bandas de emisión (es decir la energía de las transiciones), anchura de las mismas o los tiempos de vida correspondientes van a depender del entorno físico-químico del ión Ln^{3+} . Así pues, al considerar distintos entornos o matrices para un mismo ión, se observan desplazamientos y desdoblamientos de bandas, así como aparición

³⁵ K. A. Gschneidner, L. Eyring, en *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol.25, Elsevier, Amsterdam, 1998.

de nuevas señales, enmascaramiento de otras, cambios en la intensidad o en los tiempos de vida. Los principales factores responsables de las diferentes propiedades espectrales de una especie luminiscente dada en distintas matrices son básicamente la covalencia y el campo cristalino. Al aumentar la covalencia como consecuencia del solapamiento orbital, la interacción entre los electrones disminuye, ya que estos últimos se distribuyen sobre orbitales más amplios. Por lo tanto, las transiciones electrónicas y así las bandas se verán desplazadas hacia energías menores (efecto nefelauxético). Otro factor responsable de la influencia del entorno sobre las propiedades ópticas de un ión luminiscente dado es el campo cristalino. La posición de ciertas transiciones ópticas viene determinada por la fuerza del campo cristalino, que además es responsable del desdoblamiento de algunas transiciones. De esta forma, el centro luminiscente puede actuar como una sonda de su entorno, ya que los desdoblamientos observados vienen determinados por la simetría de la posición del centro estudiado. Un campo cristalino de simetría no homogénea puede ser capaz de relajar la regla de selección de la paridad, haciendo posibles algunas transiciones muy interesantes.

Un factor fundamental a tener en cuenta en el diseño de materiales luminiscentes basados en iones Ln^{3+} es minimizar en lo posible los procesos de relajación no radiativos, los cuales tienen lugar por interacción de los niveles electrónicos del ión Ln^{3+} con determinados modos vibracionales. Esto significa que durante la relajación desde el estado excitado, la energía se disipa de forma no radiativa, activándose ciertos modos de vibración y compitiendo así con la emisión o relajación radiativa. Así por ejemplo la agregación de iones Ln^{3+} debida a la baja solubilidad de éstos en el material, tiene una repercusión negativa en la luminiscencia. Este fenómeno, que aparece incluso a niveles nominales muy bajos de dopante, implica procesos de transferencia energética entre los iones Ln^{3+} espacialmente próximos debido a una elevada concentración

local. De esta forma, tiene lugar un mecanismo de desexcitación multifonónica (no radiativo) que conlleva una disminución importante del tiempo de vida.

La eficiencia de estos procesos de relajación no radiativos va a depender de la diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental así como de la energía vibracional de los osciladores. Por tanto, debemos prestar especial atención a determinados grupos como O-H (3600 cm⁻¹), N-H (3300 cm⁻¹) o C-H (2900 cm⁻¹), muy habituales en los materiales obtenidos por metodologías *sol-gel*, ya que dadas sus frecuencias de vibración pueden participar en la relajación cuando se encuentran en la esfera de coordinación del ión Ln³⁺. Así la energía del estado excitado se transfiere desde el ión Ln³⁺ a los osciladores, activando su vibración y disipándose, con la consecuente disminución de la eficiencia cuántica³⁶.

De acuerdo con lo mencionado hasta ahora, la forma más sencilla de evaluar todos estos parámetros que influyen en la eficiencia de la emisión es determinando el tiempo de vida experimental para el ión Ln³⁺ (ver ecuación 1.12) y desglosándolo según la ecuación 1.13:

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = A_r + A_{nr} = A_r + W_1 + W_2 \quad (\text{ec. 1.13})$$

Donde W_1 recoge la contribución al tiempo de vida total (τ_{exp}) de las interacciones entre iones luminiscentes espacialmente próximos debido a procesos de agregación y W_2 la contribución debida a la interacción de los iones Ln³⁺ con diversos grupos orgánicos de la matriz (-OH, -NH, -CH, etc.).

1.3.3. Estudio de la luminiscencia del ión Eu³⁺

Dado que la presente tesis aborda el estudio de materiales que contienen iones Eu³⁺ se introduce, a continuación, la luminiscencia característica de esta especie.

³⁶ P. Escribano, B. Julián-López, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, B. Viana, C. Sanchez, *J. Mater.Chem.*, 2008, **18**, 23-40.

La emisión de este ión, de configuración electrónica $4f^6$ consiste en un conjunto de líneas en la región espectral del rojo. Estas líneas han encontrado una importante aplicación en dispositivos de iluminación y pantallas (televisión en color) y se corresponden con transiciones a partir del nivel excitado 5D_0 a los niveles 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Ya que el nivel 5D_0 no puede ser desdoblado por el campo cristalino (por ser $J = 0$), el desdoblamiento de las transiciones de emisión proviene a su vez, del desdoblamiento del nivel 7F . Además de la emisión de estas líneas, también pueden observarse a menudo emisiones desde niveles 5D más altos en energía como 5D_1 , 5D_2 e incluso 5D_3 . En la Figura 1.11 (al final del capítulo) se muestra el espectro de emisión característico del ión Eu^{3+} asignando cada banda con su transición correspondiente en el diagrama de niveles.

Dadas sus peculiares características espectroscópicas, el ión Eu^{3+} puede emplearse como sonda estructural para determinar la simetría del entorno en el que se encuentra en un determinado material. Cuando el ión Eu^{3+} se encuentra ocupando una posición con centro de inversión, es decir en un entorno de alta simetría las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-6}$ están estrictamente prohibidas por dipolo eléctrico según la regla de selección de Laporte (paridad). Tan sólo podrían producirse como transiciones de dipolo magnético, mucho más débiles, las cuales obedecen la regla de selección $\Delta J = 0, \pm 1$ (aunque de $J = 0$ a $J = 0$ está prohibida), por lo que únicamente estaría permitida la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Si la simetría del entorno del ión Eu^{3+} disminuye, desapareciendo el centro de inversión, la regla de selección se relaja y las transiciones de dipolo eléctrico dejan de estar estrictamente prohibidas, apareciendo como un conjunto de líneas débiles en el espectro de emisión, denominándose transiciones de dipolo eléctrico forzadas. Algunas transiciones son hipersensibles a este efecto, $\Delta J = 0, \pm 2$, incluso para pequeñas desviaciones de la simetría y aparecen de forma dominante en el espectro como ocurre con la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Además la presencia de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ en el espectro indica que el ión Eu^{3+} se

encuentra ocupando una posición de baja simetría (grupos C_s , C_{1-6} o $C_{2v, 4v, 6v}$)³⁷. Por el contrario la banda asignada a la transición con origen dipolar magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ es prácticamente independiente del entorno del ión, por lo que puede tomarse como banda de referencia. En base a esto podemos definir el parámetro r como:

$$r = \frac{I_{0 \rightarrow 2}}{I_{0 \rightarrow 1}} \quad (\text{ec. 1.14})$$

donde $I_{0 \rightarrow 2}$ y $I_{0 \rightarrow 1}$ son respectivamente las intensidades de las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Este parámetro es una medida de la simetría en el entorno del ión Eu^{3+} de forma que cuanto más pequeño es r , más se aproxima el entorno a una simetría con centro de inversión (donde únicamente ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ está permitida).

Otra peculiaridad que presenta el ión Eu^{3+} en cuanto a sus propiedades espectroscópicas, es la posibilidad de obtener la probabilidad de emisión radiativa A_r (necesaria para determinar la eficiencia cuántica, ecuación 1.11) a partir de su espectro de emisión³⁸. Teniendo en cuenta que la transición dipolar magnética ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ es completamente independiente del entorno que rodea al Eu^{3+} , es decir no se ve afectada por el campo cristalino en cuestión, el coeficiente de emisión espontánea correspondiente a dicha transición, $A_{0 \rightarrow 1}$, será una constante, para un determinado material, que vendrá dada por:

$$A_{0 \rightarrow 1} = (A_{0 \rightarrow 1})_0 \cdot n^3 = 14.65n^3 \quad (\text{ec. 1.15})$$

donde $(A_{0 \rightarrow 1})_0$ es el coeficiente de emisión espontánea para la transición en el vacío (14.65 s^{-1}) y n es el índice de refracción del medio en el que se encuentra el ión.

³⁷ L. D. Carlos, A. L. L. Videira, *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.*, 1994, **49**, 11721-11728.

³⁸ L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 509-534.

Por otro lado la intensidad de cada transición $I_{0 \rightarrow j}$ puede expresarse en términos del área de su correspondiente banda en el espectro de emisión $S_{0 \rightarrow j}$:

$$I_{0 \rightarrow j} = hc\bar{\nu}_{0 \rightarrow j} A_{0 \rightarrow j} N(^5D_0) \equiv S_{0 \rightarrow j} \quad (\text{ec. 1.16})$$

donde $\bar{\nu} = 1/\lambda$ y $N(^5D_0)$ es la población del nivel emisor 5D_0 .

Así es posible escribir la probabilidad de emisión radiativa total A_r como:

$$A_r = \sum_{j=0}^6 A_{0 \rightarrow j} = \frac{A_{0 \rightarrow 1} hc\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} \sum_{j=0}^6 \frac{S_{0 \rightarrow j}}{hc\bar{\nu}_{0 \rightarrow j}}. \quad (\text{ec. 1.17})$$

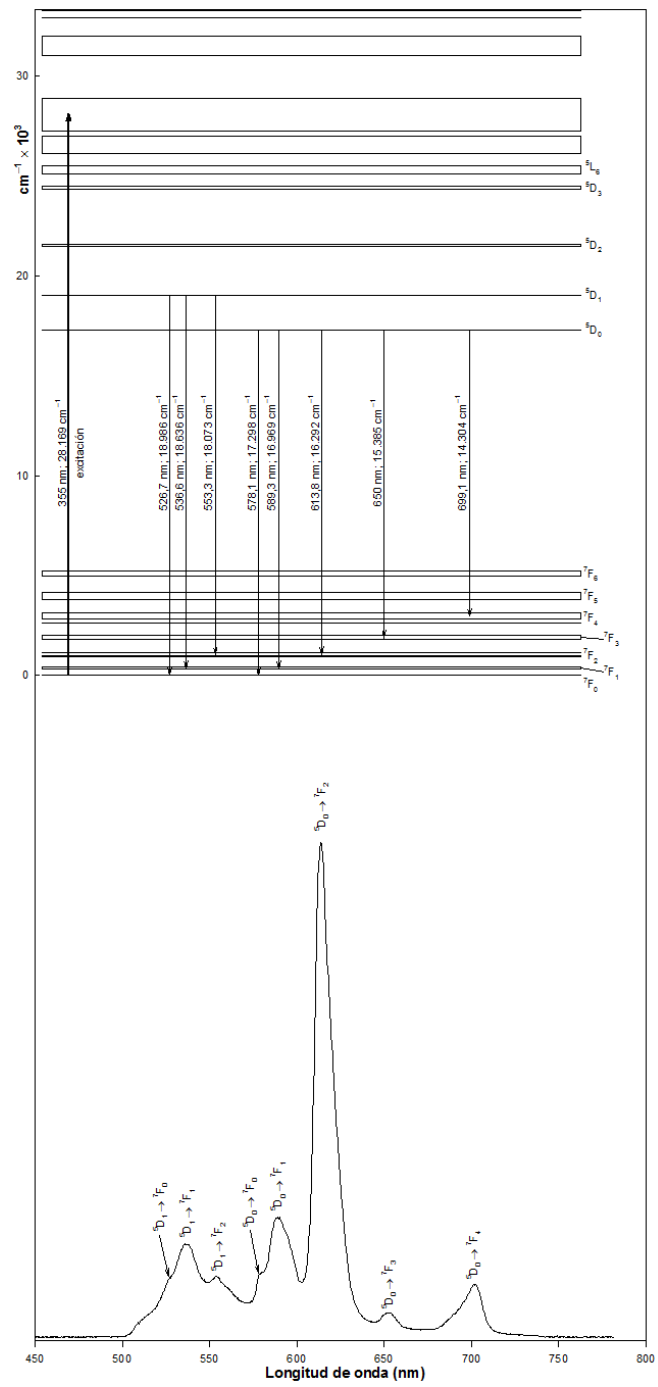


Figura 1.11. Espectro de emisión del Eu^{3+} en el que se asigna cada banda a su correspondiente transición entre niveles.

CAPÍTULO 2

OPTIMIZACIÓN DE MATRICES *SOL-GEL* PARA LA SÍNTESIS DE NANOCRISTALES SEMICONDUCTORES

CAPÍTULO 2

2.1. Introducción

2.1.1. Metodologías de síntesis *sol-gel*

2.1.2. Síntesis de nanocristales de CdS embebidos en matrices *sol-gel*

2.2. Objetivos

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Análisis térmicos

2.3.2. Caracterización estructural

2.3.3. Caracterización microestructural

2.3.4. Caracterización óptica

2.4. Conclusiones

2.5. Sección experimental

2.5.1. Síntesis de nanocristales de CdS en SiO₂

2.5.2. Síntesis de nanocristales de CdS en TiO₂

2.5.3. Síntesis de nanocristales de CdS en ZrO₂

2.5.4. Instrumentación

2.1. Introducción

2.1.1. Metodologías de síntesis *sol-gel*

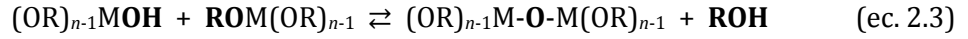
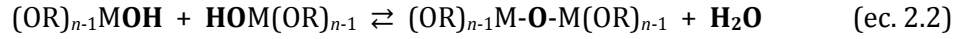
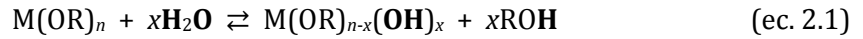
La síntesis *sol-gel* está considerada como uno de los métodos más eficaces y versátiles que existen en química de materiales. Así mediante el empleo de rutas *sol-gel* pueden prepararse una amplia gama de materiales tales como vidrios, cerámicas, materiales nanocristalinos y/o nanoestructurados, así como una gran variedad de materiales híbridos orgánico-inorgánicos multifuncionales. Esta metodología ofrece enormes ventajas en comparación con las rutas clásicas de síntesis en estado sólido, tales como el empleo de condiciones de síntesis suaves (lo cual permite, por ejemplo, el acceso a la química de los compuestos que sólo son estables a bajas temperaturas o la incorporación de especies orgánicas o incluso biológicas), uso de precursores a nivel molecular, la obtención de materiales con un alto grado de pureza y homogeneidad o la enorme versatilidad que el método ofrece (ajuste de propiedades a nivel molecular, control de tamaño de partícula, superficies, porosidad e interfases o la posibilidad de miniaturización). Además, el control adecuado en el procesado permite variar la morfología del material sintetizado y así obtener formas diversas como: partículas, monolitos, películas o fibras, lo cual incorpora un valor añadido a estos materiales. Todos estos aspectos son fundamentales para el desarrollo de nuevos materiales avanzados de aplicación en campos tan distintos como la electrónica, fotónica, biología, medicina o la catálisis¹.

El método *sol-gel* consiste en un conjunto de etapas que involucran tanto procesos físicos como químicos. Así, el procesado *sol-gel*, tal como su nombre indica, implica la polimerización de unos precursores monoméricos iniciales para formar una suspensión de partículas coloidales en un líquido (*sol*). En un siguiente paso, conocido como gelificación, la suspensión coloidal inicial conduce

¹ P. Gómez-Romero, C. Sanchez, en *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

a la formación de un entramado polimérico tridimensional en cuyo seno se aloja la fase líquida (*gel*) por interacción entre las distintas partículas coloidales presentes. Así pues, en un gel la fase continua es la red polimérica que a su vez alberga a la fase discontinua, el disolvente, en su estructura. Los geles están compuestos por una gran cantidad de líquido, por lo que exhiben densidades típicas de éstos, pero por otra parte presentan la consistencia de un sólido, es decir sus propiedades son intermedias entre sólidos y líquidos. A medida que progresan las reacciones de polimerización aumenta el grado de conectividad de la estructura. Así, el efecto global del envejecimiento del gel formado conlleva un aumento de la rigidez, así como la contracción del mismo. Finalmente en el proceso de secado el líquido embebido en los poros del gel, así como el agua o disolventes ocluidos en la red polimérica, son eliminados. Un posterior tratamiento térmico del gel favorece el compactamiento de la estructura, proceso conocido como densificación.

Los precursores utilizados en la síntesis *sol-gel* consisten, básicamente, en un elemento metálico o semimetálico enlazado a una serie de ligandos reactivos. En un proceso típico *sol-gel* suelen emplearse desde alcóxidos de silicio sencillos del tipo $\text{Si}(\text{OR})_4$ hasta silanos orgánicamente modificados de estructura más compleja $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR}')_{4-x}$ ($x=1, 2$), así como diversos alcóxidos de metales de transición $\text{M}(\text{OR}'')_n$ (donde R, R' y R'' representan a un grupo orgánico y M normalmente es un metal de los grupos 4 o 5). La química del proceso *sol-gel* se basa en un conjunto de reacciones de polimerización, donde los monómeros precursores experimentan procesos de hidrólisis de sus grupos -OR (ecuación 2.1) así como las consiguientes reacciones de condensación acuosa y alcohólica (ecuaciones 2.2 y 2.3 respectivamente), las cuales conducen a la formación de una red tridimensional de óxidos polimerizados con uniones del tipo: -Si-O-Si- o -M-O-M- según el caso. Estos procesos se ilustran de forma esquemática a continuación, donde el átomo central M = Si, Ti, Zr, Nb, Ta, etc.:



La reactividad química de los alcóxidos a través de las reacciones de hidrólisis y condensación depende, principalmente, de la electronegatividad del átomo metálico o semimetálico central, su índice de coordinación y el impedimento estérico de los grupos alcóxido (-OR). En este sentido, los alcóxidos de silicio presentarán una reactividad moderada o baja, de forma que las velocidades de los procesos de hidrólisis y condensación suelen aumentarse mediante catálisis ácida o básica. Diversos estudios relacionados con la cinética de estos procesos han sido desarrollados considerando variables tales como la naturaleza del alcóxido precursor, la relación molar H₂O/Si, pH del medio o la polaridad del disolvente empleado en la reacción entre otras².

Contrariamente a lo que ocurre con los alcóxidos de silicio, los alcóxidos de metales de transición son altamente reactivos y es necesario estabilizarlos mediante, por ejemplo, complejación con diversos ligandos quelantes. Así por ejemplo los alcóxidos de Ti y Zr (Ti(OR)₄ y Zr(OR)₄) presentan velocidades de hidrólisis y condensación considerablemente elevadas dando lugar a la precipitación incontrolada de oxopolímeros con un elevado desorden microestructural. Una estrategia eficaz para evitar este inconveniente consiste en la complejación de los alcóxidos con β-dicetonas, por ejemplo acetilacetona (Figura 2.1), que modifica sustancialmente su reactividad, ralentizando los

² C. J. Brinker, G. W. Scherer, en *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.

procesos de hidrólisis y condensación, permitiendo a su vez un mejor control de la estructura final del polímero resultante³.

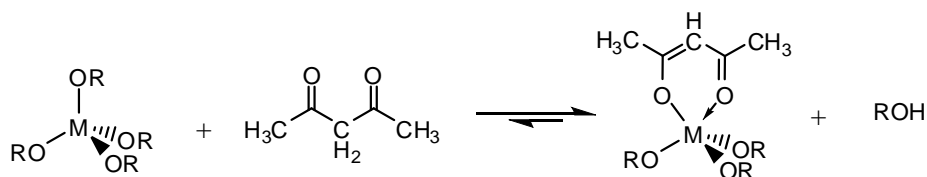


Figura 2.1. Modificación de alcóxidos metálicos (M = Ti, Zr) mediante complejación con acetilacetona.

2.1.2. Síntesis de nanocristales de CdS embebidos en matrices *sol-gel*

Las rutas de síntesis *sol-gel*, dadas sus características enumeradas en el anterior epígrafe, se perfilan como una opción muy prometedora para la preparación de materiales fotónicos avanzados. Concretamente, existen en la bibliografía diversas metodologías de síntesis dirigidas a la incorporación de cristales semiconductores en matrices transparentes obtenidas por procesado *sol-gel*, obteniéndose así materiales con propiedades muy interesantes de aplicación en el campo de la óptica no lineal (NLO)⁴.

Basándonos en los trabajos previos de Cordoncillo *et al.* sobre la preparación de vidrios que contienen cristales de CdS⁵, en esta tesis doctoral se empleó una síntesis *sol-gel* sencilla y de un solo paso (a diferencia de la mayoría de métodos reportados en la literatura), para obtener nanocristales semiconductores

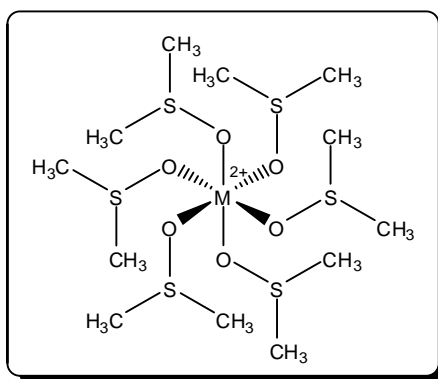
³ C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Crystalline Solids*, 1988, **100**, 65-76; E. Scolan, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 3217-3223.

⁴ A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.*, 1985, **56**, 921-924; L. Spanhel, E. Arpac, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **147**, 657-662; R. Reisfeld, C. K. Jorgesen, en *Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Applications. Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.

⁵ E. Cordoncillo, P. Escribano, G. Monrós, M. A. Tena, V. Orera, J. Carda, *J. Solid State Chem.*, 1995, **118**, 1-5; E. Cordoncillo, J. Carda, M. A. Tena, G. Monros, P. Escribano, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1997, **8**, 1043-1047; F. J. Guaita, E. Cordoncillo, H. Beltrán, P. Escribano, J. M. González-Calbet, *Solid State Sci.*, 1999, **1**, 351-364.

atrapados en diversas matrices: concretamente SiO₂, ZrO₂ y TiO₂. Los detalles referentes a la metodología de síntesis adoptada, así como la caracterización de los materiales resultantes, se describen a lo largo de este segundo capítulo.

La hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio, circonio o titanio, empleando dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, da lugar a la formación de geles transparentes y homogéneos. La polimerización del alcóxido forma un entramado tridimensional (fase continua del gel) que a su vez retiene al DMSO en una serie de poros o cavidades que actúan como depósitos (fase discontinua del gel). Además de cómo disolvente, el DMSO puede actuar como ligando bidentado al presentar dos posiciones coordinantes: S y O, pudiendo formar complejos y agregados de diversa naturaleza en presencia de determinados iones metálicos. Concretamente, los iones Cd²⁺ y Zn²⁺ son fácilmente coordinados a través de los átomos de oxígeno de las moléculas de DMSO formando una gran variedad de complejos y clústeres, de entre los cuales el más sencillo sería el análogo hexacoordinado [M(DMSO)₆]²⁺ de geometría octaédrica, donde M = Cd o Zn⁶:



De esta forma la polimerización de alcóxidos en presencia de disoluciones de sales de cadmio en DMSO permite la formación de un gel que, a su vez, contiene

⁶ J. Selbin, W. E. Bull, L. H. Homes Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, **16**, 219-224; C. V. Berney, J. H. Weber, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 283-287; M. Nieuwenhuyzen, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, **18**, 2673-2681.

en su estructura complejos y/o clústeres Cd^{2+} -DMSO. Éstos, mediante un suave tratamiento térmico del gel, se descomponen generando cristales de CdS cuyo crecimiento está restringido por el del propio polímero que los envuelve y protege de un modo eficaz. Esta metodología de síntesis se esquematiza en la Figura 2.2 para el caso de nanocristales MS (donde M = Cd o Zn y X = NO_3 , Cl, CH_3COO , etc.) atrapados en una matriz de SiO_2 formada por polimerización del alcóxido $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (tetraetilortosilicato o tetraetoxisilano, abreviado como TEOS).

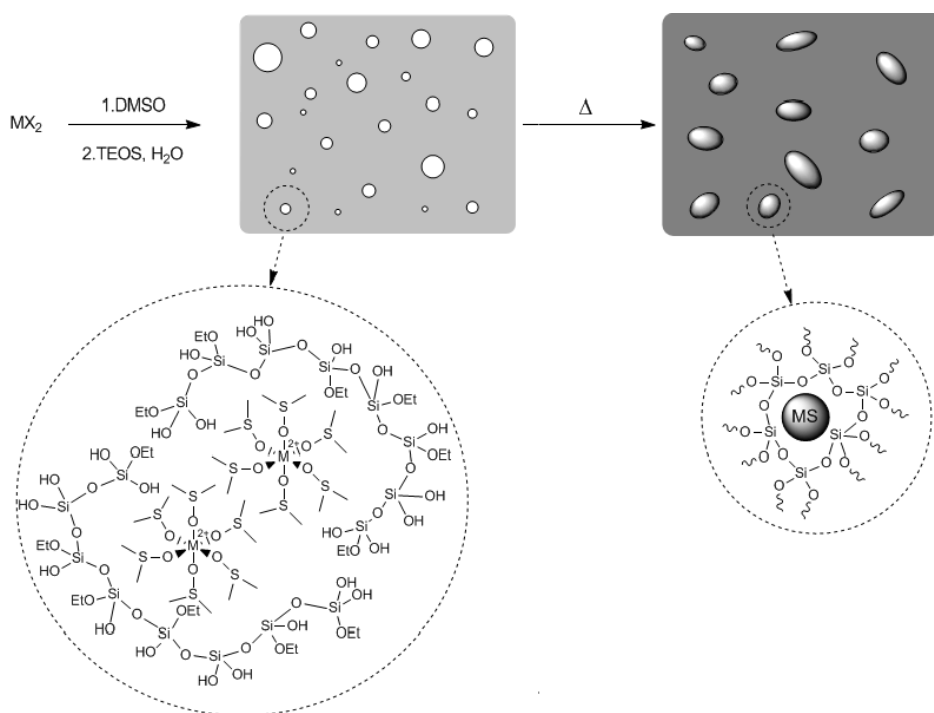
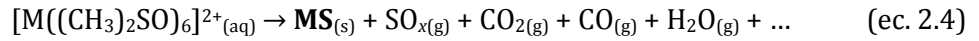
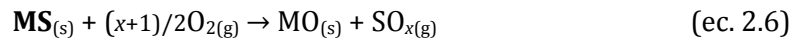


Figura 2.2. Esquema de la síntesis *sol-gel* de cristales MS en el seno de una matriz de siloxano (-Si-O-Si-) formada por la hidrólisis y condensación del alcóxido TEOS.

Esta metodología prescinde del uso tradicional de H_2S en la síntesis de sulfuros, dado que el DMSO además de actuar como disolvente aporta el azufre necesario a través de la descomposición térmica de los complejos $[\text{M}(\text{DMSO})_6]^{2+}$:



Además permite la obtención de sulfuros metálicos mediante un tratamiento térmico suave, es decir, con el empleo de temperaturas sustancialmente inferiores a las empleadas por ejemplo en las reacciones en estado sólido. Cabe también destacar que los cristales obtenidos se encuentran embebidos y eficazmente dispersos en el seno de la matriz *sol-gel*, la cual además los protege de posibles procesos de oxidación durante el tratamiento térmico tales como:



Finalmente mencionar que se trata de una ruta de síntesis sencilla (en la que a partir de una única etapa sintética, síntesis *one-pot*, pueden obtenerse materiales complejos) y versátil (dada la alta capacidad complejante del DMSO permite la introducción de diversos iones dopantes en el sistema que modifiquen sus propiedades).

Esta metodología de síntesis se empleó, en esta tesis doctoral, para la preparación tanto de nanocristales de CdS como de ZnS en diversas matrices *sol-gel*. En concreto las matrices consideradas fueron las siguientes: SiO₂, ZrO₂ y TiO₂. Estas tres matrices se escogieron con el fin de poder observar diferencias en cuanto a la dispersión de los iones dopantes (Eu³⁺), los cuales se introducen en el seno de las mismas con el objeto de modificar las propiedades ópticas de los nanocristales semiconductores embebidos en las mismas. Así en las estructuras ZrO₂ y TiO₂, donde ambos iones de transición presentan un índice de coordinación mayor (8 y 6 respectivamente) que el correspondiente para el silicio en SiO₂ (típicamente 4), se esperaría un mayor grado de dispersión del ión lantánido, con preferencia por índices de coordinación elevados. Esto

lógicamente repercutiría en las propiedades ópticas desarrolladas por el material. En los apartados siguientes se describen todos los detalles referentes a la optimización de dicha metodología de síntesis con vistas a obtener nanocristales de CdS en las diversas matrices *sol-gel* ensayadas.

2.2. Objetivos

Los objetivos que se plantean referentes a este segundo capítulo de la tesis doctoral son:

- (i) Diseñar una ruta de síntesis *sol-gel* versátil, sencilla y de un solo paso (*one-pot*) para la obtención de nanocristales de CdS confinados en diversas matrices.
- (ii) Optimizar la ruta de síntesis *sol-gel* para obtener materiales con las propiedades deseadas (cristales del menor tamaño posible y eficazmente dispersos en la matriz). Diseñar un tratamiento térmico adecuado en función de los análisis térmicos efectuados (ATD/TG).
- (iii) Caracterizar las matrices mediante diversas técnicas instrumentales tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica así como espectroscopias IR y UV-visible.
- (iv) Seleccionar aquellas matrices *sol-gel*, de entre las ensayadas, que resulten idóneas para la síntesis de nanocristales de CdS en función de los resultados obtenidos.

De esta forma, todos estos estudios previos recogidos en este segundo capítulo se aplicarán, en los capítulos siguientes, a la síntesis *sol-gel* de

nanocristales de CdS y ZnS , incorporando además distintos iones dopantes que modifiquen sus propiedades ópticas.

2.3. Resultados y discusión

Los materiales se prepararon siguiendo la metodología desarrollada en el apartado 2.1.2, los detalles puramente experimentales, referentes a la síntesis y las técnicas de caracterización empleadas se recogen en el apartado 2.5, al final del capítulo. El análisis e interpretación de los resultados obtenidos en el estudio de las tres matrices *sol-gel* ensayadas se describe en los siguientes apartados.

2.3.1. Análisis térmicos

Los análisis térmicos se basan en la medida de propiedades de los materiales en función de la temperatura, resultando muy útiles en el estudio del tipo de proceso o reacción química que tienen lugar cuando se varía la temperatura de una sustancia en un amplio rango. Es por ello, por lo que constituyen una herramienta muy poderosa de trabajo no sólo para investigar las características físico-químicas íntimas de las sustancias sino también las condiciones óptimas de operación para el procesado de las mismas.

Tal y como se detalla en el apartado 2.1.2 la metodología de síntesis adoptada para la preparación de cristales de CdS confinados en matrices *sol-gel*, requiere de un tratamiento térmico a través del cual los complejos $[Cd(DMSO)_6]^{2+}$ descomponen según la ecuación 2.4. Además durante este tratamiento térmico se persigue también la eliminación de los distintos grupos orgánicos remanentes, procedentes de la síntesis *sol-gel*. No debemos perder de vista que el objetivo central de la tesis es la incorporación de iones lantánidos en estos materiales, de forma que modifiquen sus propiedades ópticas, y tal y como se vió en el apartado 1.3.2, la presencia de grupos orgánicos tales como -CH, -NH y muy especialmente -OH, favorece la disminución de la eficiencia cuántica del material.

Por estas razones el ciclo térmico empleado debe ajustarse de forma que permita la cristalización de CdS en cada una de las matrices y a su vez, la eliminación de los residuos orgánicos presentes. Con el objeto de lograr el menor tamaño de cristal posible para el CdS (recordemos que el tamaño es un factor vital en las propiedades ópticas exhibidas por los semiconductores como consecuencia de los efectos de confinamiento cuántico) las temperaturas aplicadas no deben ser excesivas pues provocarían un crecimiento no deseado de los cristales semiconductores o incluso agregación de los mismos, modificándose sustancialmente sus propiedades ópticas.

Los xerogeles sintetizados de los sistemas CdS-SiO₂, CdS-TiO₂ y CdS-ZrO₂, es decir una vez se ha eliminado el disolvente, se sometieron a dos tipos de análisis térmico de forma simultánea: análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG). En el primer análisis se mide la diferencia de temperatura entre el material objeto de estudio y un segundo material de referencia en un determinado rango de temperaturas. De esta forma se analizan las variaciones en el contenido energético del material, es decir quedan registrados los procesos endotérmicos y exotérmicos que el material experimenta con la temperatura. Por otro lado la termogravimetría analiza las variaciones de masa del material a lo largo del ciclo térmico que acompañan a los distintos procesos. El uso combinado de ambos permitió diseñar un tratamiento térmico que se ajustara a nuestras necesidades.

Sistema CdS-SiO₂. La Figura 2.3 recoge las curvas de ATD y TG registradas para el xerogel CdS-SiO₂ empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹, bajo atmósfera de aire. En la curva de ATD (línea continua) aparece un primer pico endotérmico sobre 180 °C, que si observamos la curva de TG correspondiente (línea discontinua) lleva asociada una pérdida de masa de aproximadamente un 6%. Así pues, este pico se asigna a la evaporación de alcoholes tales como etanol y agua, procedentes de las reacciones de hidrólisis y

condensación del alcóxido de silicio respectivamente, así como del disolvente, DMSO, ocluido en los poros del gel.

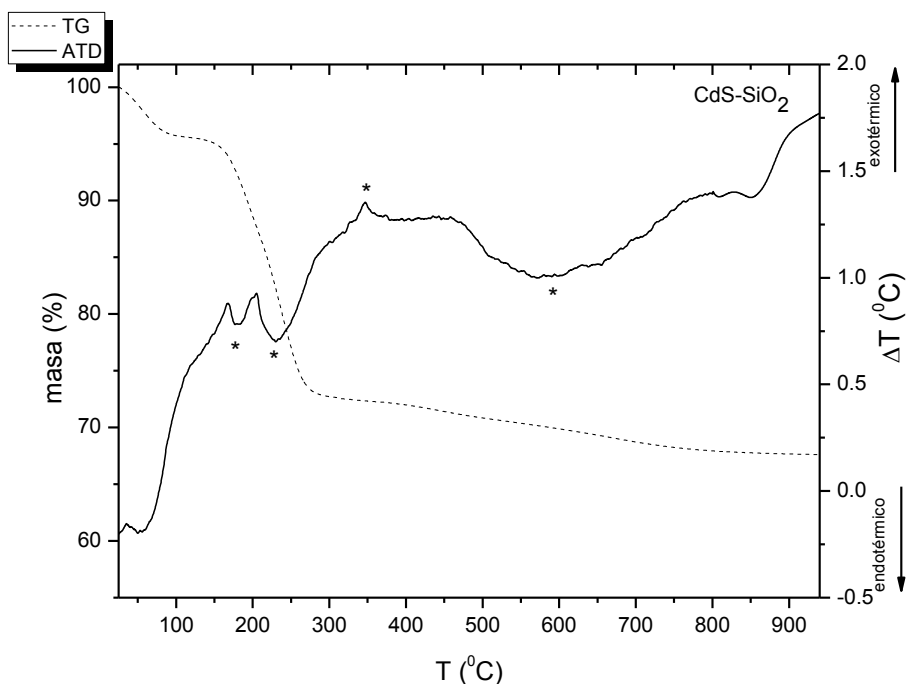


Figura 2.3. Curvas ATD (línea continua) y TG (línea discontinua) correspondientes al sistema CdS-SiO₂ registradas en atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹. Las bandas exotérmicas y endotérmicas del ATD mencionadas en la discusión se señalan mediante asteriscos.

Una segunda banda endotérmica, más ancha que la anterior y centrada en 230 °C aparece en la curva de ATD acompañada de una pérdida de masa del 15% en la curva TG. Esta banda endotérmica corresponde a la eliminación del DMSO coordinado, siendo la temperatura a la que se elimina el DMSO ligeramente superior al caso anterior, dado que las moléculas de DMSO se encuentran unidas químicamente a los iones Cd²⁺, y por lo tanto se requiere de mayor energía para eliminarlas⁵. En este proceso tiene lugar la descomposición térmica del complejo

$[\text{Cd}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ para dar los primeros núcleos cristalinos de CdS según la ecuación 2.4.

Continuando con el análisis de la curva ATD, destaca la presencia de una banda, exotérmica, muy ancha (260-470 °C) con un máximo en 350 °C y con una pérdida de masa de aproximadamente un 4% en la curva TG. Esta banda se asigna a los procesos de combustión de materia orgánica presente en el gel. Así los restos orgánicos tales como los grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (procedente del $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) o grupos $-\text{CH}_3$ (presentes en la sal de Cd empleada, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) reaccionan con el oxígeno para ser eliminados principalmente en forma de CO_2 y H_2O , que son detectados por el espectrómetro de masas. La completa eliminación de los restos orgánicos presentes en el xerogel tendrá un efecto fundamental en las propiedades ópticas finales que exhiba el material.

Finalmente encontramos una banda muy ancha (470-790 °C) y endotérmica alrededor de 600 °C, que lleva asociada una pérdida de peso del 3%. Esta banda se asocia a la eliminación de azufre en forma de SO_x , según indican las especies detectadas por el espectrómetro de masas (SO_2 y SO_3 básicamente), lo cual implica la descomposición térmica del CdS según la ecuación 2.6. La pérdida de masa total experimentada por la muestra en el ciclo térmico completo es de un 32%.

A partir de la información extraída de los análisis térmicos podemos diseñar un ciclo térmico adecuado para tratar los xerogeles CdS-SiO₂. Teniendo en cuenta que la combustión de materia orgánica se inicia a una temperatura de 350 °C y con el objeto de evitar un crecimiento excesivo de los cristales de CdS, así como su descomposición a mayores temperaturas, el ciclo sugerido es el que se muestra en la Figura 2.4. Así los geles del sistema CdS-SiO₂ se trataron, en atmósfera de aire, a una temperatura de 350 °C durante 30 minutos y empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹ partiendo desde temperatura ambiente. El sistema se enfrió con una velocidad de 10 °C·min⁻¹.

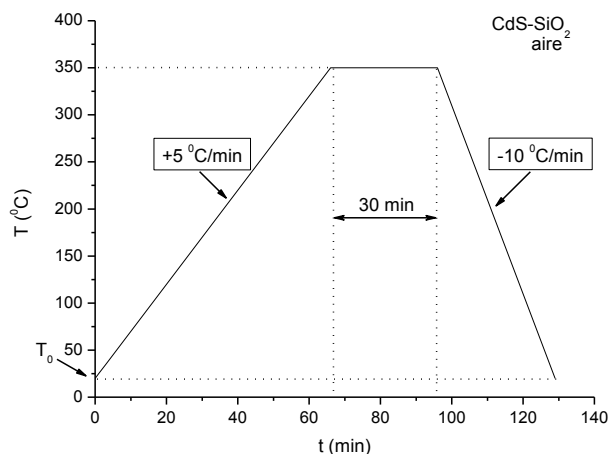


Figura 2.4. Ciclo térmico diseñado para sistema CdS-SiO₂ a partir de los análisis térmicos.

Sistema CdS-TiO₂. La Figura 2.5 recoge las curvas de ATD y TG correspondientes al sistema CdS-TiO₂ registradas en idénticas condiciones que en el caso anterior. En primer lugar, se observa en el gráfico del ATD una banda endotérmica sobre 100 °C que va acompañada de una pérdida del 9% del peso inicial y que se asocia a la evaporación de H₂O e isopropanol remanentes en los poros del gel y/o formados durante las reacciones de hidrólisis y condensación del Ti(OPrⁱ)₄. Una segunda banda endotérmica, centrada en 230 °C, aparece a continuación con una pérdida de masa en el TG del 8%. Ésta banda contiene dos contribuciones una primera debida a la evaporación del DMSO ocluido en los poros del gel, así como una segunda originada por la eliminación del DMSO unido covalentemente al Cd²⁺ en el complejo precursor del CdS. Estas observaciones son muy similares a las realizadas en los análisis térmicos del sistema CdS-SiO₂.

En la curva de ATD del sistema CdS-TiO₂ destaca además la presencia de dos picos ácidos de naturaleza exotérmica⁷. El primero, que aparece a una temperatura de 390 °C, se asocia con la combustión de residuos orgánicos procedentes del alcóxido de titanio (-CH(CH₃)₂) y de la sal de Cd de partida (-CH₃). Además también tiene lugar la combustión de las moléculas de acetilacetona (Hacac) libres, es decir no coordinadas al ión Ti(IV), originando una pérdida de masa de alrededor de un 12% asociada a este primer pico.

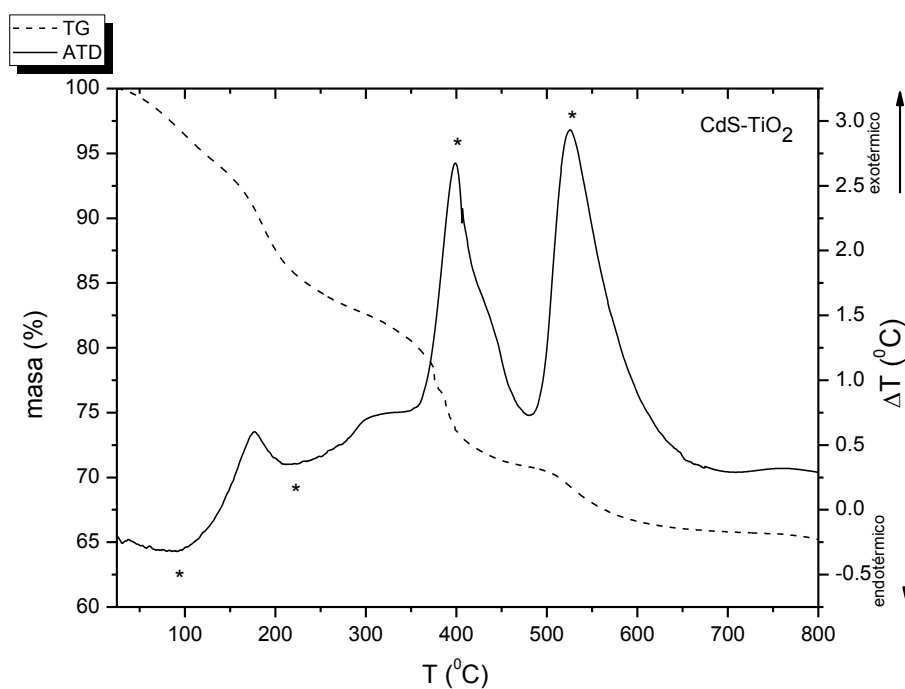


Figura 2.5. Curvas ATD-TG correspondientes al sistema CdS-TiO₂ registradas en atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

⁷ B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana, C. Sanchez, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 2707-2713.

El segundo pico exotérmico que se observa a continuación, aparece centrado en una temperatura de 525 °C y presenta una pérdida de masa correspondiente del 5%. Este pico se asigna a la combustión de los ligandos acetilacetato coordinados al Ti(IV), es decir unidos químicamente al mismo. Así la observación conjunta de las curvas ATD-TG para este sistema indica que la combustión de residuos orgánicos en el xerogel se completa a una temperatura de 650 °C aproximadamente donde se detiene la pérdida de masa. La pérdida total de masa durante el ciclo térmico es de alrededor del 35 % y durante la combustión de residuos orgánicos el espectrómetro de masas detecta moléculas tales como CO₂, H₂O, SO_x y otras como acetona y ácido acético, procedentes de la descomposición de la acetilacetona.

Con esta información podemos seleccionar el siguiente tratamiento térmico (ver Figura 2.6) para el sistema CdS-TiO₂ empleando una temperatura de calcinación de 650 °C que garantice una completa eliminación de la materia orgánica presente.

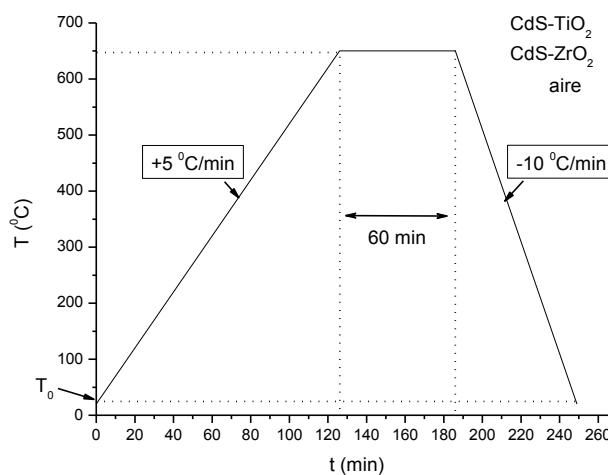


Figura 2.6. Ciclo térmico diseñado para los sistemas CdS-TiO₂ y CdS-ZrO₂ a partir de los análisis térmicos.

Sistema CdS-ZrO₂. En la Figura 2.7 se muestran las curvas de ATD y TG correspondientes al sistema CdS-ZrO₂ registradas en idénticas condiciones que para el resto de los casos. En primer lugar se observa un conjunto de picos endotérmicos, que aparecen solapados por debajo de 200 °C aproximadamente y que van acompañados de una importante pérdida de masa (alrededor de un 40%). Estos picos corresponden a procesos de evaporación de disolventes (*n*-propanol y DMSO) así como el agua remanente en el xerogel.

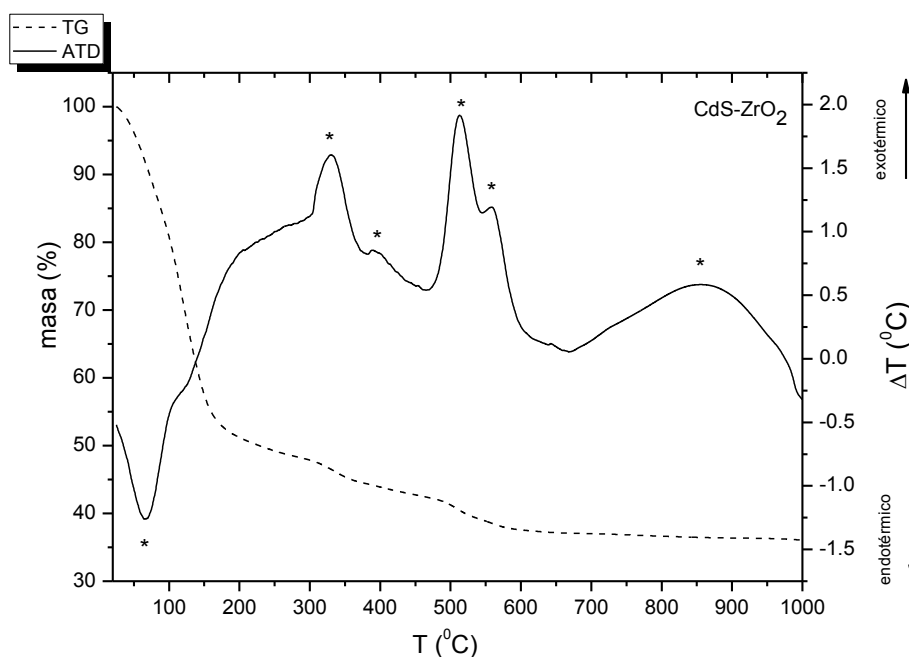


Figura 2.7. Curvas ATD-TG correspondientes al sistema CdS-ZrO₂ registradas en idénticas condiciones que en los casos anteriores.

En el intervalo 300-450 °C aparece un segundo conjunto de picos, en este caso exotérmicos, centrados en 330 y 390 °C, con una pérdida de masa del 7%, que se asignan a la combustión de residuos orgánicos presentes (grupos -CH₂CH₂CH₃ y -CH₃) en la estructura del gel que a su vez proceden de los precursores empleados

en la síntesis. A estos dos picos les siguen otros dos, también exotérmicos con una pérdida de masa asociada de alrededor de un 5%. Este nuevo conjunto está formado por un primer pico de mayor intensidad, centrado en 510 °C que asignamos a la combustión de moléculas de acetilacetona libres, y un segundo pico sobre 560 °C que correspondería a la eliminación de acetilacetona pero en este caso coordinada al ión Zr(IV). Como puede observarse en este caso la eliminación del ligando acetilacetonato tiene lugar a temperaturas ligeramente superiores que en el caso del anterior sistema (525 °C para el CdS-TiO₂), como consecuencia de una mayor estabilidad del complejo Zr-acac frente al Ti-acac⁸. La pérdida de masa total en el ciclo térmico es de 63 %, observándose de nuevo que la combustión de materia orgánica se completa alrededor de 650 °C, así como fragmentos similares al sistema anterior en el espectrómetro de masas. Esto sugiere que el tratamiento térmico diseñado para el sistema CdS-TiO₂ sea también adecuado para el caso que nos ocupa y es por ello que el xerogel de CdS-ZrO₂ se someta al mismo ciclo de calcinación mostrado en la Figura 2.6.

Finalmente cabe además destacar la presencia de una banda ancha (770-860 °C) de naturaleza exotérmica que no va acompañada de una variación de masa en el TG. Esta banda aparece centrada sobre 850 °C y puede asignarse a una reestructuración de las cadenas de oxopolímero para alcanzar la estructura tridimensional del ZrO₂.

2.3.2. Caracterización estructural

Las diversas matrices *sol-gel* ensayadas (SiO₂, TiO₂ y ZrO₂), una vez sintetizadas por la metodología descrita en el epígrafe 2.1.2 y sometidas a los tratamientos térmicos pertinentes introducidos en el anterior apartado, fueron caracterizadas empleando para ello diversas técnicas. A continuación se detallan los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización estructural y

⁸ D. Hoebbel, T. Reinert, H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1996, **6**, 139-149.

microestructural que permitirán seleccionar aquellas matrices, que de entre las distintas ensayadas, resulten idóneas para el diseño de los materiales fotónicos sobre los que trata la tesis doctoral.

Difracción de rayos X. Con el objeto de analizar la estructura cristalina de las matrices *sol-gel* tras haber sido sometidas al tratamiento térmico pertinente se recurrió a la difracción de rayos X (XRD). Así en la Figura 2.8 se presentan los difractogramas correspondientes a los materiales: (a)CdS-SiO₂, (b)CdS-TiO₂ y (c)CdS-ZrO₂ tras el correspondiente tratamiento térmico.

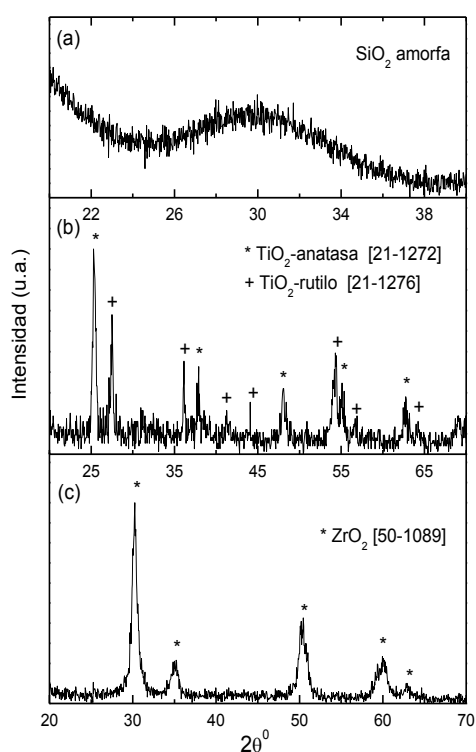


Figura 2.8. Difractogramas de rayos X correspondientes a los sistemas: (a)CdS-SiO₂, (b)CdS-TiO₂ y (c)CdS-ZrO₂, registrados tras el tratamiento térmico. La asignación de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra se realizó comparando con los archivos JCPDS que se indican junto a los difractogramas.

Así el sistema CdS-SiO₂ presenta el perfil de difracción (a) característico de un material vítreo, carente de ordenamiento interno. La hidrólisis y condensación del alcóxido TEOS junto con el posterior tratamiento térmico da lugar a la formación de SiO₂ amorfa², responsable del halo en el difractograma centrado en un valor de 2θ de 30°. No se observan señales águdas y bien definidas que indiquen la cristalización de partículas de CdS durante el tratamiento térmico, lo cual se debe probablemente al pequeño tamaño de los cristales formados, quedando enmascaradas dichas señales bajo el halo vítreo de la matriz. Con el objeto de solventar las limitaciones que esta técnica ofrece, este sistema será estudiado con detalle mediante microscopía electrónica y difracción de electrones en el siguiente apartado.

A diferencia de lo que ocurre en el sistema CdS-SiO₂, la presencia de picos estrechos y bien definidos en los difractogramas (b) y (c) denota un mayor grado de cristalinidad en los mismos. Así para el sistema CdS-TiO₂ (b) el difractograma exhibe señales correspondientes a dos polimorfos distintos del TiO₂: anatasa y rutilo. La coexistencia de ambos polimorfos en la muestra se explica dado que la transición de fase cristalina: anatasa → rutilo, ocurre entre 400-1000 °C, dependiendo de factores tales como la microestructura del material, presencia de impurezas, tamaño de partícula, etc⁹. Concretamente en materiales de TiO₂ preparados por metodologías sol-gel similares³ esta transición tiene lugar a temperaturas de alrededor de 600 °C. Para el caso del sistema CdS-ZrO₂, el difractograma (c) presenta únicamente las señales características del ZrO₂ tetragonal. Al igual que ocurre en los difractogramas de los sistemas anteriores (a) y (b) de nuevo no se observan señales asignables a alguna fase del CdS.

⁹ R. D. Shannon, J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, **48**, 391-398.

Espectroscopia infrarroja. Como se ha mencionado en apartados anteriores la presencia de diversos grupos orgánicos (-CH, -NH y especialmente -OH) procedentes del procesado *sol-gel*, en materiales que contienen iones lantánidos, es una de las principales causas de la disminución de la eficiencia cuántica de los mismos. Así por ejemplo los grupos -OH pueden introducirse en la esfera de coordinación del ión lantánido disipando la energía de excitación del mismo en forma de vibraciones, compitiendo así con la emisión radiativa. El tratamiento térmico de estos materiales debe permitir en principio la eliminación de gran parte de estos grupos, mediante la combustión de residuos orgánicos y/o favoreciendo la condensación entre unidades -M-OH (donde M=Si, Ti ó Zr). Con esto, la espectroscopia infrarroja permite evaluar el contenido de estos grupos orgánicos en las distintas matrices ensayadas, tanto antes como después del tratamiento térmico.

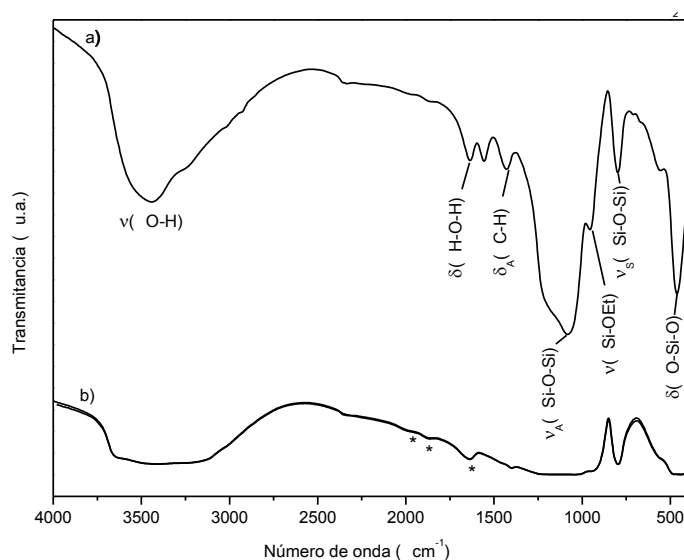


Figura 2.9. Espectros FTIR para el sistema CdS-SiO₂ correspondientes al a) xerogel crudo y b) tras el correspondiente tratamiento térmico. La notación empleada en la asignación de cada banda con su correspondiente modo de vibración es la siguiente: ν(tensión), δ(flexión), A(asimétrica) y S(simétrica). Los harmónicos propios del SiO₂ se indican mediante asteriscos en el espectro b).

En la Figura 2.9 se muestra los espectros FTIR correspondientes al xerogel crudo a) y tratado térmicamente b) del sistema CdS-SiO₂. El primero de de ellos a) exhibe un conjunto de bandas que reflejan la polimerización del alcóxido TEOS en el proceso *sol-gel*⁵. Así se registran distintos modos de vibración de las uniones de tipo siloxano tales como: flexión O-Si-O (474 cm⁻¹), tensión simétrica Si-O-Si (800 cm⁻¹) y tensión asimétrica Si-O-Si (1083 cm⁻¹) que aparecen como consecuencia de las reacciones de condensación de alcóxido. También pueden observarse vibraciones de tensión Si-OEt (952 cm⁻¹) debidas a grupos alcoxi no hidrolizados, así como vibraciones del esqueleto hidrocarbonado (flexión asimétrica C-H 1425 cm⁻¹) de los mismos presentes en el xerogel crudo¹⁰. La retención de H₂O molecular en el xerogel crudo queda patente al observar la banda centrada en 1630 cm⁻¹ (flexión H-O-H) y la banda ancha del intervalo 2900-3800 cm⁻¹. Esta última aparece como resultado de diversas contribuciones tales como la vibración de los grupos silanol Si-OH libres (3750 cm⁻¹) o unidos por enlaces de hidrógeno (3540 cm⁻¹), procedentes de la hidrólisis del alcóxido, que a su vez se solapan con las vibraciones de tensión O-H del agua molecular (3400-3500 cm⁻¹). Por otro lado el análisis del espectro b) muestra una notable disminución de esta banda ancha como consecuencia de la disminución de grupos silanol y la eliminación de agua durante el tratamiento térmico, así como la ausencia de bandas atribuibles a los residuos orgánicos como consecuencia de la combustión de los mismos. Finalmente se mantienen las bandas debidas a las uniones de tipo siloxano y además se detectan tres hombros (1640, 1862 y 1994 cm⁻¹) asignables a los modos de vibración de la red de SiO₂, confirmando la consolidación de la matriz con el tratamiento térmico aplicado.

¹⁰ B. Julián, C. Gervais, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Babonneau, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3026-3034.

Los espectros FTIR registrados para los sistemas CdS-TiO₂ y CdS-ZrO₂ presentan, tanto para las muestras crudas como tratadas térmicamente, un perfil de bandas idéntico, por lo que se discutirán conjuntamente.

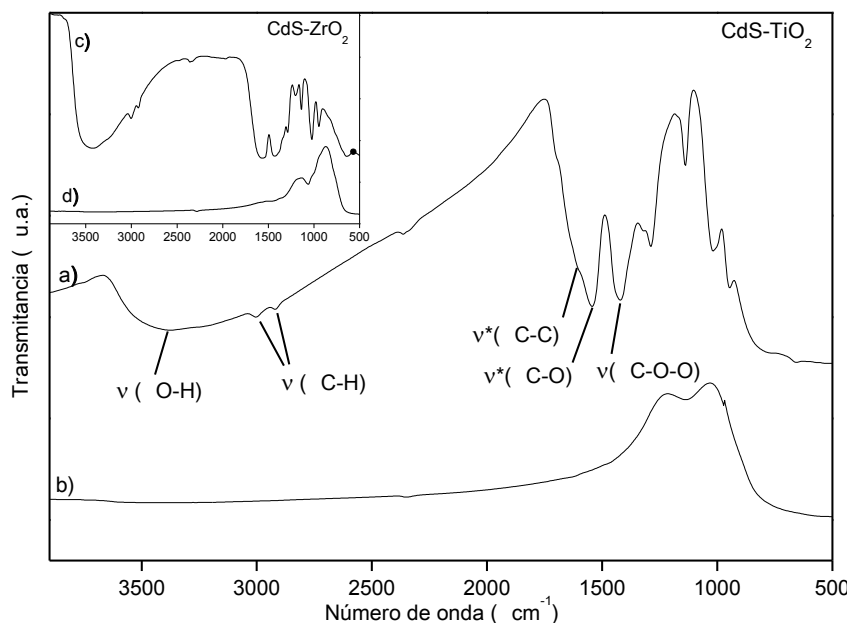


Figura 2.10. Espectros FTIR para los sistemas CdS-TiO₂ y CdS-ZrO₂ correspondientes las muestras crudas: a) y c) respectivamente y tras el tratamiento térmico: b) y d) respectivamente. Los modos de vibración etiquetados como v* hacen referencia a las vibraciones de tensión del ligando acetilacetonato (acac) que se encuentra coordinando a los iones Ti(IV) y Zr(IV) en los respectivos complejos.

Como se observa en la Figura 2.10 los espectros correspondientes a los xerogeles crudos a) y c) exhiben, como ocurría en sistema anterior, una banda ancha centrada en 3400 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tensión O-H del agua y de los grupos hidrolizados M-OH (M=Ti y Zr) que se eliminan con el tratamiento térmico tal y como indica la completa extinción de la banda en los espectros correspondientes a las muestras calcinadas: b) y d).

Además sobre esta banda ancha aparecen solapadas otras dos pequeñas bandas: 2915 y 3016 $\text{CdS-TiO}_2 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden con las vibraciones de tensión C-H simétrica y asimétrica respectivamente que también desaparecen como consecuencia de la combustión de materia orgánica. También destaca la presencia de una serie de bandas procedentes del ligando acetilacetato empleado en la síntesis tanto del TiO_2 como del ZrO_2 . Concretamente aparecen dos bandas solapadas formando un única alrededor de 1600 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones de tensión de los grupos C-C (1595 cm^{-1}) y C-O (1550 cm^{-1}) de la forma enólica de la acetilacetona, es decir el ligando acetilacetato, unido covalentemente al Ti(IV) y al Zr(IV) en sus respectivos complejos (etiquetadas como ν^* en la Figura 2.10)^{3,7,11}. Finalmente también aparecen en los espectros de los xerogeles crudos bandas atribuibles a la vibración de los grupos acetato C-O-O (1410 cm^{-1}) procedentes de la sal cadmio precursora empleada.

De esta forma, el análisis de los espectros FTIR confirma que los tratamientos térmicos aplicados a cada una de las matrices ensayadas permiten una reducción sustancial en el contenido de grupos orgánicos y especialmente en el de -OH, que como se ha comentado tiene un efecto negativo sobre las propiedades ópticas exhibidas por el material.

2.3.3. Caracterización microestructural

A continuación se detallan las conclusiones obtenidas del estudio de las tres matrices por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La composición química de las tres muestras se obtuvo mediante espectrometría por dispersión de energías de rayos X (EDX) y la estructura cristalina de las partículas formadas en el seno de cada matriz se determinó mediante difracción de electrones de área seleccionada (SAED). La caracterización de los cristales de CdS formados se

¹¹ J. Livage, F. Babonneau, C. Sanchez, en *Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers*, Kluwer Academic, Amsterdam, 1991.

completó además haciendo uso de la espectroscopia de absorción UV-visible. Así, el análisis de estos resultados permitió discriminar aquellas matrices inadecuadas para la preparación de los materiales fotónicos objeto de estudio de la tesis.

Microanálisis por dispersión de energías de rayos X. Con el objeto de conocer la composición química de los xerogeles tras el tratamiento térmico y de forma simultánea al estudio por microscopía electrónica, las muestras se sometieron a microanálisis de EDX. A continuación, en la Tabla 2.1, se presentan los resultados del análisis elemental para el sistema CdS-SiO₂.

	% atómico teórico	% en peso teórico	% atómico experimental	% en peso experimental
Si	32.95	44.89	37.21	49.50
Cd	0.58	3.15	0.56	2.98
S	0.58	0.90	0.49	0.74
O	65.89	51.06	61.74	46.78

Tabla 2.1. Composición química para la muestra correspondiente al sistema CdS-SiO₂

Tal y como puede observarse en la tabla anterior las porcentajes que arroja el microanálisis son bastante próximos a los esperados si tenemos en cuenta el margen de error característico de la técnica¹². Cabe destacar que la proporción molar en la que se encuentran los elementos Cd y S es 1:0.9 (Cd:S), muy próxima

¹² A. J. Garratt-Reed, D. C. Bell, en *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*, BIOS Scientific Publishers Limited, Oxford, 2003.

a la esperada para el compuesto CdS, es decir 1:1. Sin embargo estos resultados difieren bastante de aquellos obtenidos para el resto de sistemas: CdS-TiO₂ y CdS-ZrO₂, cuyas composiciones químicas se presentan en las Tablas 2.2 y 2.3 respectivamente.

	% atómico teórico	% en peso teórico	% atómico experimental	% en peso experimental
Ti	32.82	57.54	38.22	62.55
Cd	0.76	3.15	1.06	4.07
S	0.76	0.90	0.29	0.32
O	65.66	38.41	60.43	33.05

Tabla 2.2. Composición química para la muestra correspondiente al sistema CdS-TiO₂.

	% atómico teórico	% en peso teórico	% atómico experimental	% en peso experimental
Zr	32.55	71.03	35.50	73.05
Cd	1.17	3.15	1.64	4.16
S	1.17	0.90	0.28	0.20
O	65.11	24.92	62.58	22.59

Tabla 2.3. Composición química para la muestra correspondiente al sistema CdS-ZrO₂.

En ambos sistemas, el contenido en azufre de las muestras tras el tratamiento térmico disminuye de forma sustancial, obteniéndose porcentajes de azufre que distan bastante de los esperados. Este resultado parece indicar que durante el ciclo térmico aplicado a los sistemas CdS-TiO₂ y CdS-ZrO₂ ha tenido lugar algún

proceso mediante el cual una parte importante del azufre presente en la muestra ha sido eliminado, probablemente en forma de óxidos SO_x .

Si tenemos en cuenta los resultados obtenidos en los análisis térmicos del sistema CdS-SiO_2 (sección 2.3.1) la descomposición de los cristales de CdS formados tenía lugar alrededor de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Esta banda endotérmica aparentemente no se observa en los ATD de los sistemas CdS-TiO_2 y CdS-ZrO_2 quedando enmascarada por las bandas exotérmicas correspondientes a la combustión del ligando acetilacetato coordinado al ión metálico en cuestión, pero el espectrómetro de masas detecta la liberación de SO_2 y SO_3 durante la combustión del mismo. Así, para estos dos sistemas, la temperatura requerida para la completa eliminación de los residuos orgánicos durante el tratamiento térmico, conduce sin embargo a la descomposición de los núcleos de CdS formados. Esto puede comprobarse a continuación a partir de los resultados que arroja la microscopía electrónica.

Microscopia electrónica de transmisión. De acuerdo con los resultados anteriores, se llevó a cabo un estudio microscópico de las muestras tratadas térmicamente de los sistemas CdS-TiO_2 y CdS-ZrO_2 mediante el cual no se observó la formación de nanocristales de CdS en ninguna de ellas. Como ejemplo se muestran algunas micrografías obtenidas para estos sistemas en las Figuras 2.11 (CdS-TiO_2) y 2.12 (CdS-ZrO_2). En éstas puede observarse la cristalización de partículas relativamente grandes que según indica el análisis composicional de las mismas corresponderían a TiO_2 y ZrO_2 respectivamente, de acuerdo con lo observado en los difractogramas de rayos X para estas mismas muestras (sección 2.3.2). La ausencia de núcleos cristalinos de CdS se explicaría de nuevo, debido a la descomposición de los mismos de forma simultánea a la combustión de materia orgánica en los xerogeles durante el tratamiento térmico.

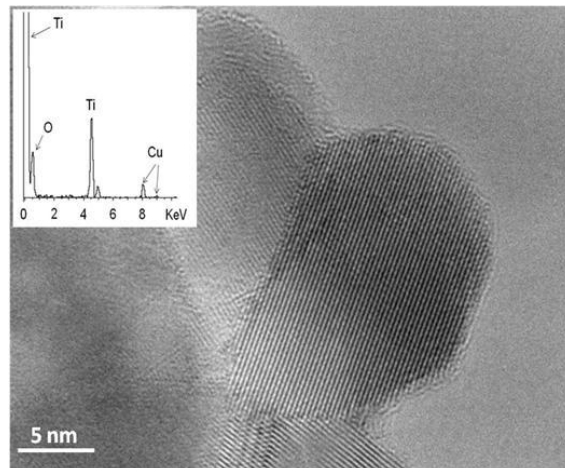


Figura 2.11. Micrografía electrónica para el sistema CdS-TiO₂ tras el tratamiento térmico. La presencia de cobre en el microanálisis proviene de la rejilla sobre la que se deposita la muestra en TEM.

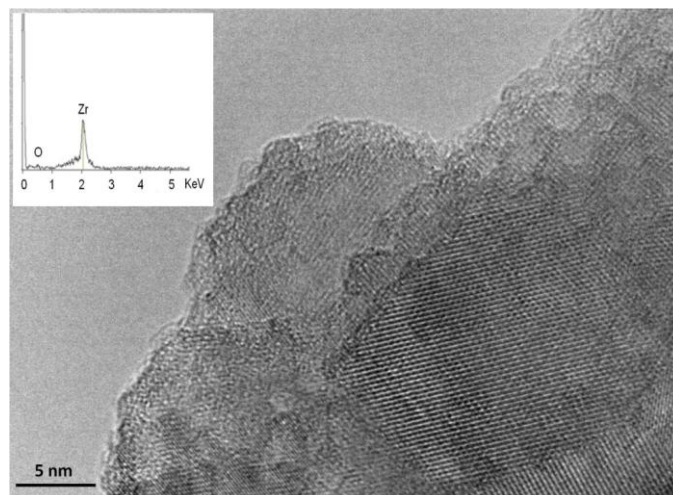


Figura 2.12. Micrografía electrónica para el sistema CdS-ZrO₂ tras el tratamiento térmico.

Sin embargo la microestructura que exhibe la muestra correspondiente al sistema CdS-SiO₂ (Figura 2.13) es sustancialmente diferente. Tal y como se muestra en las imágenes (A) y (B) de la Figura 2.13, se observa la cristalización

de partículas de CdS con un tamaño medio de 6.5 ± 0.7 nm, eficazmente dispersas, que quedan perfectamente embebidas en una matriz amorfa de SiO₂. Además el microanálisis correspondiente (C) revela un contenido no solamente en Si sino también en Cd y S en proporción aproximadamente 1:1, tal y como cabría esperar para el CdS.

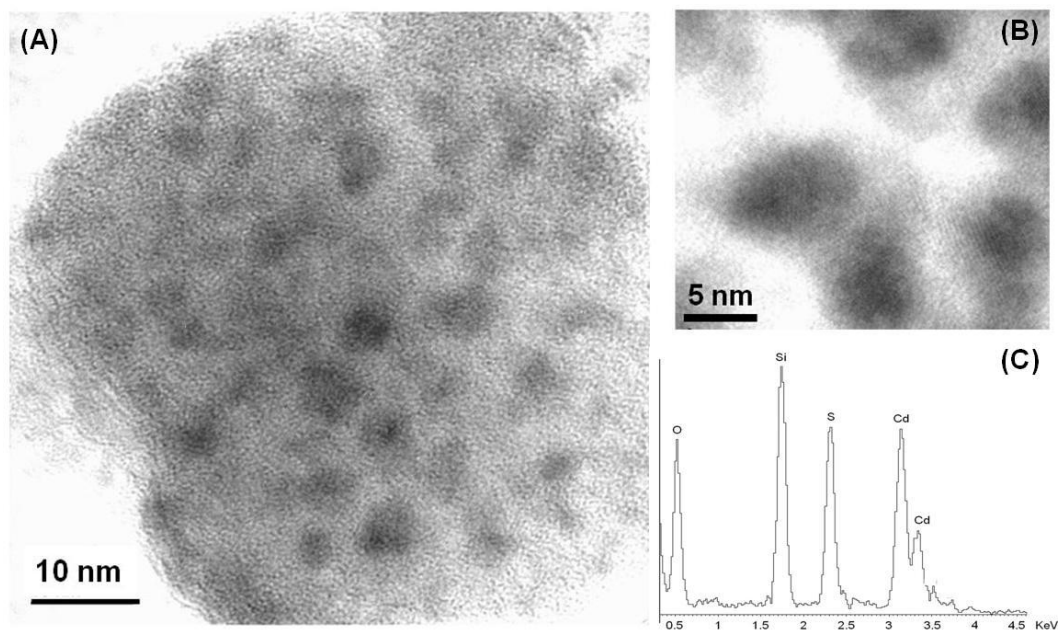


Figura 2.13. (A)Micrografía electrónica para el sistema CdS-SiO₂ tras el tratamiento térmico. (B)Ampliación de la imagen anterior donde pueden observarse nanocristales de CdS con mayor detalle. (C)Microanálisis por EDX correspondiente a la zona ampliada.

Con el objeto de estudiar los cristales de CdS con mayor detalle, se tomaron micrografías de alta resolución como la que se muestra en la Figura 2.14(A). En dicha imagen pueden observarse claramente los distintos planos atómicos que componen un cristal de CdS. Los espaciados interplanares d medidos directamente sobre la micrografía de alta resolución coinciden con la fase hexagonal del CdS o wurtzita (JCPDS 41-1049). Así por ejemplo, en la misma imagen se muestra un valor de d de 3.2 Å que corresponde a la familia de planos

(101) del polimorfo wurtzita del CdS. Esto se corrobora además, mediante difracción de electrones sobre el área seleccionada (SAED) obteniendo un patrón de difracción formado por anillos (tal y como se muestra en la Figura 2.14(B)), debido a la orientación aleatoria de los nanocristales en la matriz. Cada uno de estos anillos se corresponde con la reflexión por parte de cada uno de los planos cristalinos (hkl) procedentes del nanocristal. De esta forma es posible asignar estos anillos con las tres primeras reflexiones que corresponderían a los planos (100), (002) y (101) de la fase wurtzita del CdS (JCPDS 41-1049).

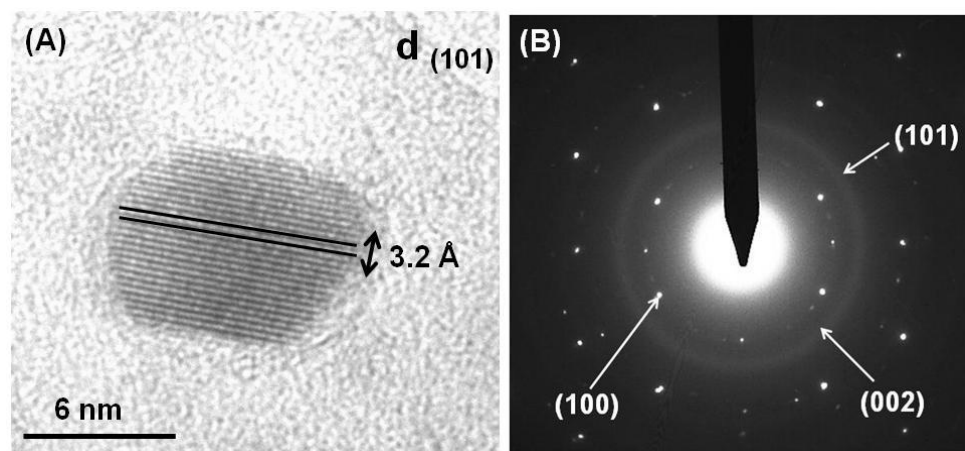


Figura 2.14. (A) Micrografía electrónica de alta resolución para el sistema CdS-SiO₂ donde se observan los planos atómicos que integran un cristal de CdS y su distancia de separación medida sobre la misma. (B) Patrón de difracción de electrones exhibido por la misma muestra, donde es posible asignar las tres primeras reflexiones del polimorfo wurtzita del CdS.

Con esto, la microscopía electrónica nos permitió confirmar la formación de nanocristales de CdS en la matriz de SiO₂ y descartar el resto de matrices (TiO₂ y ZrO₂) como candidatas para el diseño de los materiales fotónicos tratados en la tesis, definiendo así la metodología de síntesis adoptada en capítulos siguientes.

2.3.4. Caracterización óptica

Espectroscopia de absorción UV-visible. La matriz de CdS-SiO₂ se perfila como la candidata ideal para la síntesis de los materiales sobre los que versa la tesis. Así esta matriz se dopará con iones Eu³⁺ que modificarán sustancialmente las propiedades ópticas de la misma. Es por ello que es necesario realizar un estudio preliminar sobre la respuesta óptica de la matriz sin la presencia de dopantes, que pueda ser de utilidad para la interpretación de los datos espectroscópicos obtenidos en capítulos posteriores. En la Figura 2.15 se presentan los espectros de absorción UV-visible tanto para el xerogel crudo como tras el tratamiento térmico pertinente.

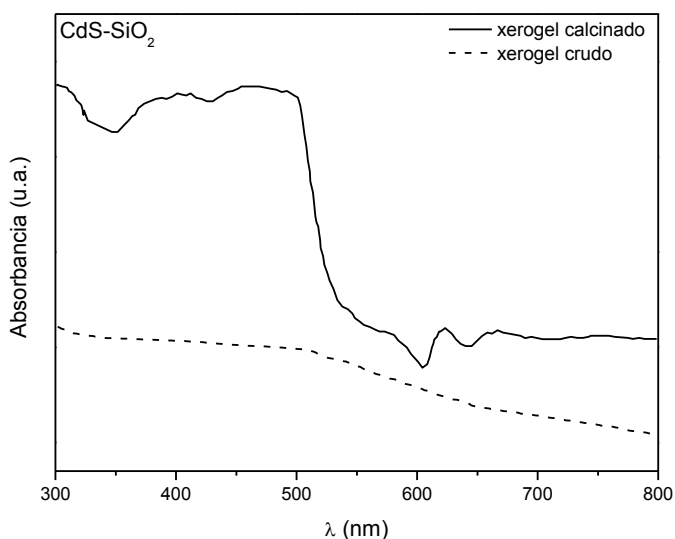


Figura 2.15. Espectros de absorción UV-visible del sistema CdS-SiO₂: antes (línea discontinua) y después (línea continua) del tratamiento térmico.

En general, el xerogel presenta una alta transparencia en la región visible, dado que el componente mayoritario SiO₂ absorbe en la región ultravioleta y no se detecta el perfil de absorción típico del semiconductor. Por otro lado en el

espectro correspondiente al xerogel calcinado se observa un borde de absorción (511 nm, 2.43 eV) característico del salto electrónico entre bandas del CdS, el cual no se observa en el espectro de la muestra cruda y que aparece como consecuencia de la cristalización del CdS durante el tratamiento térmico. Este valor se obtiene tras ajustar el espectro experimental a una función sigmoïdal y obtener el punto de inflexión o de cambio de curvatura. El valor del borde de absorción obtenido se encuentra ligeramente desplazado respecto del valor del *bulk* (520 nm, 2.38 eV) como consecuencia de los efectos de confinamiento cuántico que se introdujeron en el anterior capítulo y que aparecen cuando el tamaño del cristal semiconductor (concretamente su radio r ya que el modelo considera cristales esféricos) se reduce hasta un valor comparable al del radio excitónico correspondiente, en el caso que nos ocupa $a_B(\text{CdS}) \sim 3$ nm. Estos efectos suelen manifestarse de forma apreciable en el CdS para tamaños inferiores a los 6 nm (o sea, $r \sim 3$ nm)¹³, por lo que la contribución de dichos efectos no es muy importante en esta muestra (con tamaños de CdS de 6.5 ± 0.7 nm) y los cálculos empleando el modelo de masas efectivas conducen a resultados con elevada imprecisión, dado que nos encontramos en el límite de aplicación del mismo.

¹³ H. Minti, M. Eyal, R. Reisfeld, G. Berkovic, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **183**, 277-282; M. Nogami, A. Nakamura, *Phys. Chem. Glasses*, 1993, **34**, 109-113.

2.4. Conclusiones

A continuación se enumeran las principales conclusiones extraídas del análisis de los resultados:

- (i) Se ha diseñado una ruta de síntesis *sol-gel* sencilla para la obtención de cristales de CdS de tamaño nanométrico (6.5 ± 0.7 nm) a partir de la descomposición térmica de complejos $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ presentes en la estructura del gel. Los nanocristales formados quedan dispersos de un modo eficaz y embebidos en la matriz *sol-gel*.
- (ii) De entre las diversas matrices ensayadas la de SiO_2 se perfila como la óptima para la preparación de los materiales fotónicos sobre los que versa la tesis. Sin embargo las matrices de TiO_2 y ZrO_2 requieren de mayores temperaturas y tiempos que en el caso del SiO_2 , para eliminar los residuos orgánicos que podrían degradar las propiedades ópticas finales del material. Durante este tratamiento térmico tiene lugar la descomposición de los núcleos de CdS formados inicialmente, por lo que éstas se descartan.
- (iii) Diferentes técnicas tales como la microscopía electrónica o la espectroscopia de absorción UV-visible confirman la formación de nanocristales de CdS en la matriz de SiO_2 tras el tratamiento térmico pertinente. Además estos cristales presentan la estructura típica del polimorfo wurtzita del CdS, según indican las medidas de los espaciados interplanares en las micrográficas de alta resolución y el patrón de difracción de electrones obtenido.

2.5. Sección experimental

Los materiales se prepararon siguiendo la metodología desarrollada en el apartado 2.1.2. A continuación se describe el procedimiento experimental seguido en la preparación de los mismos, así como los detalles referentes a las técnicas instrumentales empleadas en su caracterización.

2.5.1. Síntesis de nanocristales de CdS en SiO₂

A continuación se describen los detalles referentes a la síntesis de 1.5 g de material CdS-SiO₂ con una composición nominal en peso de 96% SiO₂ y 4% de CdS. Inicialmente se disuelven 0.42 mmol de acetato de cadmio (Cd(CH₃CO₂)₂·2H₂O, 99%, Panreac) en 25 mL de DMSO ((CH₃)₂SO, 99.9%, Panreac), manteniendo la disolución resultante en agitación y a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación se procede a la prehidrólisis del alcóxido de silicio en cuestión, para ello se añaden gota a gota y lentamente 4.5 mL de H₂O sobre 0.024 mol de TEOS (Si(OC₂H₅)₄, 99%, Strem) en 50 mL de DMSO, agitando la mezcla resultante hasta su completa homogeneización. Seguidamente se incorpora la disolución de la sal de cadmio sobre el alcóxido prehidrolizado, obteniéndose una disolución incolora y completamente transparente. Esta disolución se mantiene en agitación y calentando a una temperatura de 80 °C durante una semana.

Pasado este tiempo, el gel resultante se deja secar bajo lámparas infrarrojas, dando lugar, al cabo de unos días, a un xerogel completamente transparente e incoloro. Finalmente el xerogel se somete al tratamiento térmico adecuado seleccionado a partir de los análisis térmicos pertinentes. Así para el material CdS-SiO₂ los xerogeles se calcinaron, en un horno tubular, a una temperatura de 350 °C durante 30 minutos y empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹. De esta forma, se obtuvieron monolitos quebradizos, altamente transparentes y con una coloración ligeramente amarillenta.

2.5.2. Síntesis de nanocristales de CdS en TiO₂

La metodología de síntesis seguida para preparar 1.5 g de CdS-TiO₂ con una composición nominal en peso 96% TiO₂ y 4% de CdS es similar a la adoptada en el caso anterior. En primer lugar se prepara una disolución de isopropóxido de titanio, 0.018 mol de Ti(OPr^{*i*})₄ (Ti(OC₃H₇)₄, 98%, Strem), en 10 mL de su correspondiente alcohol de partida (isopropanol o 2-propanol, (CH₃)₂CHOH, 99.5%, Acros) previamente secado sobre tamiz molecular de 3 Å. El alcóxido de titanio se estabiliza mediante complejación con acetilacetona (2,4-pentanodiona o simplemente Hacac), añadiendo para ello lentamente 0.018 mol de Hacac ((CH₃)₂CH₂(CO)₂, 99%, Acros) sobre la disolución del alcóxido de titanio, formándose una disolución de color amarillo.

Por otro lado, se disuelven completamente 0.42 mmol de acetato de cadmio en 75 mL de DMSO y 3 mL de H₂O, obteniéndose una disolución incolora que se añade, gota a gota y muy lentamente, sobre la disolución que contiene al alcóxido de titanio estabilizado. Así, se obtiene una disolución de color amarillo que se calienta a 80 °C durante 72 horas. Pasado este tiempo se forma un gel amarillo transparente que se seca bajo lámparas infrarrojas. Al igual que en el caso anterior los xerogeles resultantes se someten a tratamiento térmico, en este caso se calcinan a 650 °C durante 1 hora en atmósfera de aire, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹. Tras la calcinación se obtiene un polvo de aspecto blanquecino.

2.5.3. Síntesis de nanocristales de CdS en ZrO₂

La preparación del material de composición 96% ZrO₂ y 4% de CdS se lleva a cabo de forma idéntica a la correspondiente para el sistema de TiO₂ descrita en el apartado anterior. En este caso se prepara una disolución de 0.012 mol de Zr(OPr^{*n*})₄ (Zr(OC₃H₇)₄, 70% en *n*-propanol, ABCR) en 1-propanol (CH₃(CH₂)₂OH, 99.5%, Acros) secado sobre tamiz de 3 Å, estabilizando el alcóxido con 0.012 mol de Hacac, obteniéndose una disolución amarillo oscuro. Por otro lado se

disuelven 0.42 mmol de acetato de cadmio en 75 mL de DMSO y 2 mL de H₂O, añadiendo la disolución resultante, lentamente y gota a gota, sobre el alcóxido de circonio estabilizado. La mezcla resultante, de color anaranjado, se calienta, como en el caso anterior, a 80 °C durante 72 horas. Finalmente se obtiene un xerogel de color naranja que se calcina, en las mismas condiciones que en el caso del TiO₂, dando lugar a un polvo amarillo pálido.

2.5.4. Instrumentación

Los análisis térmicos se llevaron a cabo en un analizador ATD/TG 850 Mettler Toledo acoplado a un espectrómetro de masas, en el intervalo 25-1000 °C y con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹ en atmósfera de aire. En cuanto a los difractogramas de rayos X en polvo se registraron con un difractómetro Siemens D-5000 empleando la radiación K α del Cu, en el intervalo de 2 θ 20-70 °C con una velocidad de 2 s por paso (0.05 °C).

Los espectros de IR por transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron en modo transmisión con un espectrómetro Nicolet-Magna-IR 550 en el intervalo 4000-400 cm⁻¹ con una resolución de 2 cm⁻¹. Los xerogeles se molturaron, se mezclaron con KBr y se conformaron como pastillas. Por otro lado los espectros de absorción UV-visible se registraron, en el intervalo 300-800 nm, en un espectrofotómetro Cary 5 de Varian equipado con un atenuador para evitar la saturación de la señal y con una resolución de 0.5 nm.

Finalmente las micrografías de TEM se obtuvieron empleando un microscopio JEM-2100 LaB₆ de Jeol con un voltaje de aceleración de 200 kV. Además el microscopio está equipado con un espectrómetro por dispersión de energías de rayos X (EDX) INCA Energy TEM-200 de Oxford. Las muestras se prepararon dispersando el material en etanol y depositando una gota sobre una rejilla de cobre recubierta de grafito.

CAPÍTULO 3

**NANOCRISTALES DE CdS DOPADOS CON
IONES Eu^{3+} OBTENIDOS POR
METODOLOGÍA *SOL-GEL***

CAPÍTULO 3

3.1. Introducción

3.1.1. Dopado de nanocristales semiconductores con iones lantánidos

3.1.2. Síntesis *sol-gel* de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} en matrices de SiO_2

3.2. Objetivos

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Caracterización estructural

3.3.2. Caracterización microestructural

3.3.3. Caracterización óptica

3.4. Conclusiones

3.5. Sección experimental

3.5.1. Síntesis de Eu-S1, Eu-S2, Eu-S1-350 y Eu-S2-350

3.5.2. Instrumentación

3.1. Introducción

3.1.1. Dopado de nanocristales semiconductores con iones lantánidos

En el anterior capítulo se ha descrito una metodología de síntesis *sol-gel* sencilla para la obtención de cristales de CdS, de unos pocos nanómetros de tamaño, eficazmente dispersos en una matriz de SiO₂. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, al reducir el tamaño del cristal semiconductor hasta dimensiones nanométricas se alteran sus propiedades ópticas de manera importante. Esta interesante propiedad permite modular la respuesta óptica de este tipo de materiales, pero además existe una segunda vía de acción: la incorporación en el semiconductor de determinados iones, básicamente iones de transición y/o lantánidos¹. Concretamente estos últimos presentan, como se ha mencionado anteriormente, propiedades muy interesantes tales como: alta fotoestabilidad o espectros de emisión de líneas estrechas y con tiempos de vida relativamente largos, a consecuencia de la naturaleza intraconfiguracional de las transiciones 4f-4f. Estas transiciones al estar prohibidas por la regla de selección de Laporte confieren a estos iones coeficientes de absorción bajos, siendo necesaria la incorporación de especies sensibilizadoras capaces de absorber la energía de excitación y transferirla al ión lantánido². Este es el papel que desempeñan los nanocristales semiconductores a lo largo del trabajo que recoge esta tesis doctoral.

¹ R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**, 416-419; A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, **271**, 933-937; R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121-128; M. Z. Malik, P. O' Brien, N. Revaprasadu, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2382-2386; K. M. Hanif, R. W. Meulenber, G. F. Strousse, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11495-11502; S. Sapra, D. D. Sarma, S. Sanvito, N. A. Hil, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 605-608; H. Yang, P. H. Holloway, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 9705; S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, D. J. Norris, *Nature*, 2005, **436**, 91-94; Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12428-12429.

² K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283-4374.

Así, este tercer capítulo de tesis se centra en la síntesis (empleando la metodología descrita en el capítulo anterior), así como la caracterización y estudio de las propiedades ópticas de nanocristales de CdS dopados con uno de los iones lantánidos más estudiados y que además presenta absorción y emisión en la zona visible del espectro electromagnético: el ión Eu^{3+} . De esta forma, la presencia de pequeñas cantidades de iones Eu^{3+} en el material introducirá una serie de estados electrónicos discretos en la estructura de bandas típica del semiconductor, que participarán en el mecanismo de relajación. Esto se traducirá en la emisión de líneas estrechas de energía inferior (mayor longitud de onda) y con mayores tiempos de vida, comparadas con la emisión rápida y de banda ancha típica del semiconductor sin dopar. Por otro lado, la presencia de los nanocristales de CdS permitirá la excitación de los iones Eu^{3+} , absorbiendo la radiación y cediéndola al lantánido a través de un mecanismo de transferencia de energía. Además la longitud de onda correspondiente a la energía de excitación podrá también ser modulada mediante un control adecuado del tamaño del cristal semiconductor sin tener efecto alguno sobre la energía emitida por el lantánido. Con esto, la combinación en un mismo material fotónico de ambos componentes, nanocristales semiconductores por un lado e iones lantánidos por el otro, incrementa las posibilidades de modulación de las propiedades ópticas del mismo, pudiendo así diseñar materiales fotónicos con propiedades prácticamente a medida.

Basándonos en los trabajos publicados de forma independiente por Masayuki Nogami³ y Renata Reisfeld⁴, el co-dopado de vidrios de SiO_2 y *films* de ZrO_2 , respectivamente, con iones lantánidos y nanopartículas de CdS origina un

³ S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **291**, 137-141; T. Hayakawa, S. T. Selvan, M. Nogami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2000, **19**, 779-783; T. Hayakawa, S. T. Selvan, M. Nogami, *J. Lumin.*, 2000, **87-89**, 532-534.

⁴ R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, M. Zelner, *Mater. Lett.*, 2000, **45**, 154-156.

aumento considerable en la intensidad de la emisión del lantánido. Este fenómeno en ambos casos se explica según un proceso de transferencia de energía entre el ión lantánido y el semiconductor los cuales se encuentran espacialmente próximos en la estructura del material. La metodología de síntesis adoptada por Nogami se basa en la preparación de vidrios dopados con iones Eu^{3+} que en una segunda etapa se ponen en contacto con una suspensión coloidal de nanopartículas de CdS, quedando una capa de CdS adsorbida en la superficie del vidrio. Así los cristales de CdS de la superficie pueden absorber la energía de excitación y cederla a su vez a los iones Eu^{3+} situados en las proximidades, originando así la emisión característica del lantánido. De forma similar Reisfeld describe un fenómeno similar de exaltación de las emisiones del Eu^{3+} y Tb^{3+} en *films* de ZrO_2 en los que han cristalizado nanopartículas de CdS.

El mecanismo sugerido en ambos casos se basa en lo siguiente: en primer lugar el cristal semiconductor absorbe de forma eficaz la radiación de excitación, con la consecuente formación de un par excitónico, es decir un hueco y un electrón. Así el electrón fotogenerado queda atrapado en los llamados estados superficiales (*surface states*) de la estructura electrónica del semiconductor⁵. Se trata de estados electrónicos procedentes de las capas de átomos situadas en las proximidades de la superficie del cristal que aparecen como estados discretos situados de forma intermedia entre las bandas de valencia y de conducción. En el caso que nos ocupa, al tratarse de cristales con dimensiones muy reducidas y con una elevada relación superficie/volumen, dichos estados superficiales jugarán un papel crucial en los mecanismos de formación y recombinación hueco-electrón. El electrón atrapado en estos niveles electrónicos superficiales puede interactuar de forma efectiva con los iones lantánidos de las proximidades del semiconductor. De esta forma al recombinarse con un hueco en la banda de valencia, la energía resultante es transferida de forma no radiativa a los niveles

⁵ W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**, 3111-3115.

emisores del ión lantánido próximo (5D_0 en el caso del Eu^{3+} y 5D_4 en el caso del Tb^{3+}) incrementando la población de los mismos, explicándose así el aumento en la intensidad de emisión observado. Recordemos que la intensidad de la emisión del lantánido, según la ecuación 1.16 del capítulo 1, depende de la población del nivel emisor $N(^5D_j)$ así como de la probabilidad de transición $A_{j \rightarrow j'}$, que a su vez está relacionada con el tiempo de vida del estado excitado J' , según $\tau = (A_{j \rightarrow j'})^{-1}$. Según Reisfeld en el caso del Eu^{3+} , los tiempos de vida no parecen modificarse de forma sustancial por la presencia de los nanocristales de CdS, luego la probabilidad de transición no se vería modificada y el incremento de intensidad se acataría exclusivamente al aumento de población del nivel emisor como consecuencia de un fenómeno de transferencia $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

En nuestro caso, la aplicación de la espectroscopia de fotoluminiscencia en sus distintas modalidades: emisión, excitación, y cinéticas de relajación (*decay curves*) permitió estudiar este fenómeno de transferencia energética $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ en nuestros materiales, así como proponer un mecanismo que justificara nuestras observaciones experimentales.

3.1.2. Síntesis *sol-gel* de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} en matrices de SiO_2

Otro aspecto importante a tener en cuenta es el efecto que las condiciones de síntesis pueden tener en las propiedades luminiscentes de este tipo de materiales. Por este motivo a lo largo del capítulo se analizarán las diferencias en las propiedades exhibidas por materiales obtenidos empleando la misma metodología, establecida en el capítulo anterior, pero variando ligeramente las condiciones experimentales. Así tendrán lugar cambios en la microestructura, es decir en la distribución de activadores (Eu^{3+}) y sensibilizadores (CdS) que a su vez se reflejarán en las propiedades finales del material.

Según los resultados obtenidos en los estudios preliminares de la síntesis *sol-gel* presentada en el capítulo anterior (apartado 2.1.2) el DMSO tiende a formar

agregados o clústeres con los iones Cd^{2+} en la disolución precursora que por descomposición térmica originan nanocristales de CdS. Así, tal y como se desprende de la Figura 3.1, variables tales como la temperatura y el tiempo de reacción entre los iones Cd^{2+} y las moléculas de DMSO serán determinantes en la formación de estos agregados y en la microestructura final obtenida. Además la estabilidad de estos agregados Cd^{2+} -DMSO parece ser lo suficientemente elevada como para que éstos se mantengan tras la incorporación del alcóxido de silicio y durante la polimerización del mismo, dando lugar a la aparición de agregados en la estructura del gel.

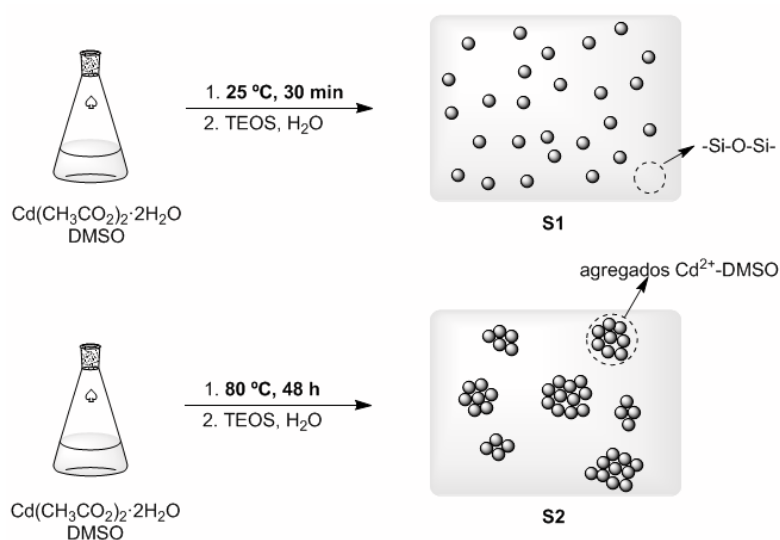


Figura 3.1. Esquema que ilustra la formación de agregados Cd^{2+} -DMSO al aumentar el tiempo y la temperatura de reacción entre los iones Cd^{2+} y el DMSO. Así las condiciones de la metodología etiquetada como S1 conducen a una distribución de los iones Cd^{2+} más homogénea que en el caso de S2 donde se favorece la formación de agregados en el seno del gel.

En la Figura 3.1 se muestran las dos variantes (S1 y S2) de la síntesis diseñada en el capítulo 2, que se emplearán en la preparación de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} . De esta forma veremos como la formación de estos agregados

Cd²⁺-DMSO en el seno del gel inicial tendrá un efecto sobre la distribución de los iones Eu³⁺ en la estructura del material final y por lo tanto en las propiedades ópticas del mismo.

3.2. Objetivos

Los objetivos planteados inicialmente para el estudio de nanocristales de CdS dopados con Eu³⁺ y confinados en matrices de SiO₂ son los siguientes:

- (i) Empleo de la ruta de síntesis *one-pot* introducida en el capítulo anterior para la obtención de nanocristales de CdS en SiO₂, en esta ocasión dopados con el ión lantánido Eu³⁺ y caracterización de la microestructura resultante.
- (ii) Introducir variaciones en la metodología de síntesis anterior con el objeto de establecer relaciones microestructura-propiedad.
- (iii) Caracterizar las propiedades ópticas del material obtenido empleando básicamente espectroscopia de absorción UV-visible y de fotoluminiscencia en sus modalidades de emisión y excitación.
- (iv) A partir del análisis de los espectros de absorción, emisión, excitación y de los tiempos de vida extraídos de las curvas de relajación, verificar si el fenómeno de transferencia de energía CdS→Eu³⁺ observado por otros autores en sistemas similares también tiene lugar en nuestro material. Sugerir a partir de dichos resultados un mecanismo adecuado que justifique tales observaciones.

3.3. Resultados y discusión

La preparación de los materiales se llevó a cabo empleando las dos variantes del método de síntesis (S1 y S2) descritas en el apartado 3.1.2. Así, en el apartado 3.5, al final del capítulo, pueden consultarse los detalles referentes a ambas variantes de la síntesis *sol-gel*, así como todo lo referente a la instrumentación empleada en la caracterización de los materiales. En cuanto a la nomenclatura adoptada, las muestras se etiquetarán de la siguiente forma: Eu-S1 y Eu-S2 hacen referencia a nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} en matrices de SiO_2 , preparados según la variante S1 y S2 del método de síntesis respectivamente. Para diferenciar las muestras crudas de aquellas que han sido sometidas al tratamiento térmico en cuestión, se añadirá la temperatura de calcinación a las correspondientes etiquetas. Así Eu-S1-350 y Eu-S2-350 representan a las muestras tras el tratamiento térmico a 350 °C.

3.3.1. Caracterización estructural

Los análisis térmicos practicados a las muestras del sistema CdS- SiO_2 dopadas con Eu^{3+} revelaron idénticos resultados que los correspondientes a las muestras sin dopar descritos en el epígrafe 2.3.1 del capítulo anterior. Basándonos en estos resultados, las muestras dopadas con Eu^{3+} se sometieron el mismo tratamiento térmico para generar los nanocristales de CdS que el correspondiente a las muestras sin dopar (Figura 2.4).

Además la caracterización empleando XRD y espectroscopia infrarroja (en modo transmisión) de las muestras dopadas, arroja resultados idénticos a los que se obtuvieron en el capítulo anterior para el sistema CdS- SiO_2 sin dopar. Estas observaciones iniciales parecen sugerir que la incorporación del ión Eu^{3+} no afecta, de forma significativa, a la formación de CdS en la matriz de SiO_2 durante la síntesis. Esto podrá corroborarse en el apartado siguiente.

Por otro lado, tal y como se ha mencionado anteriormente, la presencia de grupos -OH, procedentes del procesado *sol-gel* en este tipo de materiales dopados con iones lantánidos, ocasiona una disminución de la eficiencia cuántica del material. Estos grupos -OH pueden introducirse en la esfera de coordinación del Eu^{3+} disipando la energía de excitación a través de vibraciones del oscilador O-H, y por tanto, compitiendo con la emisión característica del ión lantánido: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$. Durante el tratamiento térmico se produce la combustión de residuos orgánicos y se favorece la condensación entre unidades -Si-OH, formando uniones de tipo siloxano que consolidan la matriz, a pesar de ello la presencia de grupos -OH remanentes en el material final puede degradar de manera significativa sus propiedades ópticas. Es por este motivo que es importante evaluar el contenido en grupos -OH en el material para poder interpretar adecuadamente los resultados procedentes de las medidas ópticas que se detallan en apartados siguientes.

Con este fin, se recurrió nuevamente a la espectroscopia FTIR pero esta vez en modo ATR (reflectancia total atenuada), en lugar de en modo transmisión tal y como se procedió en un principio. La modalidad ATR, a diferencia del modo transmisión solventa diversos problemas derivados del camino óptico y preparación de muestra. Así en ATR el espectro se registra midiendo directamente sobre la muestra sin preparación previa alguna, empleando para ello un cristal (ZnSe típicamente) que se encuentra en contacto íntimo con la misma. Este cristal recibe el haz de radiación que pasa a través de él llegando a la muestra objeto de estudio, recogiendo finalmente el haz reflejado por la misma. La gran ventaja que presenta esta modalidad de la espectroscopia FTIR es que permite registrar espectros directamente sobre la muestra por contacto, evitando así la absorción de agua por parte de la misma durante el proceso de preparación de la pastilla o durante la medida como ocurre en la modalidad de transmisión. De esta manera es posible detectar las vibraciones de los grupos -OH presentes en la estructura del xerogel, sin que interfieran las moléculas de

agua procedentes de la humedad ambiental⁶. En Figura 3.2 se muestran los espectros FTIR-ATR correspondientes a las muestras dopadas de la serie S1 tanto crudas como tras el tratamiento térmico; los correspondientes a la serie S2 se han omitido dado que presentan un perfil idéntico. Del análisis de los espectros se desprende que el tratamiento térmico produce una reducción sustancial del contenido en grupos -OH presentes en la estructura del material, al observarse una disminución importante en las bandas de tensión (3400-3500 cm^{-1}) y flexión (1630 cm^{-1}).

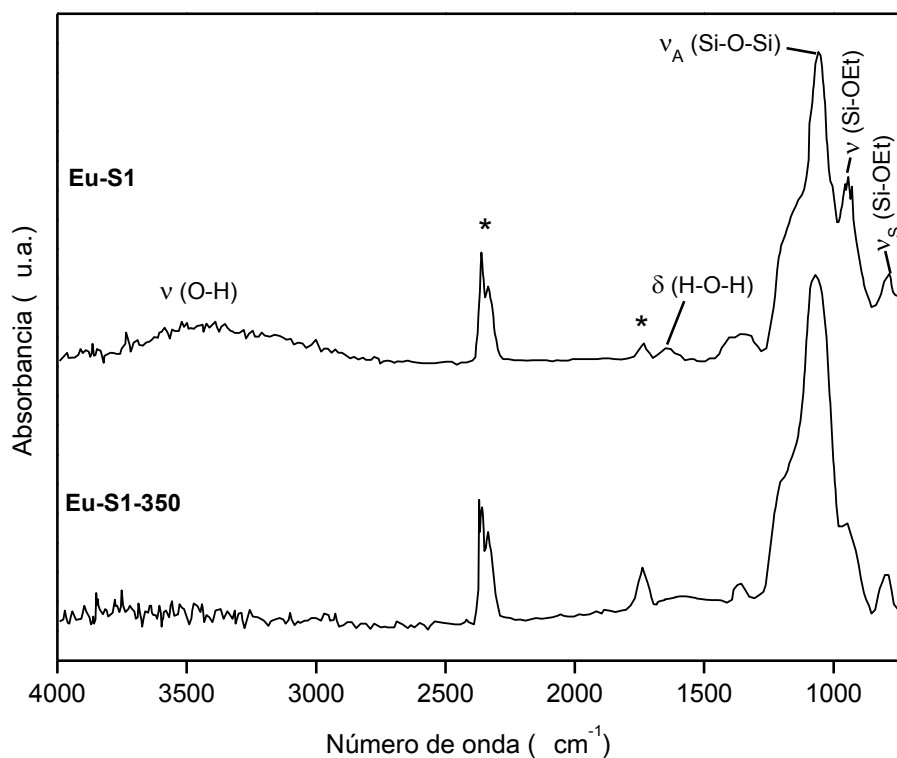


Figura 3.2. Espectros FTIR-ATR para las muestras crudas y tratadas térmicamente de la serie S1. Los asteriscos indican los modos de tensión del CO_2 adsorbido en la superficie del material.

⁶ B. Julián, C. Gervais, E. Cordocillo, P. Escibano, F. Babonneau, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3026-3034.

3.3.2. Caracterización microestructural

Las dos series de muestras S1 y S2, tanto crudas como tras el tratamiento térmico, fueron estudiadas empleando nuevamente microscopía electrónica de transmisión (TEM). En general se observa como las variantes introducidas en la metodología de síntesis se manifiestan mostrando diferencias apreciables en cuanto a la microestructura de las muestras. Así en la figura Figura 3.3(A) se adjunta una micrografía correspondiente a la muestra cruda preparada según la metodología S2. En ésta puede observarse la formación de agregados Cd^{2+} -DMSO, de naturaleza amorfa, dispersos en la matriz de siloxano que también aparecen en muestras sin dopar del sistema CdS-SiO_2 preparadas siguiendo las condiciones de la metodología S2. Estos, en cambio, no se observan en las muestras crudas de la serie S1, las cuales presentan en general un mayor grado de homogeneidad en la distribución de sus componentes.

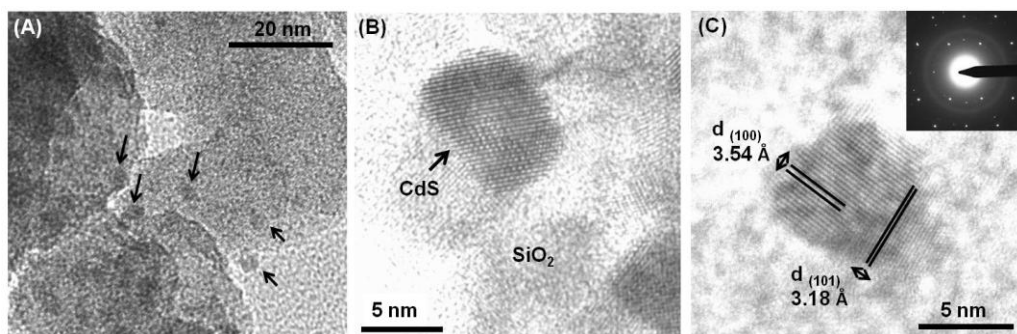


Figura 3.3. (A) Micrografía electrónica correspondiente a la muestra S2 cruda, donde se observa la formación de agregados Cd^{2+} -DMSO señalados con flechas. (B) Micrografía de alta resolución donde se observa la cristalización de CdS nanocristalino en la matriz de sílice amorfa. (C) Análisis de la estructura cristalina de los nanocristales de CdS a partir de la medida de espaciados interplanares d directamente sobre la imagen de alta resolución y del perfil de difracción de electrones SAED.

En un intento por determinar la composición química de estos agregados se realizaron microanálisis EDX, pero dado el reducido tamaño de los mismos, al encontrarse por debajo del límite de detección, no fue posible extraer conclusiones. Aún así, cualitativamente, puede observarse una diferencia de contraste entre los agregados y la matriz vítrea (Figura 3.3(A)) que se atribuye a la presencia de elementos con elevada densidad electrónica en los agregados, es decir iones Cd^{2+} . Estas observaciones confirman que las condiciones de síntesis de la metodología S2 (mayor tiempo y temperatura de reacción entre los iones Cd^{2+} y las moléculas de DMSO) favorecen la formación de nanoagregados, lo suficientemente estables, que persisten incluso tras incorporar el alcóxido a la mezcla de reacción. Por otro lado en la serie de muestras preparadas según la variante S1 de la síntesis (menor tiempo y temperatura de reacción entre los iones Cd^{2+} y las moléculas de DMSO), se alcanza un mayor grado de mezcla en los componentes que se traduce en una mayor homogeneidad en la microestructura resultante.

La Figura 3.3(B) muestra la cristalización de nanopartículas de CdS en la matriz de SiO_2 amorfa tras el tratamiento térmico de las correspondientes muestras crudas. En general se observa como para las muestras de la serie S1 se obtienen tamaños de partícula menores que para aquellas que fueron preparadas según la variante S2. Así se obtienen tamaños de partícula medios de 6.1 ± 0.9 nm para S1 y de 8.6 ± 0.8 nm para el S2, algo que se atribuye a nuevamente a la tendencia a la agregación de los iones Cd^{2+} favorecida por las condiciones de esta última variante de síntesis. Por otro lado, un análisis detallado de las micrografías de alta resolución a partir de la medida directa de los espaciados interplanares, junto con el empleo de la difracción de electrones (Figura 3.3(C)) revelan que los nanocristales de CdS formados en el seno de la matriz vítrea presentan estructura hexagonal (polimorfo wurtzita JCPDS 41-1049) de acuerdo con lo observado previamente en las correspondientes muestras sin dopar (sección 2.3.3).

De nuevo el microanálisis de EDX de las muestras S1 y S2 se llevó a cabo de manera simultánea al estudio de microscopía electrónica. Así las composiciones químicas de las muestras S1 y S2 no presentan diferencias apreciables entre ellas y son bastante próximas a lo esperado, tal y como indican los resultados presentados en las Tablas 3.1 y 3.2.

	% atómico teórico	% en peso teórico	% atómico experimental	% en peso experimental
Si	32.63	43.81	35.66	47.06
Cd	0.58	3.12	0.66	3.49
S	0.58	0.89	0.59	0.89
Eu	0.24	1.74	0.18	1.28
O	65.97	50.44	62.91	47.28

Tabla 3.1. Composición química obtenida a partir del microanálisis de EDX para la muestra S1 tratada térmicamente.

	% atómico teórico	% en peso teórico	% atómico experimental	% en peso experimental
Si	32.63	43.81	36.27	48.12
Cd	0.58	3.12	0.51	2.71
S	0.58	0.89	0.67	1.01
Eu	0.24	1.74	0.14	1.00
O	65.97	50.44	62.41	47.16

Tabla 3.2. Composición química obtenida a partir del microanálisis de EDX para la muestra S2 tratada térmicamente.

Las propiedades ópticas desarrolladas por este tipo de materiales no dependen únicamente de la concentración de iones activadores, es decir de iones Eu^{3+} en nuestro caso, sino que también dependen fuertemente de la distribución de estos iones en el seno del material. Así la distribución espacial de los iones dopantes será un aspecto esencial directamente relacionado con la respuesta óptica del sistema estudiado. Dado el bajo porcentaje de Eu^{3+} introducido en las muestras, a pesar de que es claramente detectado en el microanálisis EDX, no resulta sencillo estudiar la distribución del mismo en el seno del material empleando TEM. Sin embargo tal y como se muestra en la Figura 3.4(A) y (B) ha sido posible detectar zonas del material de naturaleza policristalina ricas en Eu^{3+} tal y como indica el microanálisis mostrado en la Figura 3.4(C).

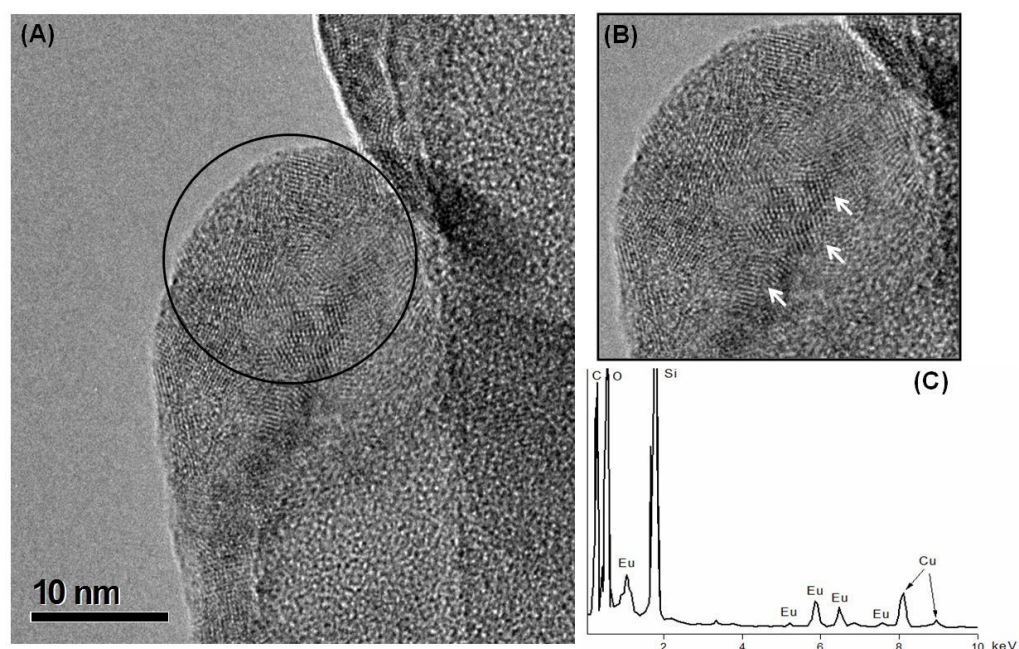


Figura 3.4. (A) Micrografía electrónica que muestra la formación de agregados policristalinos ricos en Eu^{3+} en las muestras tratadas térmicamente. (B) Ampliación que evidencia la naturaleza cristalina de los dominios señalados con flechas. (C) Microanálisis de EDX que muestra el contenido en europio de la zona seleccionada en (A). El Cu detectado procede de la rejilla sobre la que se deposita la muestra.

Esta agregación de los iones Eu^{3+} (*clustering*) en las muestras tratadas térmicamente ha sido previamente observada en vidrios de sílice dopados con iones Eu^{3+} preparados por metodología *sol-gel*³. En estos casos se observa la cristalización de nanopartículas de óxido de europio (III) (Eu_2O_3) incluso a niveles de dopante relativamente bajos. Esto ocurre fundamentalmente a causa de la baja solubilidad de los iones lantánidos en la matriz de sílice, lo que a su vez se atribuye a las distintas propiedades que presentan los iones Si^{4+} y Eu^{3+} en cuanto a carga, tamaños y preferencias de coordinación (Si^{4+} 0.26 Å para un índice de coordinación típico de 4 y Eu^{3+} 1.07 Å para un índice de coordinación típico de 8)⁷. Debido a estas discrepancias entre ambos iones es muy poco probable que tenga lugar la formación de disoluciones sólidas $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2$, de esta forma los iones Eu^{3+} tenderán a agregarse formando dominios policristalinos, constituidos a su vez por pequeños cristales cuyo tamaño es tan reducido (1-2 nm) que no resultó posible determinar su estructura y composición con precisión.

Así aunque a la vista de estos resultados la presencia de los iones Eu^{3+} a nivel dopante, no afecta de forma significativa al mecanismo de formación de nanocristales de CdS en el seno de la matriz silíceo, su tendencia a la agregación (dada su baja solubilidad en la misma) tendrá importantes repercusiones sobre las propiedades luminiscentes desarrolladas por el material como se verá en el siguiente apartado.

3.3.3. Caracterización óptica

Espectroscopia de absorción UV-visible. En las Figuras 3.5(A) y (B) se muestran los espectros de absorción UV-visible correspondientes a las muestras S1 y S2 dopadas, antes y después del tratamiento térmico. En ambos casos, los

⁷ D. R. Lide, en *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 74^a ed., 1993.

espectros son similares a los obtenidos para el material sin dopar mostrados en la sección 2.3.4 del capítulo anterior. En general las muestras crudas (Eu-S1 y Eu-S2) presentan alta transparencia en la región visible dado que todavía no ha tenido lugar la cristalización del CdS y la matriz de siloxano presenta absorción en la región ultravioleta. Además, en ambas muestras crudas se detecta una pequeña banda centrada en 394 nm correspondiente a la transición: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (Figura 3.5(C)) del ión Eu^{3+} , prohibida por la regla de Laporte.

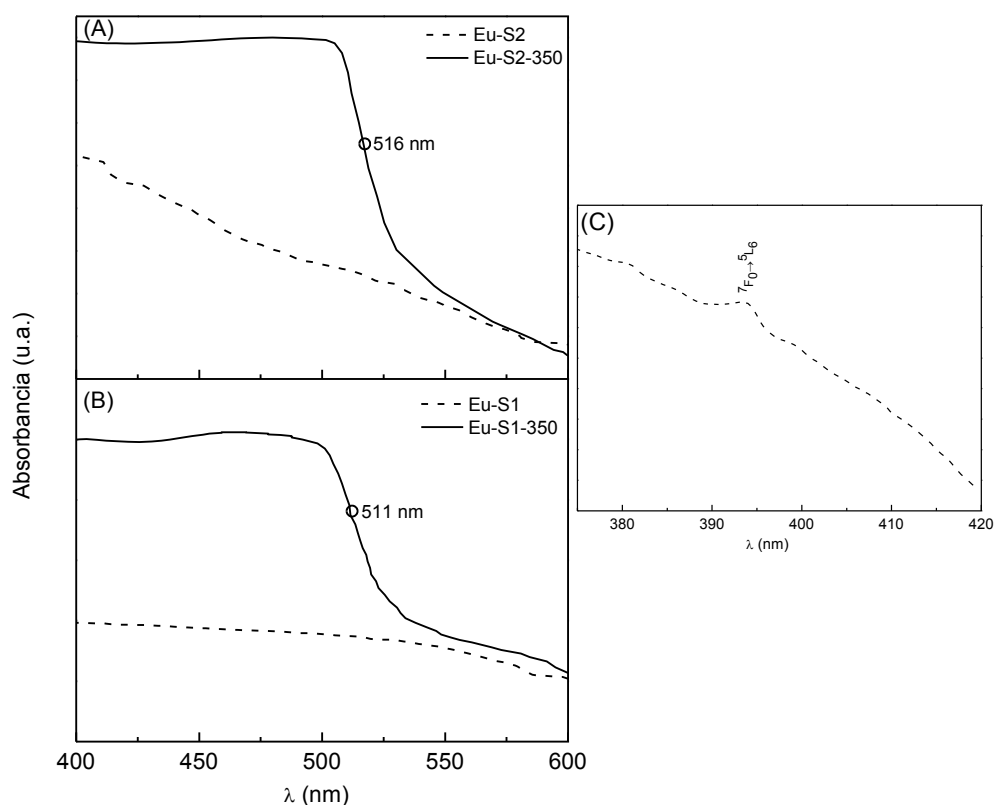


Figura 3.5. (A) y (B) Espectros de absorción UV-visible correspondientes a las muestras S2 y S1 respectivamente, dopadas con Eu^{3+} , antes y después del tratamiento térmico. (C) Detalle de los espectros correspondientes a las muestras crudas Eu-S1 y Eu-S2 donde se observa la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ del ión Eu^{3+} centrada en 394 nm.

Por otro lado, al analizar los espectros correspondientes a las mismas muestras tras el tratamiento térmico se observan los bordes de absorción característicos del semiconductor. Los espectros correspondientes a las muestras tratadas térmicamente: Eu-S1-350 y Eu-S2-350 se ajustaron a un modelo sigmooidal, obteniéndose así experimentalmente la energía (o longitud de onda) del borde de absorción a partir del punto de inflexión de cada curva. La energía del borde de absorción se corresponde a la energía mínima que tiene que adquirir un electrón situado en la VB para poder pasar a ocupar estados de la CB, es decir la energía del *band-gap*, apareciendo como un salto en el espectro de absorción una vez el material absorbe radiación lo suficientemente energética para que ocurra dicha transición. Los valores obtenidos para ambas muestras se señalan en la Figura 3.5, siendo 511 nm (2.43 eV) para Eu-S1-350, el cual coincide con el valor obtenido para la muestra sin dopar preparada en idénticas condiciones (apartado 2.3.4, capítulo 2) y 516 nm (2.40 eV) para Eu-S2-350. Ambos valores se encuentran ligeramente desplazados respecto al borde de absorción típico del CdS *bulk* (520 nm, 2.38 eV) como consecuencia de los efectos de confinamiento cuántico, aunque tal y como se indicó en el caso del material sin dopar, su efecto no es muy importante en nuestras muestras dados los tamaños de CdS obtenidos en ambas mediante TEM (alrededor de 6 nm y 9 nm para las muestras de las series S1 y S2 respectivamente). En vista de estos tamaños cristalinos, la aplicación del modelo de masas efectivas para calcular el tamaño cristalino a partir del borde de absorción conduce a resultados con elevada imprecisión al encontrarnos en el límite de aplicación del mismo. A pesar de ello puede observarse como el tamaño cristalino modifica las propiedades optoelectrónicas del material. Así en la muestra de la serie S1, que presenta cristales de CdS de menor tamaño, el borde de absorción se desplaza hacia mayores energías (menores longitudes de onda) que en el caso de la muestra preparada según la metodología S2, que dadas las condiciones

particulares de preparación (es decir favoreciendo la formación de agregados Cd^{2+} -DMSO) presenta cristales de CdS más grandes.

Espectroscopia de fotoluminiscencia. El siguiente paso, dentro de la caracterización óptica de nuestros materiales, consiste en estudiar las propiedades luminiscentes del ión Eu^{3+} integrado en las matrices de SiO_2 , antes y después de que se produzca la cristalización del CdS. Para tal fin se recurrió a la espectroscopia de fotoluminiscencia. A continuación, en la Figura 3.6, se presentan los espectros de excitación obtenidos a temperatura ambiente para las muestras objeto de estudio.

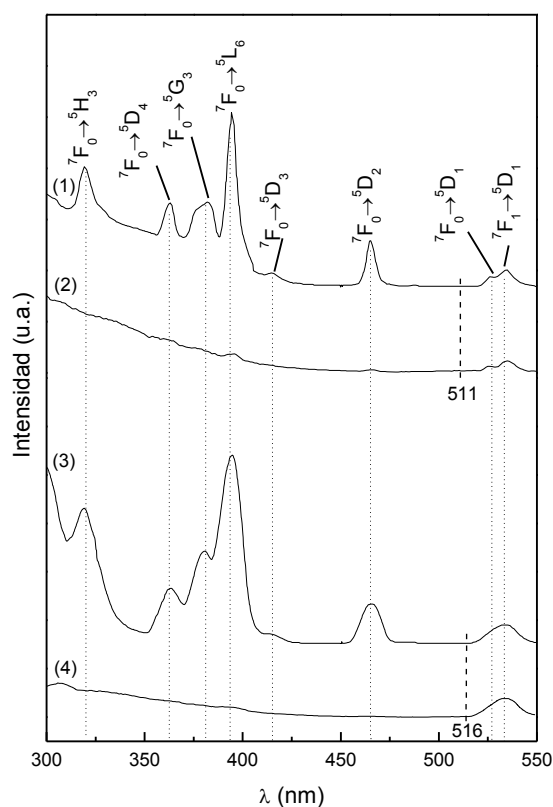


Figura 3.6. Espectros de excitación registrados fijando la longitud de onda en 615 nm, correspondiente a la emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ del ión Eu^{3+} y obtenidos a temperatura ambiente para las muestras: (1) Eu-S1, (2) Eu-S1-350, (3) Eu-S2 y (4) Eu-S2-350.

Tal y como se vió en el epígrafe 1.3.1 del primer capítulo de la tesis, dentro de la espectroscopia de fotoluminiscencia, la modalidad de excitación consiste en registrar el espectro midiendo la intensidad de radiación emitida a una longitud de onda fija correspondiente al máximo de emisión de la muestra, mientras se varía la longitud de onda de excitación que recibe la misma. De esta forma puede observarse qué longitudes de onda de excitación son capaces de activar el proceso de emisión fijado. Un estudio preliminar del material indica que el máximo de emisión del mismo se encuentra en 615 nm correspondientes a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del ión Eu^{3+} (ver Figura 1.11, capítulo 1), por lo que esta fue la longitud de onda de emisión fijada en todos los espectros de excitación presentados en la Figura 3.6.

Los espectros (1) y (3) corresponden a las muestras crudas Eu-S1 y Eu-S2 respectivamente, es decir antes de que tenga lugar la cristalización de las nanopartículas de CdS en el seno de la matriz silícea. Ambos presentan un perfil similar formado por un conjunto de bandas estrechas resultantes de las transiciones entre los niveles ${}^7F_{0,1}$ del multiplete base del ión Eu^{3+} (ver diagrama de estados en Figura 1.11, capítulo 1) y los diferentes estados excitados. Así se asignan las siguientes transiciones por orden creciente de longitud de onda: 320 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$), 362 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$), 380 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$), 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 414 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$), 465 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), 526 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) y 534 nm (${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$). Sin embargo, los espectros correspondientes a las muestras tratadas térmicamente muestran un aspecto bien distinto muy similar al perfil obtenido en los espectros de absorción UV-visible de las muestras tratadas térmicamente (Figura 3.5). Así observamos una disminución drástica en la intensidad (incluso desaparición) de las bandas de excitación del Eu^{3+} que se encuentran dentro del rango de absorción de los nanocristales de CdS (<511 nm para Eu-S1-350 y <516 nm en el caso de Eu-S2-350) a excepción de ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (526 y 534 nm respectivamente) las cuales quedan fuera de la absorción del CdS. Así el perfil de excitación del ión Eu^{3+} parece ser reemplazado por el perfil de absorción del CdS

(Figura 3.5), lo que sugiere que el mecanismo de excitación de los iones Eu^{3+} cambia sustancialmente en presencia de los nanocristales de CdS formados durante el tratamiento térmico.

La desaparición de las bandas de excitación del Eu^{3+} en resonancia con la absorción del CdS y la observación del perfil de absorción del CdS en el espectro de excitación del ión Eu^{3+} , está de acuerdo con la existencia de un proceso de transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ efectivo ⁸.

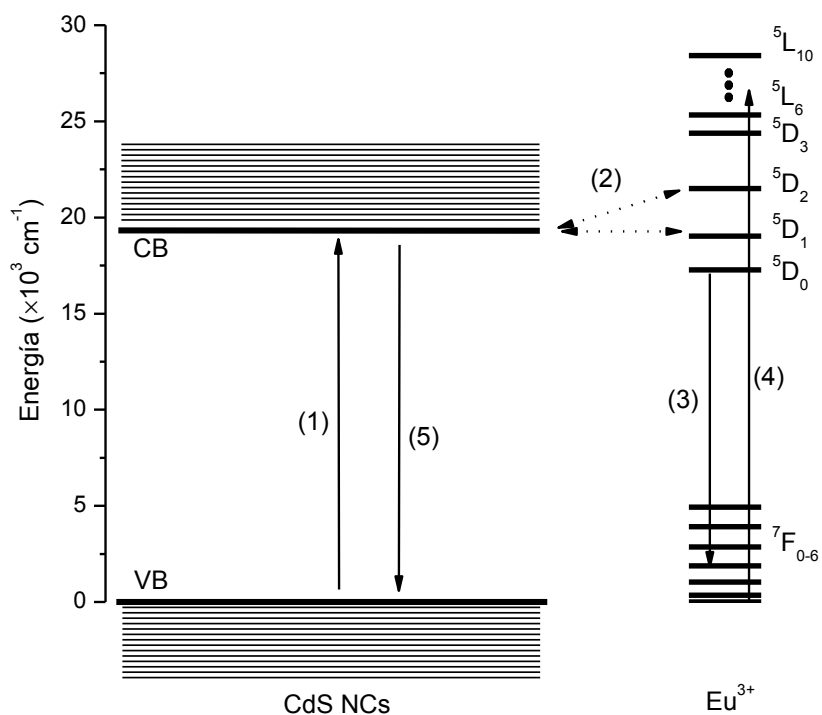


Figura 3.7. Esquema parcial de los niveles electrónicos del ión Eu^{3+} ($4f^6$) y la estructura de bandas del CdS nanocristalino. Los principales procesos foto físicos que se representan en el mismo son: (1) absorción por parte de los nanocristales de CdS, (2) posibles procesos de transferencia de energía entre CdS y el ión Eu^{3+} , (3) emisión radiativa del Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$, (4) excitación del ión Eu^{3+} y (5) relajación rápida del CdS.

⁸ A. Bol, R. van Beek, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1121-1126.

Según estas observaciones experimentales y tal y como se representa en la Figura 3.7, los cristales de CdS formados durante el tratamiento térmico son capaces de absorber la radiación de excitación (1), cuando ésta es lo suficientemente energética (es decir de longitud de onda inferior al borde de absorción) para promover el salto de electrones entre bandas, transfiriendo así esta energía a los iones Eu^{3+} que se encuentran en las proximidades (2), activando así la emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (3) del lantánido fijada en el experimento. Finalmente cabe destacar que la transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ parte desde los estados integrantes de la CB hacia alguno de los niveles del Eu^{3+} próximos en energía tales como ${}^5\text{D}_2$ o ${}^5\text{D}_1$, desde donde tiene lugar una relajación no radiativa hacia el nivel emisor ${}^5\text{D}_0$ del que parte la emisión característica del ión Eu^{3+} .

Con el fin de poder estudiar con detalle los procesos de emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ del ión Eu^{3+} , antes y después de la cristalización del CdS en la matriz, se registraron los correspondientes espectros de emisión (a temperatura ambiente) fijando la longitud de onda de excitación en 535 nm, cuya energía se corresponde con el nivel ${}^5\text{D}_1$ del Eu^{3+} . Además en la medida se aplicó un tiempo de retardo o *delay time* (tiempo transcurrido desde que la muestra recibe el último pulso de luz de excitación y se inicia la recogida de señal por parte del detector) de 0.1 ms con el objeto de observar únicamente los procesos de emisión procedentes del nivel ${}^5\text{D}_0$, ya que las emisiones procedentes del nivel ${}^5\text{D}_1$ o superiores presentan tiempos de vida en el rango del microsegundo. Así los espectros registrados en la modalidad de emisión para las muestras del estudio se muestran en la Figura 3.8. Todos ellos han sido normalizados con respecto a la banda ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (590 nm) dado que como se comentó en la sección 1.3.3 esta se corresponde con una transición de origen dipolar magnético y es prácticamente independiente del entorno en el que se encuentra el ión Eu^{3+} , pudiéndose tomar como referencia.

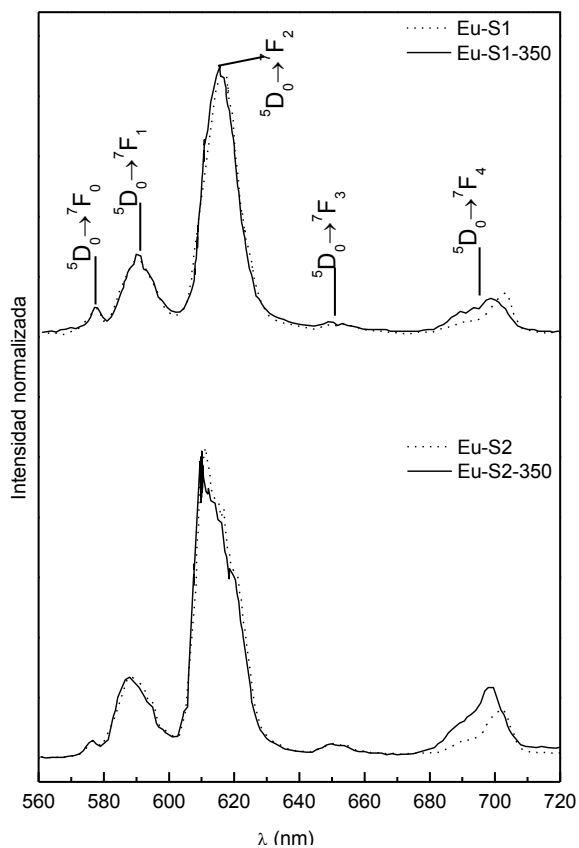


Figura 3.8. Espectros de emisión obtenidos a temperatura ambiente empleando una longitud de onda de excitación de 535 nm (nivel 5D_1).

En general en la Figura 3.8 no se observan diferencias significativas entre los espectros correspondientes a las muestras de las series S1 y S2. Así ambos presentan en todos los casos un conjunto de bandas relativamente anchas situadas en 579, 590, 615, 652 y 700 nm que se corresponden con las transiciones radiativas desde el nivel emisor 5D_0 hacia los niveles 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ y 4 respectivamente). Dado que la energía de excitación fijada se corresponde con la del nivel 5D_1 existe un mecanismo no radiativo que permite la relajación desde este nivel al nivel inferior 5D_0 desde el que parten las transiciones observadas.

Uno de los aspectos más destacables es la anchura de las bandas de emisión registradas en los espectros. Este ensanchamiento de las líneas de emisión sugiere que el ión Eu^{3+} se encuentra ocupando diversas posiciones en la estructura del material con entornos de coordinación altamente distorsionados. También es relevante la presencia de la banda asociada a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (579 nm), la cual solamente está permitida cuando el ión Eu^{3+} se encuentra ocupando posiciones de baja simetría (grupos C_s , C_{1-6} o $C_{2v, 4v, 6v}$)⁹. Todo esto, junto con el hecho de que la banda correspondiente a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ domine el espectro de emisión, sugiere descartar la posibilidad de que los iones Eu^{3+} ocupen una posición de alta simetría, es decir caracterizada por un centro de inversión. Esto estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por Bol *et al.*⁸ que evidencian la problemática en la incorporación de iones lantánidos trivalentes en retículos de CdS y ZnS para formar disoluciones sólidas, siendo sólo posible mediante el empleo de elevadas temperaturas de síntesis superiores a las empleadas en esta tesis. Existen diversas razones que explican esta dificultad a la hora de formar disoluciones sólidas $\text{Eu}^{3+}:\text{CdS}$ para el caso que nos ocupa. El primer factor a tener en cuenta sería la diferencia de tamaños entre dichos iones (Eu^{3+} 0.95 Å y Cd^{2+} 0.98 Å ambos para un mismo índice de coordinación 6)⁷. Aunque esta diferencia es pequeña, los iones Eu^{3+} tienden a ocupar posiciones reticulares con un índice de coordinación elevado (6-8 habitualmente) mientras que en el retículo de CdS los cationes Cd^{2+} presentan coordinación tetraédrica, es decir, con un índice de coordinación máximo de 4. Otro factor a considerar es la diferencia de carga entre los iones dopantes (Eu^{3+}) y los cationes del retículo huésped (Cd^{2+}) que implica necesariamente la existencia de algún mecanismo de compensación de carga que garantice la electroneutralidad del retículo. Así los iones divalentes Eu^{2+} en principio podrían

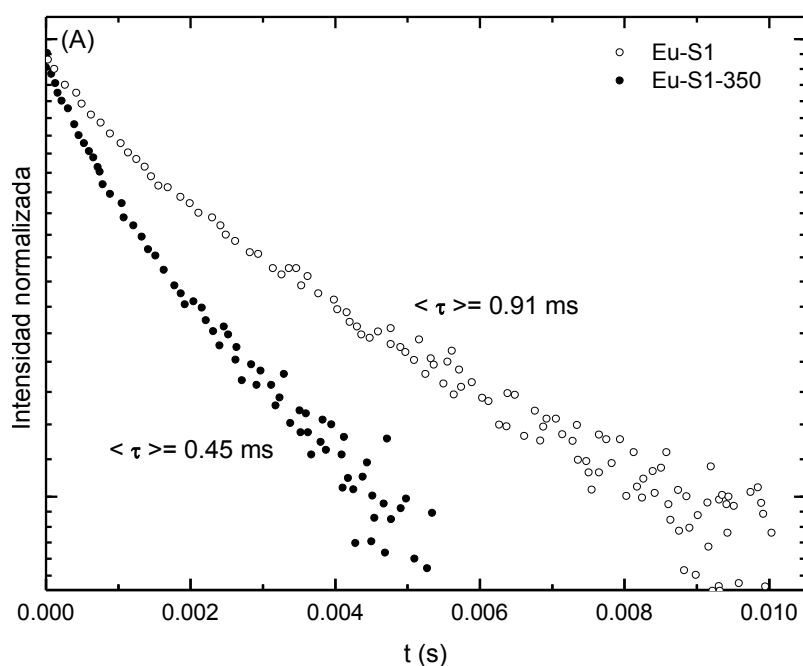
⁹ L. D. Carlos, A. L. L. Videira, *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.*, 1994, **49**, 11721-11728; C. K. Jorgensen, R. Reisfeld, *J. Less-Common Met.*, 1983, **93**, 107-112.

reemplazar a los Cd^{2+} con mayor facilidad, pero dado el mayor tamaño de estos (1.17 Å para un índice de coordinación de 6) se produciría una distorsión importante del retículo huésped.

Además, la integración de las bandas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y el cálculo del parámetro r (medida de la simetría en el entorno de coordinación del ión Eu^{3+}) empleando la ecuación 1.14 (sección 1.3.3 del capítulo 1), corrobora estas observaciones. Así se obtienen valores de ~ 4 en todas las muestras estudiadas, indicando una importante distorsión en términos de la simetría del ión Eu^{3+} . Estos valores coinciden con los típicos encontrados para iones Eu^{3+} atrapados en diversas matrices *sol-gel* ($r = 3-6$)¹⁰ y no parecen observarse diferencias significativas entre las distintas muestras (S1 y S2) ni como consecuencia del tratamiento térmico (muestras crudas y calcinadas), en cuanto a la simetría del entorno de coordinación del ión lantánido. En este tipo de materiales la presencia de grupos -OH puede alterar de forma sustancial las propiedades luminiscentes de los iones dopantes, al introducirse en la esfera de coordinación de dichos iones modificando su simetría y favoreciendo procesos de relajación no radiativos tal y como se ha señalado previamente. Mediante el empleo de la espectroscopia FTIR-ATR (apartado 3.3.1) se ha comprobado que durante el tratamiento térmico se produce una reducción sustancial de los grupos -OH presentes en el material así el hecho de que no se observen diferencias importantes entre los espectros de emisión correspondientes a las muestras crudas y tratadas térmicamente, sugiere que el elevado desorden en el entorno de coordinación del Eu^{3+} sea el factor determinante en las propiedades luminiscentes exhibidas por el mismo y no el contenido en grupos -OH.

¹⁰ D. Levy, R. Reisfeld, D. Avnir, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **109**, 593-597; M. Nogami, T. Enomoto, T. Hayakawa, *J. Lumin.*, 2002, **97**, 147-152; E. Cordoncillo, P. Escribano, F. J. Guaita, C. Philippe, B. Viana, C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2002, **24**, 155-165; B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3337-3343; B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana, C. Sanchez, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 2707-2713.

Finalmente se estudió la cinética de la emisión del ión Eu^{3+} , para ello se fijó una longitud de onda de excitación de 355 nm (dentro del rango de excitación del CdS según (2) y (4) en Figura 3.6) y se registró la evolución temporal asociada a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 nm), obteniéndose las llamadas curvas de relajación o *decay curves*, es decir representaciones de la intensidad emitida frente al tiempo. Así a partir de estas curvas puede obtenerse el tiempo de vida del estado excitado, concretamente ${}^5\text{D}_0$, mediante un tratamiento matemático adecuado (ecuación 1.12, capítulo 1).



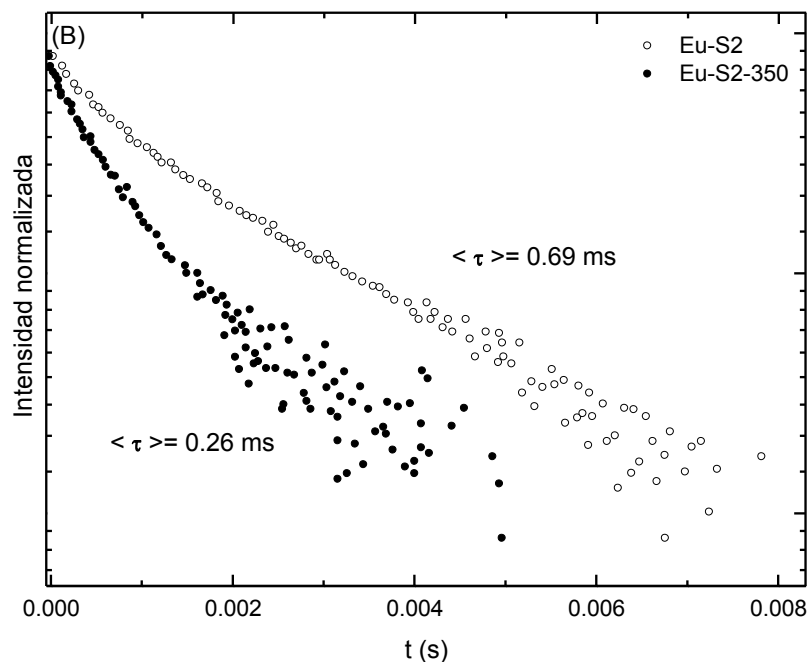


Figura 3.9. Curvas de relajación para la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del ión Eu^{3+} obtenidas a temperatura ambiente empleando una longitud de onda de excitación de 355 nm.

Las curvas de relajación obtenidas para las muestras estudiadas se han representado en la Figura 3.9. Del análisis de las mismas se desprende que la intensidad luminiscente no disminuye exponencialmente con el tiempo, según el modelo sencillo de cinética de relajación de la ecuación 1.12. Esta desviación del modelo exponencial puede atribuirse al elevado grado de distorsión en los diversos entornos de coordinación del Eu^{3+} , de acuerdo con el ensanchamiento no homogéneo observado en las bandas de emisión (Figura 3.8). Dado que tampoco se obtuvieron buenos ajustes empleando modelos biexponenciales, se optó por calcular un valor promedio para el tiempo de vida del estado excitado 5D_0 según la expresión¹¹:

¹¹ S. Shionoya, W. M. Yen, en *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Ratón, 1998.

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_{t_0}^{t_1} I(t) t dt}{\int_{t_0}^{t_1} I(t) dt} \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde $t_0 = 0$ y t_1 es el tiempo para el cual la intensidad luminiscente alcanza su valor mínimo. Los tiempos de vida para cada unas de las muestras calculados empleando este procedimiento se indican en la Figura 3.9, estos valores son similares e incluso superiores a los esperados para este ión o complejos del mismo embebidos en matrices *sol-gel*¹². Para explicar las diferencias observadas entre los tiempos de vida obtenidos para las distintas muestras nos basaremos en la microestructura de las mismas (obtenida por HRTEM, sección 3.3.2) que se esquematiza en la Figura 3.10.

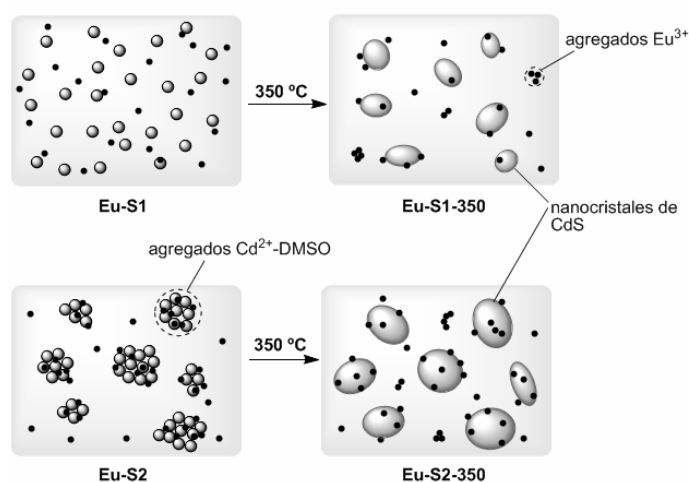


Figura 3.10. Representación esquemática de la microestructura exhibida por las muestras Eu-S1 y Eu-S2 antes y después del tratamiento térmico.

¹² R. Gonçalves, Y. Messaddeq, M. Atik, *Mater. Res.*, 1999, **2**, 11-15; X. L. Ji, B. Li, S. Jiang, D. Dong, H. J. Zhang, X. B. Ping, B. Z. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **275**, 52-58; R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Pietraszkiewicz, S. Lis, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **349**, 266-270; R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Gaft, M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz, S. Bianketti, *Opt. Mater.*, 2003, **24**, 1-13; H. You, M. Nogami, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12003-12008; M. Tan, Z. Ye, G. Wang, J. Yuan, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2494-2498.

En primer lugar analizaremos las discrepancias observadas entre los resultados obtenidos para las muestras crudas, es decir previa cristalización de los nanocristales de CdS por tratamiento térmico: Eu-S1 y Eu-S2. Así Eu-S1 presenta un mayor tiempo de vida (0.91 ms) que el correspondiente para Eu-S2 (0.69 ms). Dado que el contenido en grupos -OH y otros grupos orgánicos es similar en ambas muestras crudas, las diferencias observadas en los tiempos de vida del Eu^{3+} serán debidas a un distinto grado de dispersión del ión dopante en las mismas. En particular, Eu-S1 presenta una microestructura caracterizada por una eficaz dispersión de sus componentes, concretamente de los iones Eu^{3+} , minimizándose así las interacciones $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ entre iones próximos, que conllevan procesos de desexcitación multifonónica responsables de la disminución de los tiempos de vida. Sin embargo la muestra Eu-S2 se caracteriza por la presencia de nanoagregados Cd^{2+} -DMSO en el seno de la matriz silícea, los cuales pueden retener a los iones Eu^{3+} en su interior, incrementando así su concentración local y reduciendo el tiempo de vida de la emisión de los mismos. Además empleando el mismo razonamiento podrían explicarse las diferencias encontradas en los tiempos de vida para las dos muestras tratadas térmicamente: Eu-S1-350 y Eu-S2-350, dado el mayor grado de dispersión de los iones dopantes en las muestras preparadas según la metodología S1.

Otro aspecto a destacar del análisis de los tiempos de vida es la reducción que tiene lugar en los valores de los mismos, de alrededor del 50%, como consecuencia del tratamiento térmico de las muestras. Así para la serie S1 el tiempo de vida pasa de 0.91 ms en la muestra cruda a 0.45 ms en la muestra tratada térmicamente, mientras que en S2 este valor se reduce desde 0.69 a 0.26 ms respectivamente. Este efecto es, al menos en principio, opuesto al esperado ya que se ha comprobado mediante espectroscopía infrarroja que el tratamiento térmico reduce de forma significativa el contenido en grupos -OH y restos orgánicos que pueden disipar la energía de excitación a través de procesos de relajación no radiativos (vibraciones) y que actúan disminuyendo el tiempo de

vida del Eu^{3+} . Pero tal y como se ha comentado en el análisis correspondiente para las muestras crudas, existe una segunda contribución que modifica el tiempo de vida del estado excitado $^5\text{D}_0$: los procesos de desexcitación multifonónica $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ como consecuencia de elevadas concentraciones locales del ión lantánido. Tal y como se observó empleando HRTEM (Figura 3.4) y como también se muestra en la Figura 3.10, el ión Eu^{3+} dada su baja solubilidad tanto en la matriz de SiO_2 como en el retículo cristalino del CdS, tiende a agregarse (*clustering*) formando una serie de nanodominios de Eu_2O_3 en el material tratado térmicamente, algo que posiblemente está relacionado con la reducción del contenido en grupos $-\text{OH}$ coordinantes que facilitaban la dispersión de los iones Eu^{3+} en las muestras crudas. De este modo el tratamiento térmico favorece los procesos de agregación del ión dopante, originando así una disminución en el tiempo de vida del estado excitado $^5\text{D}_0$ al favorecer procesos de relajación no radiativos que disipen la energía en forma de vibraciones. Estos resultados estarían de acuerdo con las observaciones de Bihari *et al.*¹³ en el estudio de la cinética de emisión de nanocristales de Eu_2O_3 . Según estos las curvas de relajación para el estado excitado $^5\text{D}_0$ no exhiben un comportamiento exponencial sencillo y se obtienen tiempos de vida relativamente cortos (<0.2 ms).

Existe un tercer y último factor que puede contribuir a la reducción de los tiempos de vida observada durante el tratamiento térmico y está relacionado con la interacción entre los iones Eu^{3+} y los nanocristales de CdS formados. Mediante el estudio de los espectros de excitación se concluyó que, a pesar de su tendencia a la agregación en la matriz de SiO_2 , debe existir una fracción de iones Eu^{3+} que se encuentren lo suficientemente próximos a los nanocristales de CdS (por ejemplo adsorbidos en la superficie de los mismos) de forma que pueden

¹³ B. Bihari, H. Eilers, B. M. Tissue, *J. Lumin.*, 1997, **75**, 1-10; L. Armelao, G. Bottaro, M. Pascolini, M. Sessolo, E. Tondello, M. Bettinelli, A. Speghini, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 4049-4054.

interaccionar con ellos mediante un mecanismo de transferencia de energía. Por ello, podríamos considerar un mecanismo adicional en el que además de la transferencia $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, tenga lugar el mismo proceso pero a la inversa (*back-transfer*), es decir $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{CdS}$, de manera similar a lo observado por Reisfeld *et al.*⁴ en el estudio de CdS dopado con Tb^{3+} . De acuerdo con esto, y tal y como se representa en la Figura 3.7, los iones Eu^{3+} serían excitados inicialmente (4), relajándose de forma no radiativa hacia niveles próximos a la CB del CdS (por ejemplo $^5\text{D}_2$ o $^5\text{D}_1$) y así transferir energía a los nanocristales de CdS (2), los cuales experimentarían una relajación rápida (5) desde la CB hacia la VB (típicamente $\sim 10^{-10}$ s) que contribuiría a la reducción del tiempo de vida de la emisión (3), al reducir la población del nivel emisor $^5\text{D}_0$.

Si comparamos nuestros resultados con los obtenidos por Nogami *et al.*³ en el estudio de películas de SiO_2 dopadas con Eu^{3+} e impregnadas con una monocapa de CdS, éste observa un incremento en la intensidad de la emisión del lantánido como consecuencia de la transferencia $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. En nuestro caso no se observa tal fenómeno al comparar los espectros de emisión de nuestras muestras con los de una muestra control que no contenía CdS. Esto puede atribuirse al proceso de transferencia inversa $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{CdS}$ sugerido anteriormente y que tendría lugar dada la proximidad espacial entre las especies Eu^{3+} y CdS. Así el efecto de este proceso de transferencia inversa sobre la eficiencia cuántica del material puede observarse en la Tabla 3.3, donde los valores de A_r , A_{nr} y η fueron obtenidos según el procedimiento detallado en la sección 1.3.3 del capítulo 1. A partir de estos resultados se deduce que a pesar de la existencia de un proceso de transferencia directa $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ favorable, tiene lugar de forma simultánea un proceso inverso $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{CdS}$ que junto con la desexcitación multifonónica $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ consecuencia de la agregación del lantánido, afectan de forma negativa a la eficiencia cuántica del material.

	τ_{exp} (ms)	A_r (ms ⁻¹)	A_{nr} (ms ⁻¹)	η
Eu-S1	0.91	0.24	0.86	0.22
Eu-S1-350	0.45	0.29	1.93	0.13
Eu-S2	0.69	0.26	1.18	0.18
Eu-S2-350	0.26	0.27	3.64	0.07

Tabla 3.3. Tiempos de vida promedio para el estado excitado ⁵D₀ obtenidos a temperatura ambiente y bajo excitación de 355 nm (τ_{exp}), probabilidades de emisión radiativa (A_r) y no radiativa (A_{nr}) y eficiencia cuántica (η) calculados según lo expuesto en el apartado 1.3.3. Dado que para el SiO₂ el índice de refracción $n \sim 1.5$, en los cálculos se tomó un valor de $A_{0 \rightarrow 1}$ de 49.44 s⁻¹.

3.4. Conclusiones

A continuación se enumeran las principales conclusiones extraídas del análisis de los resultados obtenidos en este capítulo:

- (i) La ruta de síntesis *sol-gel* introducida en el capítulo 2 se aplicó para obtener nanocristales de CdS dopados con iones Eu^{3+} en matrices de SiO_2 . Los resultados de la caracterización estructural parecen indicar que la presencia del ión dopante no afecta al mecanismo de formación de nanocristales de CdS en el seno de la matriz.
- (ii) Además se observó como pequeñas modificaciones en la metodología de síntesis empleada (S1 y S2) conducen a materiales con diferencias en cuanto a microestructura así como en sus propiedades luminiscentes. De esta forma, la metodología etiquetada como S1 permite obtener materiales con un menor tamaño de cristal de CdS y con un mayor grado de dispersión del ión Eu^{3+} , algo que se traduce en tiempos de vida más largos y una mayor eficiencia cuántica.
- (iii) El análisis de los espectros de excitación revela la existencia de un proceso de transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, de acuerdo con lo observado por otros autores en sistemas similares. Pero además los resultados obtenidos de las curvas de relajación sugieren la existencia de un mecanismo adicional inverso $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{CdS}$, que junto a los procesos de desexcitación multifonónica debidos a la agregación del ión dopante (observada por HRTEM), tienen una repercusión negativa en las propiedades luminiscentes del material.

3.5. Sección experimental

3.5.1. Síntesis de Eu-S1, Eu-S2, Eu-S1-350 y Eu-S2-350

Todo seguido se describen los detalles referentes a la síntesis de 1.5 g de material con una composición nominal en peso de 94% de SiO₂, 4% de CdS y 2% de Eu₂O₃. Inicialmente se disuelven 0.17 mmol de acetato de europio (III) (Eu(CH₃CO₂)₃·H₂O, 99.9%, Strem) junto con 0.42 mmol de acetato de cadmio (Cd(CH₃CO₂)₂·2H₂O, 99%, Panreac) en 25 mL de DMSO ((CH₃)₂SO, 99.9%, Panreac). Para la muestra Eu-S1 la disolución resultante se mantuvo en agitación y a temperatura ambiente durante 30 minutos, mientras que en el caso de la muestra Eu-S2 la disolución se calentó a 80 °C durante 48 horas. A continuación se procede a la prehidrólisis del alcóxido de silicio en cuestión, para ello se añaden gota a gota y lentamente 4.5 mL de H₂O sobre 0.023 mol de TEOS (Si(OC₂H₅)₄, 99%, Strem) en 50 mL de DMSO, agitando la mezcla resultante hasta su completa homogeneización. Seguidamente se incorpora la disolución que contiene a las sales de cadmio y europio sobre el alcóxido prehidrolizado, obteniéndose una disolución incolora y completamente transparente. Esta disolución se mantiene en agitación y calentando a una temperatura de 80 °C durante una semana. El gel resultante se seca bajo lámparas infrarrojas dando un xerogel completamente incoloro que se calcina a 350 °C durante 30 minutos y empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹. De esta forma se obtienen las muestras: Eu-S1-350 y Eu-S2-350 de aspecto quebradizo, altamente transparentes y con una coloración ligeramente amarillenta.

3.5.2. Instrumentación

Tanto los análisis térmicos ATD-TG, los difractogramas de rayos X, los espectros de absorción UV-visible así como las medidas de TEM, SAED y EDX se llevaron a cabo empleando los mismos equipos que en el capítulo anterior y los detalles

instrumentales pertinentes pueden ser consultados en la sección 2.5.4 de dicho capítulo.

Los espectros de FTIR-ATR se registraron en el intervalo 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} empleando un espectrómetro Bruker Equinox 55 equipado con un monocristal de ZnSe.

Los espectros de excitación se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Eclipse equipado con una lámpara de xenón, fijando la emisión en 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Por otro lado tanto los espectros de emisión como las curvas de relajación se obtuvieron empleando una fuente de excitación láser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ con frecuencia triplicada y cuadruplicada (Q-switched) de BM industries junto con un oscilador paramétrico óptico (OPO), una cámara ICCD (*intensified charge coupled device*) de Roper Scientific y un monocromador HR250 de Jobin-Yvon. Los espectros de emisión se registraron empleando un tiempo de retardo de 0.1 ms, en el intervalo 500-750 nm y excitando con una longitud de onda de 535 nm (nivel $^5\text{D}_1$). Asimismo, las curvas de relajación se obtuvieron representando la intensidad de la emisión $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ frente al tiempo, bajo excitación de 355 nm. Todas las medidas espectroscópicas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente.

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS *SOL-GEL* DE NANOCRISTALES DE ZnS DOPADOS CON IONES Eu^{3+} Y CO-DOPADOS CON Eu^{3+} Y Mn^{2+}

CAPÍTULO 4

4.1. Introducción

4.2. Objetivos

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Análisis térmicos

4.3.2. Caracterización microestructural

4.3.3. Caracterización óptica

4.4. Conclusiones

4.5. Sección experimental

4.5.1. Síntesis de Eu-ZS y Eu, Mn-ZS

4.5.2. Instrumentación

4.1. Introducción

El capítulo anterior se dedicó al estudio, a nivel tanto de estructura como de propiedades ópticas, de nanocristales de CdS dopados con iones Eu^{3+} embebidos en SiO_2 y preparados por metodología *sol-gel*. A lo largo de dicho capítulo el empleo de las diversas técnicas, especialmente la espectroscopia de fotoluminiscencia, reveló la existencia de fenómenos de transferencia de energía entre el cristal semiconductor y el ión lantánido. Con el fin de estudiar con mayor detalle los fenómenos de transferencia $\text{NCs} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ previamente observados en el CdS, reemplazaremos este semiconductor por otro con una anchura de *band-gap* superior: el ZnS (3.6 eV frente a los 2.4 eV del CdS, ambos valores referidos al *bulk*). Dada la similitud entre la química de los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} , la metodología *sol-gel* descrita en el apartado 2.1.2 será aplicable también en la preparación de nanocristales de ZnS confinados en matrices de sílice, a partir de la descomposición térmica de complejos $[\text{Zn}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ de forma análoga a lo que ocurría en el caso del CdS¹.

El ZnS es un semiconductor con una anchura de *band-gap* grande, de baja toxicidad (comparado con el CdS) y que presenta una amplia gama de aplicaciones tecnológicas que se extienden desde la fabricación de sensores biológicos², LEDs³, láseres de inyección⁴ o ventanas infrarrojas⁵ hasta dispositivos de pantalla plana⁶, por citar unos pocos ejemplos. Así dentro de la

¹ E. Cordoncillo, J. Carda, M. A. Tena, G. Monros, P. Escribano, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1997, **8**, 1043-1047.

² W. C. W. Chan, S. Nie, *Science*, 1998, **281**, 2016-2018.

³ J. Lim, J. S. Jun, E. Jang, H. Baik, H. Kim, J. Cho, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1927-1932.

⁴ T. Yamamoto, S. Kishimoto, S. Iida, *Physica B*, 2001, **308**, 916-919.

⁵ P. Calandra, M. Goffredi, V. T. Liveri, *Colloids Surf. A*, 1999, **160**, 9-13.

⁶ M. Bredol, J. Merikhi, *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**, 471-476.

familia de semiconductores II-VI, el ZnS es uno de los que mayor interés han despertado en términos de síntesis y estudio de estructuras con dimensiones nanométricas, dotadas de propiedades optoelectrónicas genuinas debidas a los efectos de confinamiento cuántico⁷. Además el ZnS también destaca por ser una de las estructuras huésped más ampliamente utilizadas en el diseño y fabricación de materiales luminiscentes. De esta forma al dopar el ZnS con diversos iones ya sean de transición o lantánidos, pueden obtenerse materiales con propiedades interesantes tales como catodoluminiscencia⁸, electroluminiscencia⁹ o termoluminiscencia¹⁰.

Uno de los primeros estudios sobre el dopado de ZnS nanocristalino fue publicado por Bhargava¹¹ en 1994. En este trabajo se describe como la incorporación de cantidades a nivel dopante del ión Mn^{2+} en nanocristales de ZnS modifica de forma sustancial propiedades tales como el tiempo de vida o la eficiencia cuántica asociadas a la emisión ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ del Mn^{2+} , debido a efectos de confinamiento, a diferencia de lo que ocurre en el ZnS *bulk* dopado. Este estudio reveló la existencia de fenómenos de transferencia de energía $ZnS \rightarrow Mn^{2+}$, de forma similar al caso del CdS y los iones Eu^{3+} tratados en el capítulo anterior. De

⁷ Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. Y. Xie, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 323-327; C. Ma, D. Moore, J. Li, Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 228-231; Z.W. Wang, L. L. Daemen, Y. S. Zhao, C. S. Zha, R. T. Downs, X. D. Wang, Z. L. Wang, R. J. Hemley, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 922-927; Y. F. Hao, G. W. Meng, Z. L. Wang, C. H. Ye, L. D. Zhang, *Nano. Lett.*, 2006, **6**, 1650-1655.

⁸ L. Ozawa, en *Cathodoluminescence: Theory and Applications*, VCH, Weinheim, 1990; S. Shionoya, W. M. Yen, en *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Ratón, 1998.

⁹ J. Valenta, D. Guennani, A. Manar, B. Honerlage, T. Cloitre, R. L. Aulombard, *Solid State Commun.*, 1996, **98**, 695-700; Y. Yamada, T. Yamamoto, S. Nakamura, T. Taguchi, F. Sasaki, S. Kobayashi, T. Tani, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 88-90.

¹⁰ W. Chen, Z. G. Wang, Z. J. Yin, L. Y. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**, 1465-1467.

¹¹ R. Bhargava, R. Gallagher, *Phys. Rev. Lett.* 1994, **72**, 416-419; Y. L. Soo, Z. H. Ming, S. W. Huang, Y. H. Kao, R. Bhargava, D. Gallagher, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 7602-7607; A. Bol, A. Meijerink, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 15997-16000.

esta forma en trabajos publicados posteriormente se describen procesos de transferencia de energía entre nanocristales de ZnS e iones lantánidos¹² o de transición¹³ donde la excitación de estas especies ocurre a través del semiconductor, de forma que una vez excitado éste la energía de la recombinación hueco-electrón es transferida de forma no radiativa a dichos iones, activándose la emisión por parte de éstos. Este proceso se ilustra en la Figura 4.1 para la interacción ZnS→Mn²⁺ (procesos (1), (2) y (3)).

Como se comentó en el anterior capítulo la proximidad espacial en el seno del material entre los cristales de CdS y los iones Eu³⁺ además de permitir procesos de transferencia directa CdS→Eu³⁺, también podía conducir a su análogo inverso, es decir Eu³⁺→CdS (*back transfer*) lo cual conlleva una disminución de la eficiencia cuántica del material. Estos fenómenos de transferencia son posibles dada la similitud en cuanto a energías entre los estados electrónicos de las especies involucradas, es decir los estados de la CB del CdS y los niveles ⁵D_J (J = 0, 1 y 2) del ión Eu³⁺. Sin embargo, al reemplazar el CdS por ZnS la situación energética cambia de forma considerable tal y como se representa en la Figura 4.1. Así, al existir una mayor diferencia de energía entre los estados de la CB del ZnS y los niveles ⁵D_J (J = 0, 1 y 2) del Eu³⁺ que participan en el mecanismo de transferencia, es de esperar que dicho proceso no ocurra con la misma facilidad que en el caso del CdS donde los estados involucrados se encontraban más próximos en términos de energía.

Por otra parte y teniendo en cuenta la Figura 4.1, según Bhargava¹¹ el ión Mn²⁺ se incorpora fácilmente en el retículo del ZnS, experimentando una

¹² L. Sun, C. Yan, C. Liu, C. Liao, D. Li, J. Yu, *J. Alloys Compd.*, 1998, **275**, 234-237; D. D. Papakonstantinou, J. Huang, P. Lianos, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17**, 1571-1573; G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, F. Beclin, Ph. Boy, S. Turrell, M. Bouazaoui, *Opt. Mater.*, 2008, **24**, 497-502; K. Singh, S. Kumar, N. K. Verma, H. S. Bhatti, *J. Nanopart. Res.*, 2009, **11**, 1017-1021.

¹³ P. Yang, M. Lü, D. Xü, D. Yuan, G. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **336**, 76-80; W.Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, X. Q. Zhang, Z. G. Wang, *J. Crystal Growth*, 2005, **282**, 179-185; S. Arora, S. Sundar, *Solid State Commun.*, 2007, **144**, 319-323.

transferencia $\text{ZnS} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ eficaz (2) que conduce a la emisión característica de dicho ión (3). Además existen en la bibliografía diversos ejemplos de procesos de transferencia $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ (donde Ln^{3+} representa a un ión lantánido trivalente) en cristales de MnF_2 y RbMnF_3 dopados con lantánidos¹⁴.

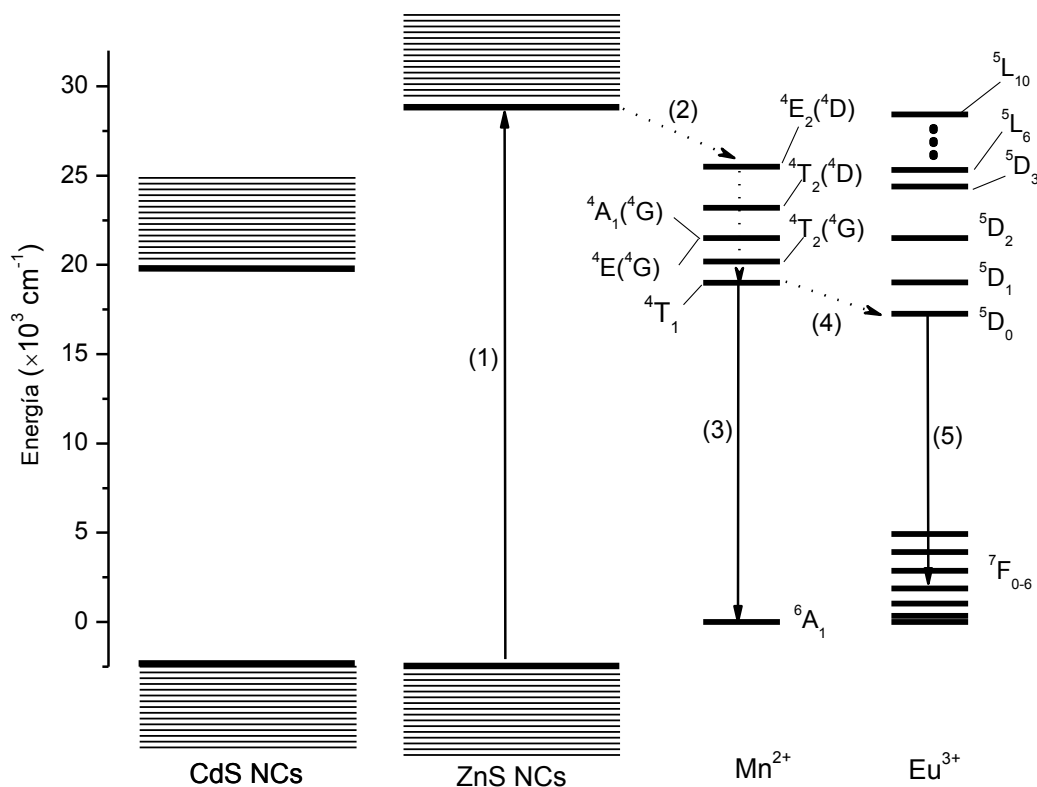


Figura 4.1. Esquema parcial de los niveles electrónicos de los iones Eu^{3+} ($4f^6$) y Mn^{2+} ($3d^5$) y la estructura de bandas del CdS y ZnS nanocristalinos, en el que se representan los procesos: (1) absorción por parte de los nanocristales de ZnS, (2) transferencia de energía $\text{ZnS} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, (3) emisión del Mn^{2+} : $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$, (4) transferencia de energía $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ y (5) emisión del ión Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$.

Una vez más este proceso (4) ocurre en virtud de la proximidad energética entre los niveles electrónicos de ambos iones, tal y como se ilustra en la Figura

¹⁴ B. Di Bartolo, J. Danko, D. Pacheco, *Phys. Rev. B*, 1987, **35**, 6386-6394.

4.1 para el caso del Mn^{2+} y el Eu^{3+} . Según esto el ión Mn^{2+} podría actuar como intermediario en el proceso de transferencia $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ facilitando la interacción entre ambos. Con estas premisas en mente a lo largo de este capítulo se abordará el estudio del proceso de transferencia energética entre los iones Eu^{3+} y los nanocristales de ZnS empleando como técnica principal la espectroscopia de fotoluminiscencia.

4.2. Objetivos

Los objetivos marcados para este capítulo de la tesis doctoral se enumeran a continuación:

- (i) Aplicación de la ruta de síntesis *sol-gel*, introducida en el capítulo 2, en la preparación de nanocristales de ZnS en SiO_2 , dopados con Eu^{3+} y codopados con Eu^{3+} y Mn^{2+} . Además en la síntesis de estos materiales se tendrán en cuenta aquellas condiciones de síntesis que conducen a una mayor homogeneidad en la microestructura y sobre todo un mayor grado de distribución de los iones dopantes, tal y como se observó en el capítulo 3.
- (ii) Caracterización microestructural de los materiales resultantes empleando básicamente HRTEM junto con otras técnicas de forma paralela (EDX y SAED) de igual forma que en el capítulo anterior.
- (iii) Caracterización óptica de los materiales obtenidos empleando principalmente espectroscopia de fotoluminiscencia y de absorción UV-visible. Estudio del fenómeno de transferencia de energía entre los nanocristales de ZnS y los iones Eu^{3+} mediada por el ión Mn^{2+} .

4.3. Resultados y discusión

La preparación de los materiales se llevó a cabo empleando la variante S1 de la metodología *sol-gel* usual descrita en el apartado 3.1.2. Los detalles experimentales de la síntesis pueden consultarse en el apartado 4.5.1, al final de este capítulo. En cuanto a la nomenclatura adoptada, las muestras se etiquetarán de la siguiente forma: Eu-ZS y Eu, Mn-ZS hacen referencia a nanocristales de ZnS, en matrices de SiO₂, dopados con Eu³⁺ y co-dopados con Eu³⁺ y Mn²⁺ respectivamente. Para diferenciar las muestras crudas de aquellas que han sido sometidas al tratamiento térmico, se añadirá la temperatura de calcinación, 500 °C, a las correspondientes etiquetas. Además, a modo de referencia y para poder establecer comparaciones también se prepararon las muestras: ZS (nanocristales en matrices de SiO₂ sin dopar) y Eu-S (la matriz de SiO₂ que contiene únicamente Eu³⁺ a nivel dopante) empleando la misma metodología. Los resultados obtenidos en la caracterización estructural y óptica de estos materiales se discuten a continuación.

4.3.1. Análisis térmicos

La Figura 4.2 recoge las curvas de ATD y TG registradas para la muestra ZS empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹, bajo atmósfera de aire. En general el perfil obtenido es muy similar al correspondiente para el sistema análogo CdS-SiO₂ (Figura 2.3 capítulo 2). Este perfil consta, en primer lugar, de un conjunto de dos bandas endotérmicas centradas en 160 °C (con una pérdida de masa del 5%) y 230 °C (con una pérdida del 10%) asociadas a la eliminación de agua/etanol y DMSO respectivamente. En este segundo proceso endotérmico tiene lugar la evaporación de las moléculas de DMSO tanto retenidas en la estructura del xerogel (que se produce ~190 °C) como coordinadas al ión Zn²⁺ formando complejos [Zn(DMSO)₆]²⁺ cuya descomposición térmica conduce a la

cristalización del ZnS (~230 °C) de manera similar a lo que ocurría en el caso del CdS.

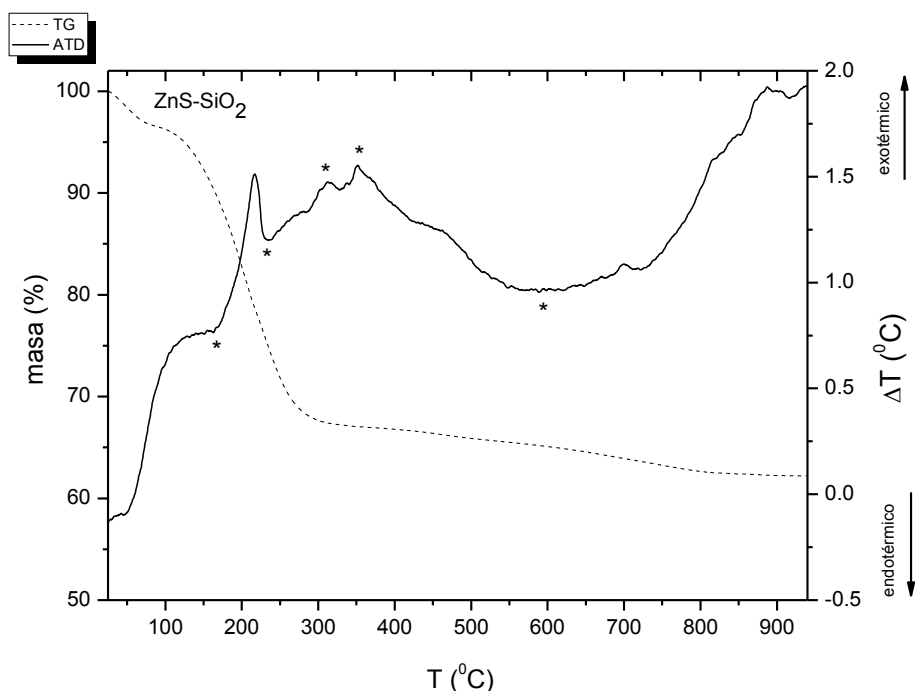


Figura 4.2. Curvas ATD (línea continua) y TG (línea discontinua) correspondientes al sistema ZnS-SiO₂ (muestra ZS) registradas en atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹. Las bandas exotérmicas y endotérmicas del ATD mencionadas en la discusión se señalan mediante asteriscos.

A continuación destacan dos bandas exotérmicas centradas en 310 y 350 °C respectivamente que aparecen solapadas en la curva de ATD y con una pérdida de masa del 3% en el TG. La primera de ellas se atribuye a la eliminación de los nitratos en forma de NO y NO₂ procedentes de las sal precursora de zinc (Zn(NO₃)₂·6H₂O)¹⁵. La segunda banda, previamente observada en el sistema CdS-SiO₂, se corresponde con la combustión de grupos orgánicos (-CH₂CH₃)

¹⁵ I. D. Campbell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1977, **73**, 487-493.

procedentes del alcóxido de silicio empleado en la síntesis *sol-gel*. Finalmente se observa una banda ancha centrada en 600 °C y con una pérdida de masa asociada del 3% correspondiente a la eliminación de azufre en forma de SO_x , que implica la descomposición térmica del ZnS. La pérdida de masa total experimentada por la muestra en el ciclo térmico completo es de un 38% y no se observan diferencias apreciables en los análisis correspondientes a las muestras dopadas: Eu-ZS y Eu, Mn-ZS.

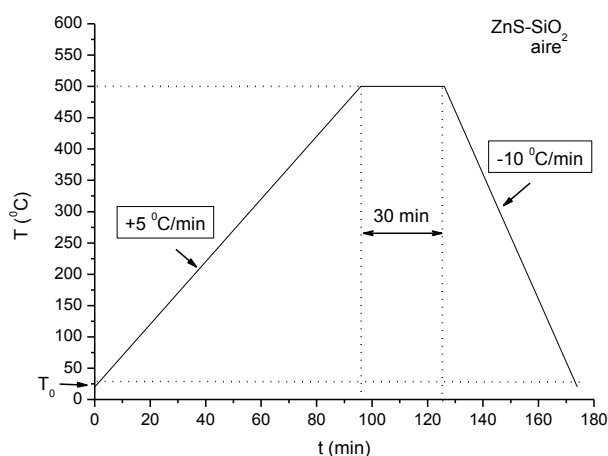


Figura 4.3. Ciclo térmico diseñado para sistema ZnS-SiO₂ a partir de los análisis térmicos.

A la vista de estos resultados el ciclo térmico empleado en el sistema CdS-SiO₂ (Figura 2.4) sería aplicable también para el caso que nos ocupa, el del ZnS. Sin embargo en este caso es necesario emplear una mayor temperatura de calcinación para así poder obtener materiales con una calidad óptica adecuada, es decir completamente transparentes y homogéneos (sin restos de la combustión de precursores ocluidos en la matriz vítrea). Así la temperatura máxima del ciclo se fijó en 500 °C, tal y como se muestra en la Figura 4.3, dado que a temperaturas ligeramente superiores se inicia la descomposición del ZnS eliminándose el azufre en forma de óxidos como se ha mencionado anteriormente.

4.3.2. Caracterización microestructural

En la caracterización estructural de las muestras del sistema ZnS-SiO₂ se procedió de forma similar que en los anteriores capítulos. Así los resultados de XRD y espectroscopia FTIR-ATR, no mostraron diferencias significativas con los correspondientes para el sistema CdS-SiO₂ de forma que no serán incluidos en la presente discusión.

Con el objeto de poder estudiar la cristalización de nanopartículas de ZnS en el seno de la matriz sílicea se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

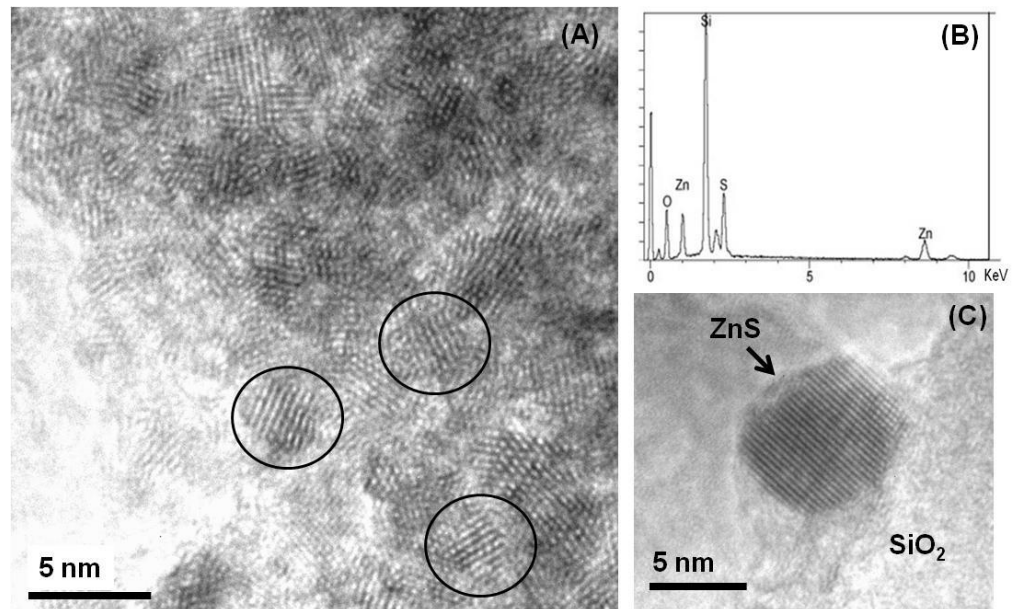


Figura 4.4. (A) Micrografía electrónica correspondiente a la muestra ZS tratada térmicamente que muestra la formación de nanocristales de ZnS orientados de forma aleatoria. (B) Microanálisis de EDX general que ilustra la composición química de la muestra. (C) Micrografía de alta resolución donde se observa con detalle un nanocristal de ZnS embebido en la matriz de SiO₂ amorfa.

Así en las Figura 4.4(A) se presenta una micrografía electrónica pertenecientes a la muestra ZS tras el tratamiento térmico, donde se observa la formación de cristales de ZnS, esféricos, orientados al azar y con un tamaño medio de 5.5 ± 0.6 nm cuya composición química se determinó mediante microanálisis de EDX (Figura 4.4(D)) mostrando un contenido en Zn y S en proporción aproximadamente 1:1 para estos cristales. Con el fin de poder observar los cristales de ZnS con mayor detalle se obtuvieron micrografías de alta resolución como la que se muestra en la Figura 4.4(C) donde se evidencia la naturaleza cristalina de las partículas formadas (al observarse los distintos planos atómicos que integran el cristal) en contraste con la naturaleza amorfa de la matriz de SiO₂ en la que se encuentran embebidas.

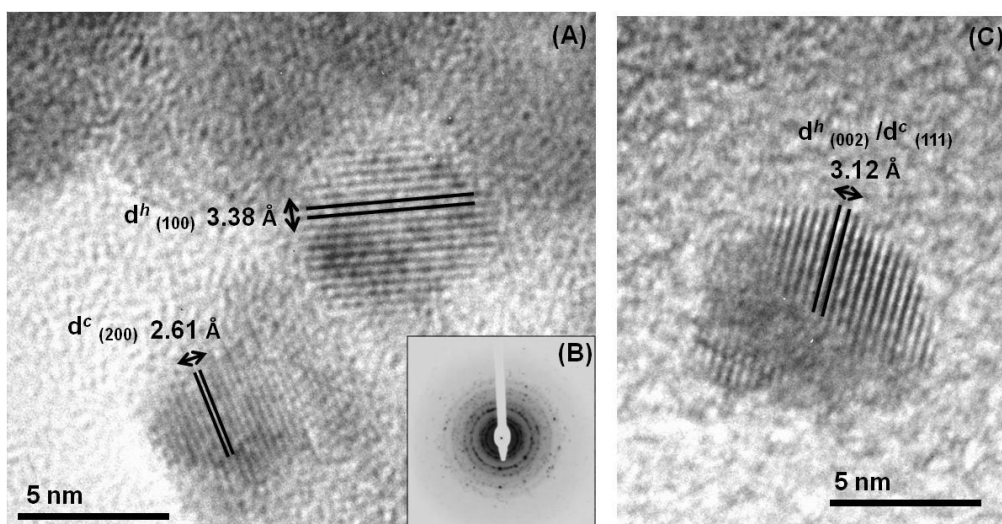


Figura 4.5. Análisis de la estructura cristalina de los nanocristales de ZnS a partir de la medida de espaciados interplanares d directamente sobre las imágenes de alta resolución: (A) y (C), junto con el perfil de difracción de electrones SAED (B). Los superíndices en los espaciados d hacen referencia a la fase cúbica (c) o hexagonal (h) del ZnS.

Con el fin de obtener información sobre la estructura cristalina de las nanopartículas de ZnS observadas se realizó un estudio minucioso, tomando un número elevado de micrografías de alta resolución, midiendo las distancias interplanares d directamente sobre las mismas. Siguiendo este procedimiento se hallaron básicamente tres valores diferentes para d : 3.3, 3.1 y 2.6 Å, tal y como se muestra en las Figuras 4.5(A) y (C). Al intentar asignar cada uno de estos espaciados con los planos (hkl) correspondientes, se encontró que mientras que el primer valor de d de 3.3 Å pertenecía de forma unívoca a la familia de planos (100) del polimorfo wurtzita (hexagonal, JCPDS 79-2204) del ZnS, el valor de 2.6 Å podía pertenecer únicamente al grupo de planos atómicos (200) del polimorfo blenda (cúbico, JCPDS 5-566). Además la distancia de 3.1 Å que también se observaba de forma regular en las micrografías podía pertenecer tanto a la familia de planos (111) del polimorfo blenda como a la (002) de la fase wurtzita.

Por otro lado, el análisis del patrón de difracción de electrones (SAED) mostrado en la Figura 4.5(B) es complejo y conduce a conclusiones similares. Dada la orientación aleatoria de los nanocristales de ZnS (mostrada en la Figura 4.4(A)) lo que deberían ser puntos en el patrón de difracción, se asocian formando anillos originados por las reflexiones por parte de los distintos planos atómicos. La indexación del patrón de anillos obtenido sugiere la presencia de ambos polimorfos del ZnS (cúbico y hexagonal) de acuerdo con lo observado en la medida de los espaciados interplanares d sobre las micrografías de alta resolución.

En el ZnS la fase estable a baja temperatura es la blenda o esfalerita (de estructura cúbica) la cual se transforma en la fase wurtzita (hexagonal) a una temperatura de 1020 °C¹⁶. Esta temperatura de transición de fase corresponde al ZnS *bulk*, en cambio cuando consideramos cristales de ZnS de dimensiones muy reducidas la situación es bien distinta. De igual forma que la reducción del

¹⁶ G. C. Trigunyat, G. K. Chadha, *Phys. Status Solidi A*, 1971, **4**, 9-42.

tamaño del cristal hasta dimensiones nanométricas modifica de forma sustancial las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores (debido a los efectos de confinamiento cuántico) otras propiedades físicas de estos materiales pueden verse también alteradas como consecuencia de esta reducción de tamaño. Así por ejemplo Goldstein¹⁷ observó como la temperatura de fusión de nanocristales de CdS disminuía de forma sustancial con respecto al valor correspondiente para el CdS *bulk* (1650 °C). En el caso que nos ocupa, los resultados publicados por Qadri y colaboradores¹⁸ indican que al reducir el tamaño del cristal de ZnS desde 24 hasta 3 nm, tiene lugar una transformación parcial de la fase cúbica a la fase hexagonal observable incluso a temperaturas de 400 °C, mostrando así una reducción significativa con respecto a la temperatura de transición de fase correspondiente para el ZnS *bulk* (1020 °C). Esto ocurre como consecuencia de la elevada relación superficie/volumen que presentan los nanocristales de ZnS, reduciéndose considerablemente el aporte energético exterior necesario para crear una superficie de contacto entre ambas fases (interfase) para esta transición en estado sólido. Estos argumentos justificarían la coexistencia de ambos polimorfos del ZnS en nuestros materiales, dado que aunque la temperatura de síntesis aplicada (500 °C) es bastante inferior a la temperatura de transición de fase para el ZnS *bulk*, el reducido tamaño de nuestros cristales (5-6 nm) permitiría una transformación parcial cúbico → hexagonal a temperaturas significativamente inferiores.

En cuanto a las muestras dopada y co-dopada (es decir Eu-ZS y Eu, Mn-ZS respectivamente) tratadas térmicamente, los resultados obtenidos son muy similares a los descritos para la muestra sin dopar ZS. De esta forma la presencia de cantidades a nivel dopante de los iones Eu³⁺ y Mn²⁺ no parece afectar de

¹⁷ A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, *Science*, 1992, **256**, 1425-1427.

¹⁸ S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray, B. R. Ratna, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**, 9191-9193.

forma significativa a la formación, tamaño, morfología y estructura cristalina de las nanopartículas de ZnS. Cabe mencionar que en algunas de las micrografías correspondientes a estas dos muestras se observan de nuevo la formación de nanoagregados ricos en Eu^{3+} , dada la baja solubilidad de este ión en la matriz de SiO_2 , tal y como se mostró en el capítulo anterior (apartado 3.3.2, Figura 3.4) para nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} en la misma matriz. Por otro lado tampoco es probable que el Eu^{3+} reemplace al ión Zn^{2+} en la estructura del ZnS, si tenemos en cuenta las diferencias existentes en cuanto a carga, tamaño (Eu^{3+} 0.95 Å y Zn^{2+} 0.74 Å ambos para un mismo índice de coordinación 6)¹⁹ y preferencias de coordinación (índices típicamente de 6-8 para el Eu^{3+} mientras que el índice máximo en el retículo de ZnS es de tan sólo 4) al igual que ocurría con en caso del CdS²⁰. Sin embargo para el caso del ión Mn^{2+} no se observan agregados en el seno de la matriz, lo cual sugiere que estos son incorporados al retículo de ZnS formando disoluciones sólidas del tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ dado que ambos iones presentan igual carga y tamaños muy similares (Mn^{2+} 0.66 Å y Zn^{2+} 0.60 Å para un índice de coordinación típico de 4)¹⁹ tal y como han observado diversos autores²¹. Esta similitud entre los radios iónicos del Mn^{2+} y Zn^{2+} originaría una leve distorsión en el retículo huésped de ZnS de forma que los parámetros reticulares apenas se vieran modificados, lo cual explicaría que no existan diferencias apreciables entre los valores de d correspondientes a las muestras dopadas y sin dopar con Mn^{2+} .

Finalmente, las composiciones químicas de las muestras Eu-ZS y Eu, Mn-ZS, obtenidas mediante microanálisis de EDX, se presentan en las Tablas 4.1 y 4.2

¹⁹ D. R. Lide, en *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 74^a ed., 1993.

²⁰ A. Bol, R. van Beek, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1121-1126.

²¹ L. M. Gan, B. Liu, C. H. Chew, S. J. Xu, S. J. Chua, G. L. Loy, G. Q. Xu, *Langmuir*, 1997, **13**, 6427-6431; M. A. Malik, P. O'Brien, N. Revaprasadu, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2382-2386; S. Sapra, J. Nanda, A. Anand, S. V. Bhat, D. D. Sarma, *J. Nanosci. Nanotech*, 2003, **3**, 392-400.

respectivamente. En ambos casos no se aprecian desviaciones importantes respecto de aquellas formuladas inicialmente si tenemos en cuenta el margen de error de la técnica.

	% atómico teórico	% en peso teórico	% atómico experimental	% en peso experimental
Si	32.57	43.94	34.41	45.70
Zn	0.85	2.67	0.89	2.75
S	0.85	1.31	0.72	1.09
Eu	0.24	1.75	0.32	2.30
O	65.49	50.33	63.66	48.16

Tabla 4.1. Composición química obtenida a partir del microanálisis de EDX para la muestra Eu-ZS tratada térmicamente.

	% atómico teórico	% en peso teórico	% atómico experimental	% en peso experimental
Si	32.47	43.94	31.36	42.69
Zn	0.85	2.68	0.94	2.98
S	0.85	1.31	0.81	1.26
Eu	0.12	0.88	0.08	0.59
Mn	0.29	0.77	0.36	0.96
O	65.42	50.42	66.45	51.52

Tabla 4.2. Composición química obtenida a partir del microanálisis de EDX para la muestra Eu, Mn-ZS tratada térmicamente.

4.3.3. Caracterización óptica

Espectroscopia de absorción UV-visible. En la Figura 4.6 se muestran los espectros de absorción UV-visible correspondientes a las muestras ZS, Eu-ZS y Eu, Mn-ZS tratadas térmicamente. En general los tres espectros muestran un perfil muy similar caracterizado por una absorción pronunciada alrededor de 300 nm debida a los nanocristales de ZnS formados por descomposición de los complejos $[\text{Zn}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ durante el tratamiento térmico.

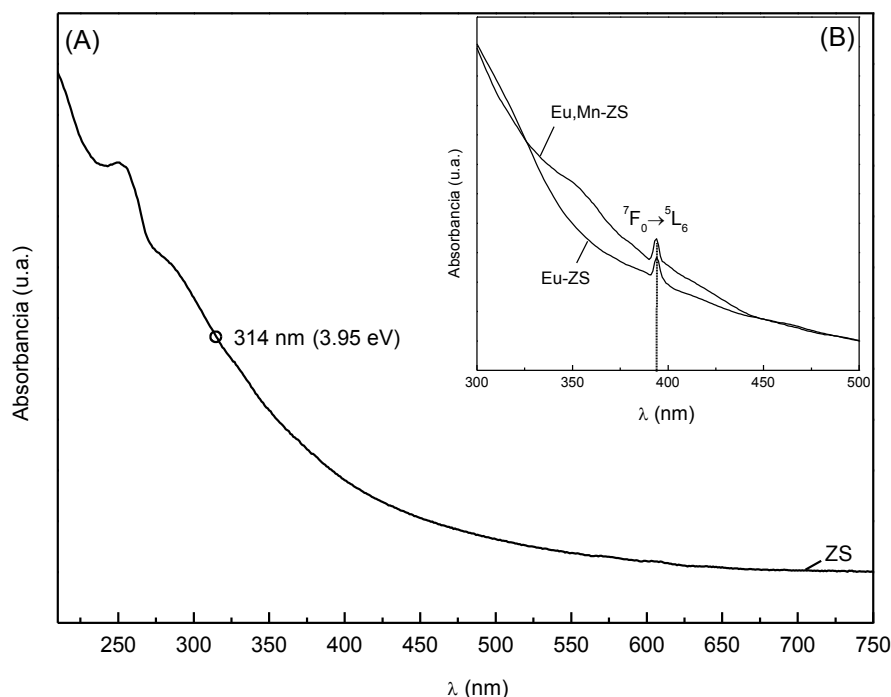


Figura 4.6. (A) Espectro de absorción UV-visible, correspondiente a la muestra ZS, en el que se señala el borde de absorción cuyo valor se encuentra desplazado respecto del valor del ZnS *bulk* como consecuencia de los efectos de confinamiento cuántico. (B) Detalles de los espectros correspondientes a las muestras: dopada (Eu-ZS) y co-dopada (Eu, Mn-ZS) donde puede observarse la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ del ión Eu^{3+} centrada en 394 nm.

Las diferencias observadas entre los espectros de absorción de las tres muestras son debidas principalmente a la presencia del ión Eu^{3+} en las muestras dopada (Eu-ZS) y co-dopada (Eu, Mn-ZS). Así en estas dos últimas muestras, a diferencia de lo que se observa en el espectro de la muestra sin dopar ZS (Figura 4.6(A)), se registra un incremento de la absorción en la región ultravioleta atribuida a la transferencia de carga Eu-O y una pequeña banda centrada en 394 nm correspondiente a la transición: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (Figura 4.6(B)) prohibida al igual que el resto de transiciones 4f-4f por la regla de selección de Laporte²².

Al igual que en capítulos anteriores, las curvas experimentales se ajustaron a un modelo sigmoidal obteniendo el valor del borde de absorción a partir del punto de inflexión de las mismas. Así para las tres muestras se obtuvo un valor de 314 nm (3.95 eV) para el borde de absorción, el cual se encuentra desplazado respecto del valor correspondiente al ZnS *bulk* (345 nm, 3.6 eV) como consecuencia del confinamiento cuántico. Estos resultados están de acuerdo con las observaciones realizadas por otros autores que afirman que la presencia de iones dopantes no afecta al tamaño medio de los nanocristales sino a la distribución de tamaños^{12,23}. Esto explicaría que las muestras, dopadas y sin dopar presenten similares valores para el borde de absorción (directamente relacionado con el tamaño cristalino) y difieran ligeramente en la forma de las curvas de absorción.

Dado el tamaño o diámetro de los cristales de ZnS en nuestras muestras (5-6 nm), si tenemos en cuenta el valor del radio excitónico de Bohr $a_B(\text{ZnS}) = 2.4$ nm, entonces $r \approx a_B$, donde r es el radio del cristal de ZnS supuesto esférico y por tanto la mitad el tamaño obtenido por TEM. Esta condición implica el

²² K. A. Gschneidner, L. Eyring, en *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol.25, Elsevier, Amsterdam, 1998.

²³ A. A. Khosravi, M. Kundu, L. Jawa, S. K. Desphande, U. A. Bhagwat, M. Sastry, S. Kulkarni, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**, 2702-2704.

confinamiento del excitón en el cristal de ZnS, lo cual produce un aumento de la energía de separación entre bandas o *band-gap* E_g , que a su vez se traduce en el desplazamiento del borde de absorción hacia menores longitudes de onda (o mayores energías) en relación al valor típico del ZnS *bulk*. Según Rossetti²⁴ para el ZnS los efectos de confinamiento cuántico se manifiestan de forma apreciable en cristales con tamaños inferiores a 7 nm. Este autor basándose en el modelo de Brus o de masas efectivas (sección 1.2.2, capítulo 1) elaboró una curva de calibrado para el ZnS que relacionaba la energía correspondiente al salto entre bandas o *band-gap* (E_g) con el diámetro del cristal que se reproduce en la Figura 4.7.

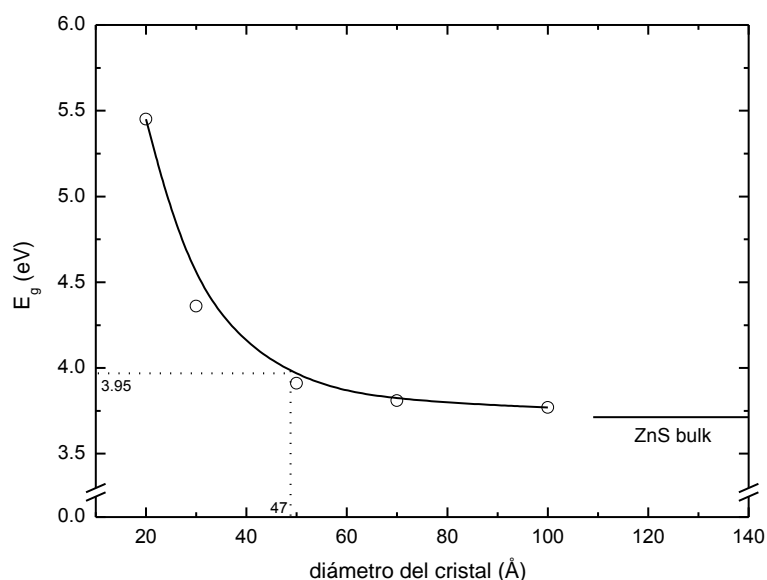


Figura 4.7. Reproducción de la curva de calibrado elaborada por Rossetti (referencia 24) que relaciona la energía del *band-gap*, E_g , con el tamaño cristalino del ZnS. También se ilustra el empleo de la misma para calcular el tamaño de los nanocristales de ZnS de nuestras muestras a partir del borde de absorción procedente del espectro UV-visible.

²⁴ R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 552-559.

Para ello, Rossetti realizó un cálculo variacional para el primer estado excitónico del ZnS $1S_{3/2}(h)-1S(e)$, considerando cristales de ZnS de estructura cúbica y forma esférica, tomando los siguientes valores para las masas efectivas del electrón y el hueco: $m_e^* = 0.25m_0$ y $m_h^* = 0.59m_0$ ²⁵ respectivamente y un valor de 1.77 para la constante dieléctrica del medio. Tomando el valor del borde de absorción medido a partir de los espectros UV-visible (3.95 eV, 314 nm) y empleando la curva de calibración de Rossetti, obtenemos un diámetro para nuestros cristales de ZnS de 47 Å, es decir alrededor de 5 nm que coinciden bastante bien con los tamaños medidos empleando TEM (5.5 ± 0.6 nm). Además el hecho que los cálculos de Rossetti supongan una estructura cúbica para el ZnS (cuando en nuestro caso tenemos mezcla de las fases cúbica y hexagonal como se vió en el apartado 4.3.2) y la diferencia en la constante dieléctrica del medio (en el caso de la sílice su valor es 3.9 a diferencia del valor de 1.77 que toma Rossetti en sus cálculos), explicarían las discrepancias entre el tamaño medido empleando TEM y el calculado a partir del espectro de absorción con el modelo de Brus.

Espectroscopia de fotoluminiscencia. A continuación se describen los resultados referentes al estudio de las propiedades luminiscentes del ión Eu^{3+} como consecuencia de su interacción con los nanocristales de ZnS, así como con los iones Mn^{2+} presentes en los materiales sintetizados en este capítulo. Centraremos nuestra discusión en los espectros obtenidos para las distintas muestras tratadas térmicamente, obviando la descripción de los espectros correspondientes a las correspondientes muestras crudas ya que estos son idénticos a los mostrados en el capítulo anterior y no aportan por lo tanto información relevante a la presente discusión.

²⁵ m_0 (masa del electrón libre) = $9.109382 \cdot 10^{-31}$ kg

Los espectros de excitación obtenidos a temperatura ambiente, para las muestras dopada (Eu-ZS) y co-dopada (Eu, Mn-ZS) tras el tratamiento térmico, se presentan en la Figura 4.8. Además se incluye, a modo de referencia, el espectro de excitación correspondiente a la muestra Eu-S (la cual no contiene nanocristales de ZnS) sintetizada de forma idéntica al resto. Todos los espectros de excitación se obtuvieron en idénticas condiciones fijando la longitud de onda de emisión en 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), correspondiente al máximo en el espectro de emisión del ión Eu^{3+} .

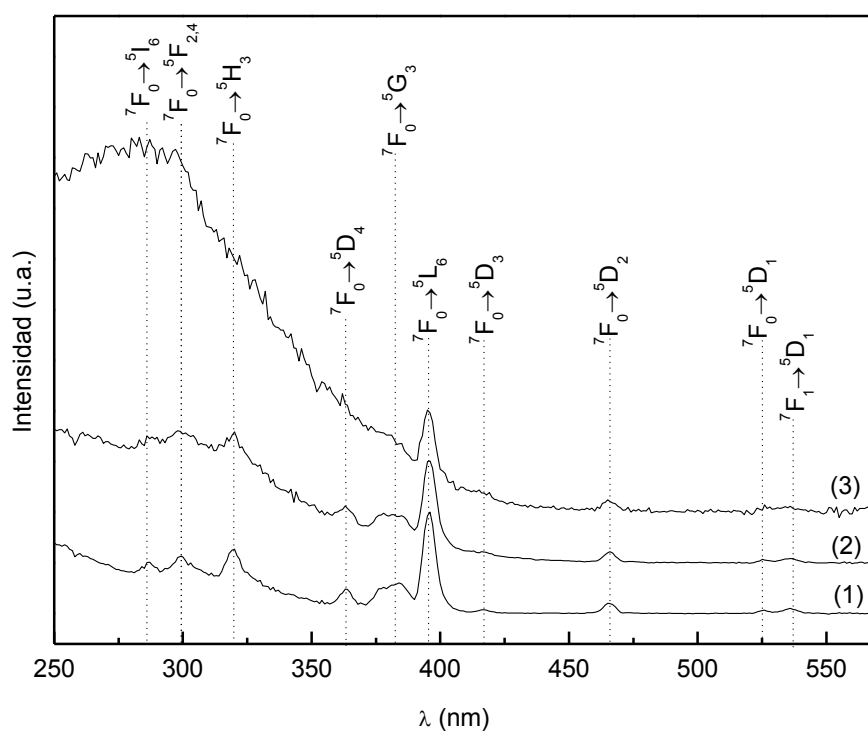


Figura 4.8. Espectros de excitación registrados fijando la longitud de onda en 615 nm, correspondiente a la emisión $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ del ión Eu^{3+} y obtenidos a temperatura ambiente para las muestras: (1) Eu-S, (2) Eu-ZS y (3) Eu, Mn-ZS, tras el tratamiento térmico.

Los espectros correspondientes a las muestras dopadas únicamente con Eu^{3+} : Eu-S y Eu, ZS (espectros (1) y (2) respectivamente en la Figura 4.8), presentan ambos un perfil muy similar dominado por una serie de bandas estrechas asociadas a las transiciones intraconfiguracionales del ión Eu^{3+} : 286 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{I}_6$), 299 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_{2,4}$), 320 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$), 363 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$), 380 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$), 396 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 417 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$), 466 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$), 526 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$) y 536 nm (${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$). Según Bol²⁰ la principal evidencia de que exista un proceso de transferencia de energía $\text{NCs} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ reside en la observación del perfil de absorción del semiconductor en el espectro de excitación del ión Eu^{3+} , tal y como se explicó para el caso del CdS en el capítulo anterior (sección 3.3.3). Sin embargo, en el espectro de excitación de Eu-ZS (2) la existencia de un proceso de transferencia de energía $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ no es tan evidente como en el caso del CdS, donde las líneas de excitación del ión Eu^{3+} que se encuentran dentro del intervalo de absorción de los nanocristales de CdS (<520 nm) eran reemplazadas por un perfil idéntico al observado en los espectros de absorción correspondientes (Figura 3.6). En el caso del ZnS, este fenómeno no se observa tan claramente ya que dado el tamaño cristalino obtenido en nuestras muestras, la absorción del semiconductor tiene lugar a longitudes de onda inferiores a 314 nm y gran parte de las líneas de excitación del Eu^{3+} aparecen en el intervalo 320-536 nm. A pesar de ello si comparamos el espectro (2) con el de la muestra que no contiene ZnS (1) parece observarse una excitación leve del ZnS alrededor de 315 nm, lo cual sería indicativo de un proceso de transferencia débil entre los nanocristales de ZnS y los iones Eu^{3+} .

Este resultado estaría de acuerdo con nuestras suposiciones inicialmente formuladas a partir de la observación de los diagramas de estados mostrados en la Figura 4.1, según las cuales la transferencia de energía $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ no sería tan eficiente como en el caso del CdS. Así en los cristales de ZnS al presentar una mayor anchura de *band-gap* que en el caso del CdS, los estados electrónicos que integran la CB se encuentran más alejados, en términos de energía, de los

estados involucrados en el proceso de transferencia (especialmente el nivel emisor 5D_0) procedentes del ión Eu^{3+} ²⁶. Esto unido junto a una todavía más baja probabilidad de incorporación del ión lantánido en la estructura del ZnS, dada la mayor discrepancia entre los tamaños iónicos (Eu^{3+} 0.95 Å y Zn^{2+} 0.74 Å, frente a Cd^{2+} 0.98 Å, todos para un mismo índice de coordinación 6), justificaría que la interacción de los iones Eu^{3+} con los nanocristales de ZnS sea de menor intensidad que con los nanocristales del CdS.

En lo referente al espectro de excitación de la muestra co-dopada con Eu^{3+} y Mn^{2+} (espectro (3) de la Figura 4.8) el perfil cambia de forma sustancial en relación al resto. Así pues, observamos una intensa excitación en el intervalo de absorción de los nanocristales de ZnS (~300 nm) que sugiere un aumento importante en la eficiencia del proceso de transferencia de energía $ZnS \rightarrow Eu^{3+}$ como consecuencia de la presencia del ión Mn^{2+} . Esto estaría de acuerdo con lo planteado inicialmente, así según estos resultados el ión Mn^{2+} facilitaría la interacción entre los nanocristales semiconductores y los iones Eu^{3+} , actuando como intermediario en el proceso de transferencia $ZnS \rightarrow Eu^{3+}$, según el mecanismo sugerido en la Figura 4.1. Este consistiría básicamente en la excitación de los nanocristales de ZnS previa absorción de radiación (314 nm), seguida de una transferencia de energía a los iones Mn^{2+} incorporados a su estructura según el mecanismo propuesto por Bhargava¹¹. Estos iones podrían a su vez transferir energía a los iones Eu^{3+} localizados en las proximidades (por ejemplo adsorbidos en la superficie del cristal de ZnS) excitándose estos últimos y dando lugar a la emisión $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-6}$ característica del lantánido. Esta segunda etapa del proceso de transferencia de energía tendría lugar en virtud de la proximidad energética entre los niveles electrónicos 4T_1 y 5D_0 de los iones Mn^{2+} y Eu^{3+} respectivamente.

²⁶ C. Xueyuan, L. Wenkin, L. Yongsheng, L. Guokui, *J. Rare Earths*, 2007, **25**, 515-525.

Un análisis detallado de los espectros de emisión obtenidos a temperatura ambiente nos permitirá profundizar más en el mecanismo de transferencia de energía y en el papel que el ión Mn^{2+} desempeña en este proceso. La Figura 4.9 recoge los espectros de emisión para las muestras dopada (Eu-ZS) y co-dopada (Eu, Mn-ZS) así como las muestras control Eu-S y ZS (nanocristales de ZnS en SiO_2 sin dopar) tras el tratamiento térmico. Todos los espectros se registraron a temperatura ambiente empleando una longitud de onda de excitación de 280 nm. Esta longitud de onda corresponde al máximo de la banda ancha debida a la excitación de los nanocristales de ZnS y observada en los espectros (2) y (3) de la Figura 4.8.

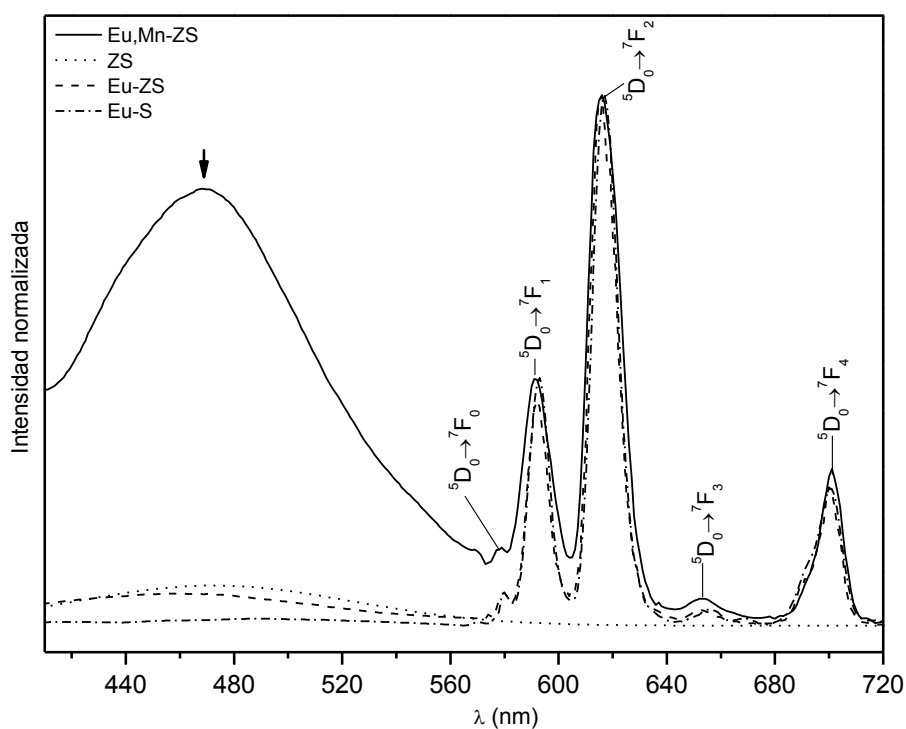


Figura 4.9. Espectros de emisión correspondientes a las muestras Eu-S, Eu-ZS, Eu, Mn-ZS y ZS tras el tratamiento térmico. Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente empleando una longitud de onda de excitación de 280 nm y se presentan normalizados con respecto a la banda de origen dipolar magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (593 nm).

Considerando en primer lugar el espectro de emisión correspondiente a la muestra control Eu-S, puede observarse el patrón de líneas de emisión característico del ión Eu^{3+} centradas en 579, 593, 615, 656 y 701 nm correspondientes a las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, siendo $J = 0, 1, 2, 3$ y 4 respectivamente. Este patrón de líneas está presente en todos los espectros de emisión mostrados en la Figura 4.9, excepto en el caso de ZS dado que esta muestra control no está dopada con Eu^{3+} . En general, se observa un ensanchamiento en las líneas de emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ debido a la presencia de diversos entornos de coordinación para el ión Eu^{3+} con un elevado grado de desorden. Este comportamiento, que fue observado en el capítulo anterior para el caso de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} y atrapados en la misma matriz, es característico de matrices vítreas dopadas con iones lantánidos²⁷. En estos casos dada la baja solubilidad de los iones lantánidos en la matriz (por ejemplo SiO_2 en nuestro caso) no hay una dispersión homogénea de estos iones en el material de forma que parte de ellos se agregan formando dominios, de naturaleza cristalina (en forma de Eu_2O_3 ²⁸) y tamaño nanométrico en el seno del vidrio, tal y como hemos podido observar mediante el empleo de HRTEM.

Otras dos características comunes a todos los espectros de emisión correspondientes a muestras dopadas con Eu^{3+} son la presencia de la banda ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (579 nm) o los valores de la relación de intensidades entre las bandas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 nm) y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (593 nm), siendo en todos los casos $r \sim 3$. Al igual que ocurría en el caso de los nanocristales de CdS (capítulo 3), estos resultados indican una importante distorsión en los entornos de coordinación del ión Eu^{3+} , que se encontraría ocupando posiciones de baja simetría. Sin embargo cabe

²⁷ D. Levy, R. Reisfeld, D. Avnir, *Chem. Phys.Lett.*, 1984, **109**, 593-597.

²⁸ D. Hreniak, M. Jasiorski, K. Maruszewski, L. Kepinski, L. Krajczyk, J. Misiewicz, W. Streck, *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **298**, 146-152; B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana, C. Sanchez, *J. Mater.Chem.*, 2004, **14**, 3337-3343.

destacar que este grado de distorsión o desorden sea menor que en el caso del CdS, donde se obtuvieron valores para el parámetro r de alrededor de 4. Como se ha mencionado anteriormente, teniendo en cuenta que la probabilidad de que los iones Eu^{3+} ocupen posiciones en el retículo cristalino del ZnS es todavía más baja que en el caso del CdS y el empleo de una mayor temperatura de síntesis (500 °C frente a los 350 °C en el caso del CdS) favorecerán todavía más los procesos de agregación del ión lantánido en la matriz. Así en el caso que nos ocupa existirá una mayor tendencia por parte de los iones Eu^{3+} a enlazarse a través de aniones oxido puente formando agregados o *clusters*, alcanzando así índices de coordinación superiores a los que ofrece la estructura de la sílice o el propio ZnS²⁹. Esta migración de los iones Eu^{3+} hacia los agregados cristalinos de Eu_2O_3 observados en las micrografías electrónicas de alta resolución, explicaría el aumento en la simetría en los entornos de coordinación del Eu^{3+} según indican los valores del parámetro r . Lógicamente esta mayor tendencia a la formación de agregados por parte del ión lantánido, propiciará un incremento en la concentración local del mismo, favoreciendo así procesos de relajación multifonónica como veremos más adelante. Estos procesos afectan también de forma importante a la luminiscencia exhibida por el ión Mn^{2+} . Así la ausencia de la banda d-d: ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ (altamente dependiente de la concentración de Mn^{2+}) en el espectro de emisión de la muestra Eu, Mn-ZS se atribuye al reducido tamaño del cristal de ZnS, lo cual conduce a altas concentraciones locales de este ión en los mismos, favoreciendo procesos de desexcitación Mn^{2+} - Mn^{2+} ¹³ similares a los observados en el caso del ión Eu^{3+} .

Consideremos nuevamente los espectros de emisión correspondientes a las muestras ZS, Eu-ZS y Eu, Mn-ZS mostrados en la Figura 4.9. En todos ellos se observa, como característica común, la presencia de una banda ancha alrededor de 500 nm que puede observarse con mayor detalle en la Figura 4.10.

²⁹ W. Yi, L. Langsheng, Z. Huiqun, D. Ruiqi, *J. Rare Earths*, 2006, **24**, 199-203.

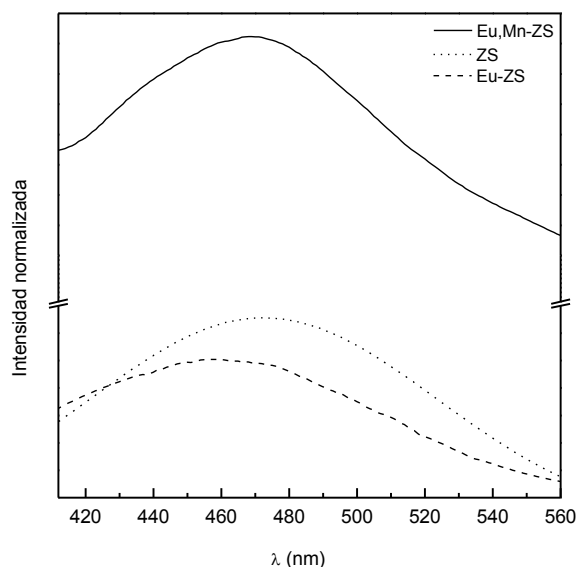


Figura 4.10. Detalle de las bandas de emisión atribuidas a la recombinación en la que intervienen estados superficiales para las muestras Eu, Mn-ZS (466 nm), ZS (472 nm) y Eu-ZS (460 nm) tratadas térmicamente.

Esta banda, previamente observada por diversos autores en los espectros de emisión de nanocristales de ZnS, aparece como consecuencia de la participación en los procesos de recombinación hueco-electrón de estados electrónicos asociados a la presencia de defectos cristalinos en el retículo del ZnS³⁰. Así por ejemplo, las capas de átomos localizadas en la superficie del cristal presentarán una situación energética que diferirá bastante de la del resto de los átomos situados en el seno del mismo. De esta forma los átomos localizados en la superficie aportarán a la estructura electrónica del cristal un conjunto de estados situados de forma intermedia entre las bandas de valencia y de conducción. En el caso que nos ocupa, al tratarse de cristales con dimensiones muy reducidas y con

³⁰ S. Oda, H. Kukimoto, *J. Lumin.*, 1979, **18–19**, 829-832; W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**, 3111-3115; S. Kar, S. Chaudhuri, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109**, 3298-3302; T. T. Q. Hoa, N. D. The, S. Mc Vitie, N. G. Nam, L. V. Vu, T. D. Canh, N. N. Long, *Opt. Mater.*, 2011, **33**, 308-314.

una elevada relación superficie/volumen, dichos estados superficiales desempeñarán un papel fundamental en los procesos de recombinación hueco-electrón. Esto explica la aparición de bandas anchas, centradas en longitudes de onda mayores (menores energías) que la correspondiente para el *band-gap* o borde de absorción, en los espectros de emisión de cristales semiconductores (pues son debidas a procesos de relajación radiativos que parten de los llamados estados superficiales localizados entre ambas bandas VB y CB). Una estrategia eficaz para minimizar los fenómenos de emisión debidos a estados superficiales consiste en la modificación química de la superficie del nanocrystal mediante el empleo de diversos ligandos orgánicos en lo que se conoce como pasivado de superficies³¹. De esta forma mediante el empleo de ligandos tipo fosfina o tiol, que se coordinan eficazmente a la superficie del nanocrystal, es posible obtener bandas de emisión relativamente estrechas y centradas en el borde de absorción correspondiente, es decir, cuya energía se corresponda con el valor del *band-gap* para el tamaño y tipo de semiconductor considerado.

Según la Figura 4.9, en el espectro de emisión de la muestra dopada con Eu³⁺ (Eu-ZS) la intensidad de la banda asociada a estados superficiales (460 nm) es pequeña en relación a la intensidad que presentan el conjunto de líneas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ del ión Eu³⁺, lo cual sugiere una baja densidad de defectos cristalinos en el ZnS. Esto además parece indicar nuevamente que la presencia del ión lantánido no altera de forma significativa la estructura de los cristales de ZnS en el seno de la matriz vítrea. Sin embargo si consideramos el espectro de la muestra que contiene tanto Eu³⁺ como Mn²⁺ el perfil cambia de forma sustancial, registrándose así un incremento considerable en la intensidad de la banda asociada a estados superficiales (466 nm), equiparándose a la intensidad de las líneas de emisión del lantánido y dominando el espectro. Este resultado revela

³¹ C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8706-8715; J. Nanda, S. Sapra, D. D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1018-1024; S. Sapra, J. Nanda, D. D. Sarma, F. Abed El-Al, G. Hodes, *Chem. Commun.*, 2001, **7**, 2188-2189.

que en la muestra co-dopada existe una importante participación de los llamados estados superficiales en los procesos de recombinación responsables de la emisión del semiconductor. A su vez esto está relacionado directamente con la presencia del ión Mn^{2+} como veremos a continuación. Tal y como han observado previamente diversos autores¹³, la incorporación del ión Mn^{2+} (cuyo radio iónico es ligeramente superior que el correspondiente para el ión Zn^{2+} , tan sólo difieren en un 10%) producirá una distorsión en el retículo del ZnS, algo que evidentemente modificará su estructura electrónica. De este modo la introducción de Mn^{2+} en los nanocristales de ZnS ocasionará un aumento en la densidad de defectos reticulares que contribuirán al conjunto de los llamados estados superficiales en la estructura electrónica de los mismos.

Esta exaltación en la emisión debida a estados superficiales junto con el aumento en la eficiencia del proceso de transferencia de energía $ZnS \rightarrow Eu^{3+}$, ambos fenómenos observados en la muestra co-dopada (Eu, Mn-ZS), nos conducen a un replanteamiento sobre el papel que desempeña el ión Mn^{2+} en la interacción entre los cristales de ZnS y los iones Eu^{3+} . Si tomamos la banda de emisión correspondiente a la muestra Eu, Mn-ZS (mostrada en la Figura 4.10) y la ajustamos a una función gaussiana centrada en E_0 y con una anchura de pico medida a media altura (FWHM o *full width at half maximum*) w , obtenemos los siguientes resultados (en unidades de energía, cm^{-1}):

$$E_0 = (21628.5 \pm 7.5) \text{ cm}^{-1}$$

$$w = (5037.4 \pm 11.1) \text{ cm}^{-1}$$

siendo el coeficiente $r^2 > 0.999$, lo cual indica un buen grado de ajuste al modelo gaussiano. Así este ajuste nos proporciona tanto la energía como la anchura correspondiente del conjunto de estados superficiales responsables de la intensa emisión alrededor de 500 nm registrada en la muestra Eu, Mn-ZS, tal y como se representa en la Figura 4.11:

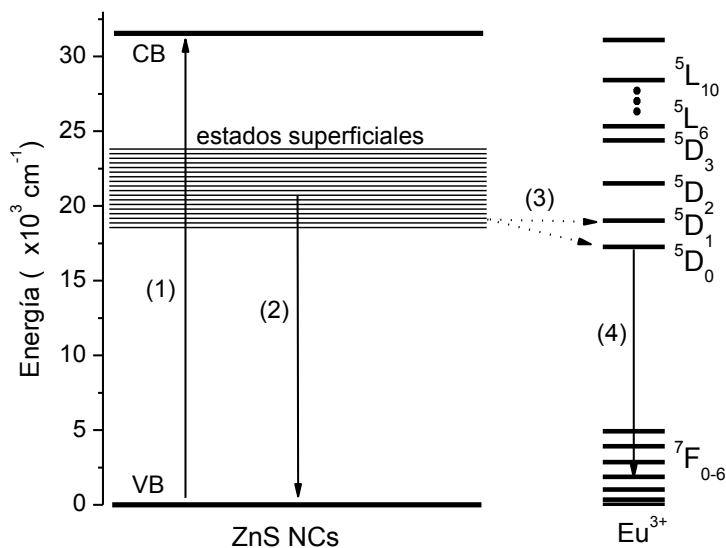
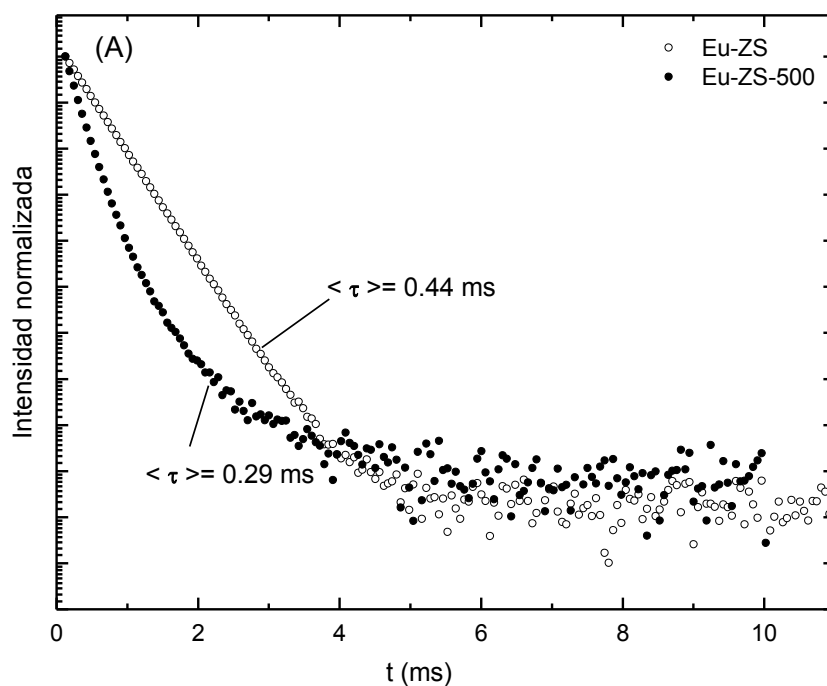


Figura 4.11. Estructura electrónica de los nanocristales de ZnS (donde se incluye el conjunto de estados superficiales cuya posición y anchura han sido determinados a partir de los espectros de emisión) y niveles electrónicos del ión Eu^{3+} ($4f^6$). Los principales procesos que se representan en el mismo son: (1) absorción por parte de los nanocristales de ZnS, (2) emisión en la que participan los estados superficiales, (3) transferencia de energía $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ y (4) emisión radiativa del Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$.

Como puede observarse en la Figura 4.11, el conjunto de estados superficiales representado se encuentra en resonancia con el nivel ${}^5\text{D}_1$ (desde donde tiene lugar una relajación no radiativa hacia el nivel emisor ${}^5\text{D}_0$) y muy próximo al nivel ${}^5\text{D}_0$ del que parte la emisión característica del ión Eu^{3+} . Por tanto y a la vista de de estos resultados, podemos concluir que la función que desempeña el ión Mn^{2+} en este sistema es la de facilitar la interacción entre el ión Eu^{3+} y los nanocristales a través de las distorsiones introducidas en el retículo del ZnS, modificando así su estructura electrónica mediante la introducción de los llamados estados superficiales los cuales intervienen en el proceso de transferencia energética $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (Figura 4.11, (3)).

Para finalizar este estudio de fotoluminiscencia, se obtuvieron los tiempos de vida correspondientes a la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm) partir de las curvas de relajación registradas a temperatura ambiente bajo una longitud de onda de excitación de 280 nm. Dada la existencia de múltiples entornos de coordinación altamente distorsionados para el ión Eu^{3+} (tal y como se deduce a partir de la anchura de las bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ en la Figura 4.9) las curvas de relajación no obedecen a un modelo exponencial sencillo y al igual que ocurría en el caso del CdS, se optó nuevamente por calcular un valor promedio del tiempo de vida empleando la ecuación 3.1 introducida en el capítulo anterior. Así las curvas de relajación para las muestras Eu-ZS y Eu, Mn-ZS se presentan en la Figura 4.12 junto con los valores del tiempo de vida, τ , calculados:



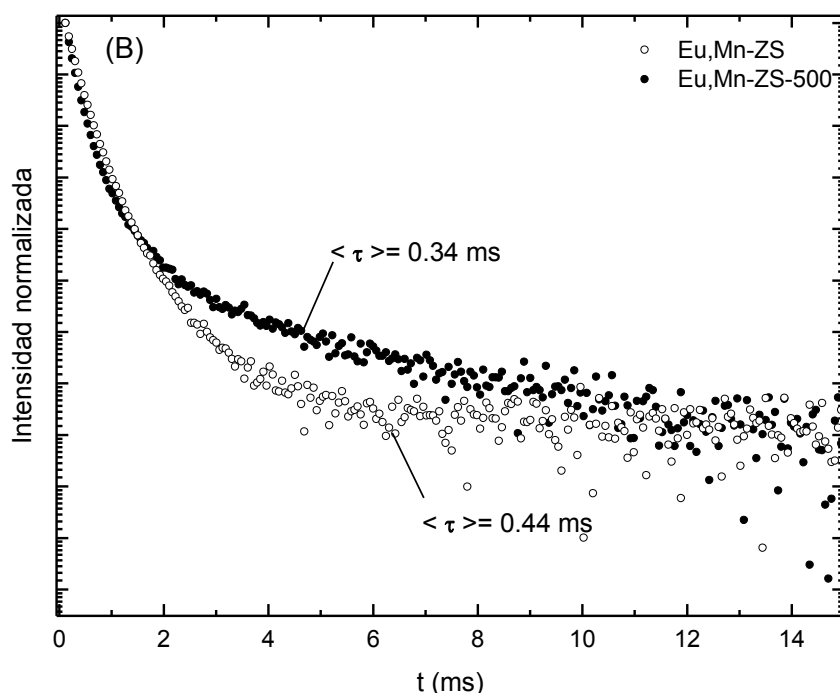


Figura 4.12. Curvas de relajación, para la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del ión Eu^{3+} , correspondientes a las muestras Eu-ZS (A) y Eu, Mn-ZS (B) tanto crudas como tratadas térmicamente. Todas ellas fueron obtenidas a temperatura ambiente empleando una longitud de onda de excitación de 280 nm.

Los tiempos de vida obtenidos tanto para la muestra dopada como para la co-dopada son muy similares entre sí e inferiores a aquellos obtenidos en el capítulo 3 para el sistema CdS-SiO₂, lo cual sugiere una menor eficacia en la dispersión del ión lantánido en el sistema ZnS-SiO₂. Como ya se ha comentado durante la discusión de los espectros de emisión, el empleo de una temperatura de síntesis mayor (500 °C frente a los 350 °C en el caso del CdS) favorecerá todavía más la agregación del ión lantánido en el sistema ZnS-SiO₂ facilitando así procesos de desexcitación multifonónica $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ que se verán reflejados en una disminución del tiempo de vida de dicho ión en las muestras tratadas térmicamente. Además, tal y como se ha comprobado mediante el uso de la

espectroscopia FTIR-ATR, el contenido en grupos -OH disminuye considerablemente durante el tratamiento térmico por lo que tal reducción en los valores del tiempo de vida del Eu^{3+} debe ser causada principalmente por la presencia de agregados del ión lantánido en el material. Por otro lado debemos también tener en cuenta que las distorsiones producidas en el retículo de ZnS, por la introducción del ión Mn^{2+} , se traducen en un aumento del número de defectos cristalinos que pueden actuar como centros de recombinación no radiativos. Esto ocasiona una disminución de la eficiencia cuántica tal y como han sugerido diversos autores¹². A continuación se muestran los resultados del cálculo de la eficiencia cuántica a partir de los tiempos de vida promedio y los espectros de emisión correspondientes para las muestras Eu-ZS y Eu, Mn-ZS tratadas térmicamente. De nuevo estos valores han sido calculados haciendo uso de la metodología descrita en la sección 1.3.3 del capítulo 1.

	τ_{exp} (ms)	A_r (ms^{-1})	A_{nr} (ms^{-1})	η
Eu-ZS-500	0.29	0.23	3.22	0.07
Eu, Mn-ZS-500	0.34	0.20	2.74	0.07

Tabla 4.3. Tiempos de vida promedio para el estado excitado $^5\text{D}_0$ obtenidos a temperatura ambiente y bajo excitación de 280 nm (τ_{exp}), probabilidades de emisión radiativa (A_r) y no radiativa (A_{nr}) y eficiencia cuántica (η) calculados según lo expuesto en el apartado 1.3.3. Dado que para el SiO_2 el índice de refracción $n \sim 1.5$, en los cálculos se tomó un valor de $A_{0 \rightarrow 1}$ de 49.44 s^{-1} .

Según los resultados expuestos en la Tabla 4.3, las muestras dopada y co-dopada presentan valores similares para la eficiencia cuántica, al contrario de lo que esperaríamos si tenemos en cuenta la mayor densidad de defectos cristalinos presente en la muestra co-dopada, es decir la que contiene Mn^{2+} . Esto sugiere que el principal mecanismo de relajación no radiativa, que opera en ambos

materiales, sea la desexcitación multifonónica $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ como consecuencia de la agregación del ión lantánido, el cual predominaría sobre el resto de procesos no radiativos como por ejemplo aquellos en los que intervienen los defectos estructurales del retículo huésped.

A pesar de esta importante tendencia de los iones Eu^{3+} a agregarse formando nanodominios oxídicos en el seno de la matriz de sílice, existirá una fracción de iones los cuales, a pesar de no poder incorporarse en el retículo de ZnS, estarán lo suficientemente próximos a los nanocristales para interactuar con ellos (por ejemplo adsorbidos en la superficie del nanocristal) a través de un proceso de transferencia de energía $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ tal y como se observa en los espectros de excitación. Estos resultados ponen una vez más de manifiesto que no sólo la concentración, sino también la distribución de las especies dopantes, van a ser puntos clave en el diseño de materiales fotónicos.

4.4. Conclusiones

Las conclusiones procedentes del análisis y discusión de los resultados obtenidos en el estudio de los nanocristales de ZnS dopados con Eu^{3+} y codopados con Eu^{3+} y Mn^{2+} son las siguientes:

- (i) Una vez más se empleó la ruta de síntesis *sol-gel* introducida en el capítulo 2, en este caso para preparar nanocristales de ZnS en matrices de SiO_2 . Así la caracterización microestructural empleando HRTEM reveló la cristalización de nanopartículas con un tamaño de 5-6 nm y con una estructura cristalina mezcla de las fases cúbica y hexagonal. La coexistencia de ambas fases cristalinas en este material se atribuye a un efecto de tamaño, teniendo así lugar una disminución

en la temperatura de transición de fase al reducir el tamaño del cristal hasta unos pocos nanómetros.

- (ii) Otro efecto interesante debido a las reducidas dimensiones de los nanocristales semiconductores puede observarse en los espectros de absorción. Así como consecuencia del confinamiento cuántico se registran bordes de absorción para el semiconductor, los cuales aparecen desplazados hacia menores longitudes de onda (mayores energías) con respecto al valor correspondiente para dicho semiconductor pero con dimensiones macroscópicas o *bulk*. Además el empleo del modelo de masas efectivas introducido por Brus permitió calcular el tamaño cristalino a partir del borde de absorción registrado, obteniéndose valores muy próximos a los observados mediante HRTEM.

- (iii) Aunque en principio la presencia de los iones dopantes Eu^{3+} y Mn^{2+} no parece afectar a la formación, tamaño, morfología y estructura cristalina de las nanopartículas de ZnS, tendrá importantes repercusiones en sus propiedades ópticas. Así los espectros de excitación registrados muestran la existencia de un proceso de transferencia de energía $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ que se ve favorecido de forma significativa por la presencia del ión Mn^{2+} . Un estudio detallado de los espectros de emisión sugiere que la introducción del ión Mn^{2+} en el retículo del ZnS produce una distorsión del mismo que se traduce a su vez en un aumento en la densidad de defectos cristalinos. Esto modificará de forma importante la estructura electrónica del semiconductor, apareciendo un conjunto de estados asociados a tales defectos localizados entre las dos bandas del semiconductor en

resonancia con los niveles 5D_1 y 5D_0 del ión Eu^{3+} , permitiendo así una transferencia neta de energía $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

- (iv) El análisis de la anchura y relación de intensidades (r) de las bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ del ión Eu^{3+} junto con los tiempos de vida del estado excitado 5D_0 sugieren una dispersión no homogénea del ión Eu^{3+} en la estructura de estos materiales. Así tal y como se observó mediante HRTEM, existe una fuerte tendencia a la agregación del ión Eu^{3+} formando nanodominios oxídicos que a su vez facilitan procesos de desexcitación multifonónica, deteriorando las propiedades luminiscentes del material. Esto ya fue observado en el sistema CdS-SiO_2 y con el objeto de subsanar este inconveniente intrínseco a la síntesis *sol-gel*, en el siguiente capítulo se adoptará una metodología de síntesis diferente que permita un mayor grado de dispersión del lantánido en el material.

4.5. Sección experimental

4.5.1. Síntesis de Eu-ZS y Eu, Mn-ZS

La síntesis de 1.5 g del material Eu-ZS con una composición nominal en peso de 94% de SiO_2 , 4% de ZnS y 2% de Eu_2O_3 se llevó a cabo según la metodología etiquetada como S1 que fue introducida en el capítulo anterior (ver preparación de Eu-S1, sección 3.5.1). Esta elección se basó en los resultados obtenidos en el capítulo anterior los cuales demuestran que la metodología S1 permite obtener menores tamaños de partícula para el semiconductor y un mayor grado de dispersión del ión dopante. Así se disolvieron 0.17 mmol de nitrato de europio (III) ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Strem) junto con 0.62 mmol de nitrato de cinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Acros) en 25 mL de DMSO ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 99.9%, Panreac), manteniendo la disolución resultante en agitación a temperatura ambiente

durante 30 minutos. Seguidamente esta disolución se incorporó sobre el alcóxido de silicio (0.023 mol de TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 99%, Strem) previamente hidrolizado con 4.5 mL de H_2O en 50 mL de DMSO, obteniéndose una disolución incolora y completamente transparente que se mantuvo en agitación y calentando a una temperatura de 80 °C durante una semana. El gel resultante se secó bajo lámparas infrarrojas dando un xerogel completamente incoloro que se calcinó a 500 °C durante 30 minutos y empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹. De esta forma se obtuvieron monolitos incoloros, completamente transparentes y quebradizos.

En cuanto a la preparación de 1.5 g la muestra co-dopada con Eu^{3+} y Mn^{2+} (Eu, Mn-ZS) con una composición nominal en peso de 94% de SiO_2 , 4% de ZnS, 1% de Eu_2O_3 y 1% de MnO, se procedió de forma idéntica que para la muestra Eu-ZS incorporando al sal de manganeso (II) a la disolución inicial que contiene las sales de europio y cinc. Las siguientes cantidades molares de reactivos empleadas fueron: 0.023 mol de TEOS, 0.62 mmol de nitrato de cinc, 0.09 mmol de nitrato de europio (III) y 0.21 mmol de nitrato de manganeso (II) ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Aldrich). A diferencia de la muestra anterior, los xerogeles calcinados presentaban una ligera coloración parda.

4.5.2. Instrumentación

Todos los análisis, espectros y medidas mencionadas en el presente capítulo se obtuvieron empleando los mismos equipos y condiciones de medida (salvo que se indique lo contrario en el texto) que se detallan en las correspondientes secciones de instrumentación de capítulos anteriores (secciones 2.5.4 y 3.5.2 de los capítulos 2 y 3 respectivamente).

CAPÍTULO 5

**OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES DE CdS
DOPADOS CON Eu^{3+} POR VÍA COLOIDAL. ESTUDIO
ESPECTROSCÓPICO DEL MECANISMO DE
TRANSFERENCIA ENERGÉTICA $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$**

CAPÍTULO 5

5.1. Introducción

5.2. Objetivos

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Caracterización estructural

5.3.2. Caracterización microestructural

5.3.3. Caracterización óptica

5.4. Conclusiones

5.5. Sección experimental

5.5.1. Síntesis de Eu:CdS

5.5.2. Instrumentación

5.1. Introducción

Como se ha visto en capítulos anteriores, la metodología de síntesis *sol-gel* empleada en esta tesis doctoral se perfila como una ruta sencilla y eficaz para la obtención de nanocristales semiconductores (concretamente CdS y ZnS) en una matriz de sílice transparente¹. Sin embargo la introducción de iones lantánidos a nivel dopante, con el objeto de modificar las propiedades ópticas del material, resulta un tanto problemática como consecuencia de la baja solubilidad de estos en el medio. Así en el caso concreto del ión Eu^{3+} empleado como dopante a lo largo de la tesis, no se alcanza una dispersión homogénea del mismo en el seno del material, tendiendo a agregarse, dando lugar así a la formación de dominios oxidicos de unos pocos nanómetros tal y como hemos observado mediante microscopía electrónica. Este fenómeno conduce a concentraciones locales elevadas del ión lantánido favoreciéndose así los procesos de desexcitación multifonónica $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ los cuales, tal y como se ha mostrado en los dos últimos capítulos, son uno de los principales mecanismos de relajación no radiativa responsables de la disminución de la eficiencia cuántica de nuestros materiales. Con el fin de poder subsanar esta limitación intrínseca a la metodología *sol-gel* empleada, se hace necesario buscar una ruta de síntesis alternativa.

Dentro de los distintos métodos de síntesis de nanocristales semiconductores II-VI existentes, destacan aquellos procedentes de la química coloidal cuyos avances más recientes van destinados hacia la síntesis de nanocristales con estrechas distribuciones de tamaño (prácticamente monodispersos), redispersables en una amplia gama de disolventes y fácilmente funcionalizables

¹ E. Cordoncillo, P. Escribano, G. Monrós, M. A. Tena, V. Orera, J. Carda, *J. Solid State Chem.*, 1995, **118**, 1-5; E. Cordoncillo, J. Carda, M. A. Tena, G. Monros, P. Escribano, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1997, **8**, 1043-1047; F. J. Guaita, E. Cordoncillo, H. Beltrán, P. Escribano, J. M. González-Calbet, *Solid State Sci.*, 1999, **1**, 351-364.

con una gran variedad de grupos orgánicos, lo cual supone incrementar todavía más la amplia gama de aplicaciones que estos poseen². Estos métodos, basados en la obtención y estabilización de coloides a través de un control minucioso de las condiciones de preparación (tales como pH, temperatura, concentración, etc.), permiten la obtención de estos materiales ejerciendo un control eficaz sobre el tamaño, forma y superficie de los mismos. Este último factor resulta fundamental pues la presencia de defectos superficiales puede deteriorar las propiedades luminiscentes del material, al actuar estos como centros de recombinación no radiativos³. Así el empleo de diversos ligandos orgánicos (*capping agents*), tales como fosfinas o tioles capaces de adsorberse sobre la superficie del nanocrystal, reduce estos fenómenos de forma significativa, al proteger y estabilizar (pasivar) dichas superficies. Además la elección del ligando o agente *capping* adecuado permite la obtención de nanocristales con formas muy diversas (tales como esferas, discos, fibras o láminas) y permite la solubilización de los mismos tanto en medios polares como apolares⁴.

La precipitación de disoluciones de Cd²⁺ o Zn²⁺ empleando diversos agentes precipitantes (tales como Na₂S, (NH₄)₂S, o H₂S), en presencia de ligandos de tipo tiol (1-tioglicerol, 1-hexanotiol, L-cisteína, etc.), es una ruta eficaz de preparación de CdS y ZnS nanocrystalino (< 5 nm) y con estrechas distribuciones de tamaño⁵. En el caso que nos ocupa, se adoptó la metodología de síntesis diseñada por Sarma *et al.* para preparar nanocristales de CdS dopados con Mn²⁺ en presencia

² C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8706-8715; C. D. Dushkin, S. Saita, K. Yoshie, Y. Yamaguchi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, **88**, 37-78; B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3893-3846.

³ T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3843-3858.

⁴ A. M. Smith, S. Nie, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **43**, 190-200.

⁵ S. Sapra, J. Nanda, D. D. Sarma, F. Abed El-Al, G. Hodes, *Chem. Commun.*, 2001, **7**, 2188-2189; J. Nanda, S. Sapra, D. D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1018-1024.

de 1-tioglicerol⁶. Esta consiste básicamente en la precipitación de disoluciones de acetato de cadmio, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, por adición de una disolución acuosa de sulfuro amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Así se obtienen suspensiones coloidales de nanopartículas de CdS estabilizadas por el ligando 1-tioglicerol que queda adsorbido sobre la superficie de las mismas. Además la reacción se lleva a cabo en dimetilsulfóxido (DMSO), que además de actuar como disolvente, puede a su vez reaccionar con los núcleos de CdS formados para formar un complejo Cd^{2+} -DMSO. Este complejo queda fijado sobre la superficie del nanocrystal contribuyendo al pasivado del mismo, es decir ofreciendo así una estabilización adicional a los nanocrystal formados⁷. En el caso que nos ocupa este método fue adaptado para preparar nanocrystal de CdS dopados con iones Eu^{3+} según el esquema que se muestra a continuación en la Figura 5.1.

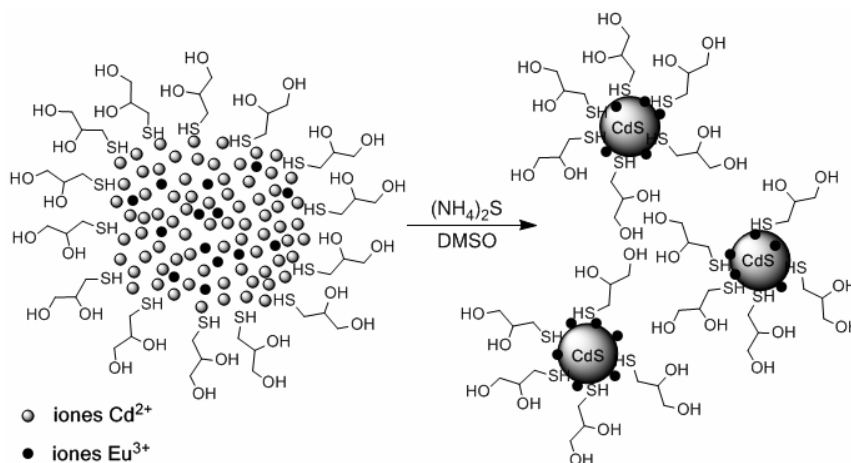


Figura 5.1. Esquema de la síntesis de nanocrystal de CdS dopados con Eu^{3+} adoptada en el presente capítulo.

⁶ A. Nag, S. Sapra, C. Nagami, A. Sharma, N. Pradhan, S. V. Bhat, D. D. Sarma, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3252-3259.

⁷ M. E. Wankhede, S. K. Haram, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1296-1301.

Esta metodología de síntesis, esquematizada en la Figura 5.1, se perfila como una interesante alternativa al método *sol-gel*, descrito en capítulos anteriores, para la preparación de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} . Así al eliminar la matriz de SiO_2 no solamente se pretende mejorar el grado de dispersión de los iones Eu^{3+} (y por consiguiente una mejora en la eficiencia cuántica), sino que también se simplifica de forma considerable el sistema de estudio a la hora de poder ofrecer una descripción mecanística, un tanto más rigurosa, del proceso de transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

5.2. Objetivos

Los objetivos que se pretenden conseguir en este capítulo son los siguientes:

- (i) Preparación de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} empleando una ruta de síntesis coloidal como alternativa a los métodos *sol-gel* empleados anteriormente.
- (ii) Caracterización estructural y microestructural de los mismos empleando XRD, y microscopía electrónica (SEM y HRTEM) junto con otras técnicas de forma paralela (XPS, EDX y SAED). Determinación del tamaño, composición y estructura cristalina de los nanocristales obtenidos. Estudio sobre la distribución del ión dopante (Eu^{3+}) en el material.
- (iii) Estudio de las propiedades ópticas que exhiben los nanocristales empleando espectroscopia de absorción UV-visible y de fotoluminiscencia (emisión, excitación y tiempos de vida). Empleo de la espectroscopia de fotoluminiscencia en un amplio rango de temperaturas (14-300 K) para obtener una descripción más detallada

del mecanismo de transferencia de energía CdS→Eu³⁺ observado en el Capítulo 3.

5.3. Resultados y discusión

Tal y como se describe en la sección 5.5.1, se prepararon nanocristales de CdS dopados con Eu³⁺ según la metodología introducida por Sarma *et al.* Adicionalmente y como referencia se obtuvo una muestra control que no contenía al ión dopante, a partir de una síntesis idéntica a la empleada para la muestra dopada. A continuación se analizan los resultados obtenidos, empleando las diversas técnicas instrumentales, en la caracterización tanto de su estructura/microestructura como de sus propiedades ópticas.

5.3.1. Caracterización estructural

Con el objeto de poder determinar la estructura cristalina que presentan las nanopartículas de CdS obtenidas se recurrió inicialmente a la difracción de rayos X. De esta forma se registraron los correspondientes difractogramas tanto para la muestra dopada con Eu³⁺ como para la muestra control sin dopar, presentando ambas un perfil de difracción idéntico por lo que centraremos nuestra discusión en la muestra dopada. En la Figura 5.2 se muestra el difractograma de rayos X correspondiente a dicha muestra presentando un perfil constituido básicamente por tres picos o bandas, considerablemente anchos, centrados en los valores del ángulo de Bragg (2θ): 26.4°, 44.1° y 51.8°.

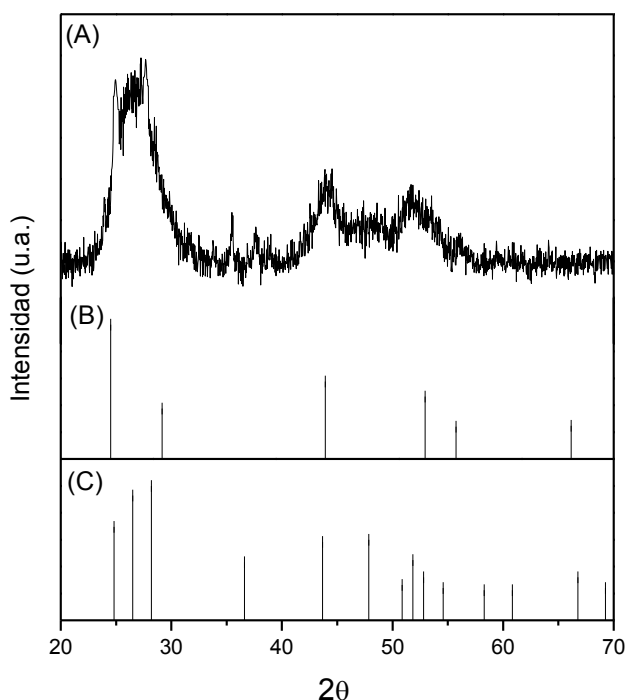


Figura 5.2. (A)Difractograma de rayos X en polvo correspondiente a los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} obtenidos. (B)Patrón de difracción en polvo perteneciente a la fase cúbica (blenda) del CdS (según el archivo JCPDS 80-19) y (C)patrón de difracción de la fase hexagonal (wurtzita) del CdS (según JCPDS 41-1049).

Tal y como puede observarse en la Figura 5.2(A) uno de los aspectos más destacables de los difractogramas obtenidos para nuestras muestras es el ensanchamiento de las líneas de difracción comparado con los difractogramas correspondientes para el CdS *bulk*. Este aumento en la anchura de las líneas de difracción está relacionado con el tamaño cristalino según la ecuación de Scherrer⁸:

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{ec. 5.1})$$

⁸ A. Guinier, en *X-Ray Diffraction*, Freeman, San Francisco, 1994.

donde L es el tamaño del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X empleados en el experimento (en nuestro caso 1.5406 Å correspondiente a la radiación K_{α} del cobre) y B corresponde a la anchura (medida a media altura o FWHM) del pico difracción situado en una posición 2θ del difractograma. Cabe destacar que la anchura de pico observada B_{obs} , presenta contribuciones tanto debidas al tamaño cristalino B , como debidas a factores puramente instrumentales B_i . De esta forma podemos introducir una corrección en el valor de la anchura de pico empleando la ecuación de Warren⁸:

$$B^2 = B_{obs}^2 - B_i^2 \quad (\text{ec. 5.2})$$

Para aplicar esta corrección generalmente se registra de forma simultánea el difractograma de una sustancia patrón con un tamaño de partícula superior a los 200 nm y que presente alguna línea de difracción próxima a la empleada en el cálculo según la ecuación de Scherrer. En nuestro caso, dada la gran anchura de las líneas de difracción correspondientes a los nanocristales de CdS podemos asumir que $B_{obs}^2 \gg B_i^2$ luego $B \approx B_{obs}$.

Empleando la ecuación 5.1 y a partir del pico centrado en 26.4° de la Figura 5.2(A), obtenemos un tamaño medio de 3.7 nm para los cristales de CdS preparados, obteniéndose además idénticos valores para el caso de la muestra de CdS sin dopar.

El CdS puede cristalizar básicamente en dos polimorfos: uno de estructura cúbica, denominado blenda, y otro de estructura hexagonal, conocido como wurtzita, cuyos patrones de difracción se muestran en las Figuras 5.2(B) y (C) respectivamente. Desafortunadamente la anchura de los picos de difracción (dado el reducido tamaño cristalino del CdS) junto con el solapamiento de parte de las líneas de los patrones cúbico y hexagonal, dificulta considerablemente la identificación de la fase cristalina que exhiben nuestros nanocristales. Resulta por tanto necesario recurrir a otras técnicas tales como HRTEM y sobre todo la

difracción de electrones (SAED), como veremos más adelante, para extraer información precisa sobre la estructura cristalina de nuestros materiales.

En lo referente a la posible incorporación del ión Eu^{3+} en el retículo del CdS, de producirse la sustitución del catión Cd^{2+} por el ión Eu^{3+} debería observarse un desplazamiento sistemático de los picos de difracción hacia mayores valores del ángulo 2θ según la ley de Bragg⁸:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ec. 5.3})$$

donde d es la distancia interplanar característica para la familia de planos considerada y n es el orden de difracción. Así si tenemos en cuenta los tamaños de los iones implicados (para un mismo índice de coordinación 6), al reemplazar el ión Cd^{2+} (0.98 Å) por el ión Eu^{3+} (0.95 Å) tendría lugar una contracción de la celda unidad, disminuyendo por tanto el valor de d y desplazándose así los picos de difracción hacia ángulos mayores según la ecuación 5.3. Esto ha sido observado por Strouse *et al.* en su estudio de nanocristales de CdSe dopados con Eu^{3+} obtenidos a través de una ruta de síntesis solvotermal⁹. Según Strouse el ión Eu^{3+} se distribuiría de forma aleatoria entre la superficie y el núcleo de los nanocristales de CdSe desplazando al ión Cd^{2+} en sus posiciones reticulares con coordinación tetraédrica. Este es uno de los pocos ejemplos que existen en la bibliografía donde se afirma la formación de disoluciones sólidas entre iones lantánidos trivalentes y nanocristales semiconductores II-VI, empleando temperaturas de síntesis relativamente bajas. Sin embargo, tal y como se comentó en el capítulo 3, otros autores como Bol¹⁰ discrepan sobre este tema, basándose en las diferencias existentes en cuanto a tamaños, carga y preferencias de coordinación de los cationes implicados en la formación de una disolución sólida sustitucional. En el caso que nos ocupa, este desplazamiento

⁹ O. E. Raola, G. F. Strouse, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1443-1447.

¹⁰ A. Bol, R. van Beek, A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1121-1126.

sistemático de los picos de difracción hacia mayores ángulos no se observa en el difractograma correspondiente a la muestra dopada (Figura 5.2(A)), algo que podría verse dificultado por el ensanchamiento de los picos de difracción o por el bajo porcentaje de lantánido presente en el material. Nuevamente se hace necesario recurrir a otras técnicas de caracterización, tales como las espectroscopias fotoelectrónica de rayos X (XPS) y de fotoluminiscencia, para obtener información sobre la localización del ión lantánido en la estructura del material.

5.3.2. Caracterización microestructural

Los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} fueron estudiados empleando diversas técnicas de microscopía electrónica con el fin de poder ofrecer una descripción adecuada de la microestructura del material. Dado el reducido tamaño de los mismos (deducido a partir de los difractogramas de rayos X), la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se perfila como la herramienta idónea para la caracterización microestructural de nuestros materiales. Los principales resultados del estudio empleando HRTEM se muestran a continuación en la Figura 5.3.

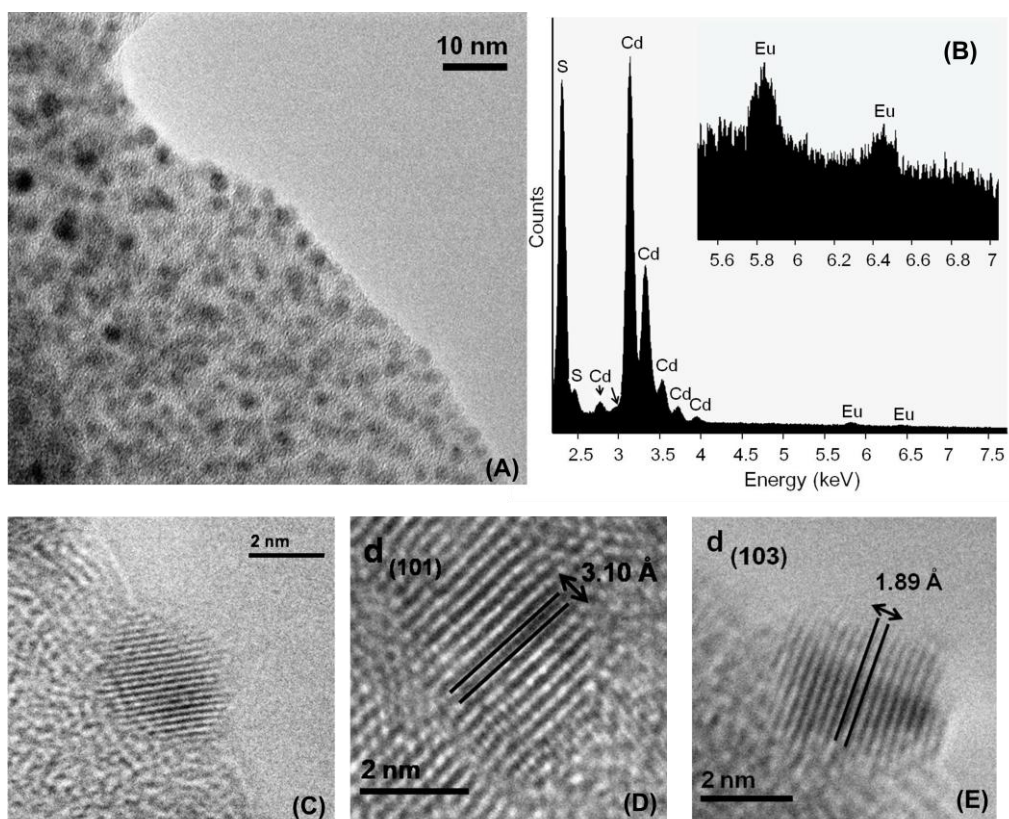


Figura 5.3. (A) Micrografía electrónica de baja magnificación donde puede observarse la formación nanocristales de CdS esféricos. (B) Microanálisis de EDX general que ilustra la composición química de la muestra, haciendo énfasis en la detección del ión Eu^{3+} . (C) Micrografía de alta resolución donde se observa con detalle un nanocrystal de CdS así como los distintos planos atómicos que integran el mismo. (D) y (E) Micrografías de alta resolución que muestran los distintos espaciados interplanares medidos, correspondientes a los planos (101) y (103) de la fase wurtzita (hexagonal) del CdS respectivamente.

La Figura 5.3(A) corresponde a una micrografía de transmisión de baja magnificación donde, a pesar de la agregación en la rejilla que contiene la muestra, pueden observarse nanopartículas cristalinas prácticamente esféricas y relativamente monodispersas con un tamaño medio de 3.5 ± 0.5 nm. La

composición química de las mismas, determinada mediante microanálisis de EDX como se muestra en la Figura 5.3(B), confirma un contenido en Cd y S en proporción prácticamente estequiométrica, es decir 1:1 como cabría esperar para el CdS. Cabe también destacar que el tamaño medio para los nanocristales obtenido a través de las micrografías electrónicas coincide con el valor calculado a partir de los difractogramas de rayos X, empleando la ecuación de Scherrer (3.7 nm).

A partir de las micrografías de alta resolución (Figuras 5.3(C), (D) y (E)), en las que se observan claramente los distintos planos atómicos que integran los nanocristales de CdS, pueden medirse directamente los espaciados interplanares d . En las diversas micrografías estudiadas se encontraron básicamente dos valores de d que se repiten de forma sistemática: 3.1 y 1.9 Å, los cuales corresponderían respectivamente a las familias de planos (101) y (103) del polimorfo wurtzita del CdS (JCPDS 41-1049). Esto se corrobora además mediante el empleo de la difracción de electrones sobre el área seleccionada (SAED) obteniendo un patrón de difracción formado por ocho anillos (tal y como se muestra en la Figura 5.4), los cuales se corresponden con las reflexiones por parte de cada uno de los siguientes planos cristalinos: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (203) de la fase wurtzita. De esta forma la aplicación conjunta HRTEM-SAED permitió determinar, de forma unívoca, que las nanopartículas de CdS preparadas presentaban estructura hexagonal, propia del polimorfo wurtzita, superando así las limitaciones encontradas al emplear difracción de rayos X (apartado 5.3.1).

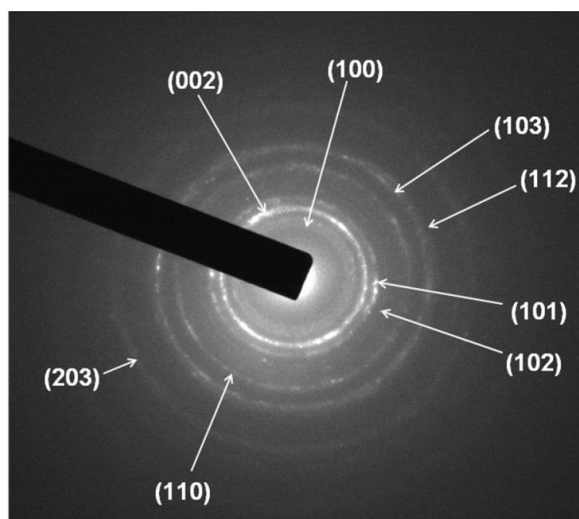


Figura 5.4. Patrón de difracción de electrones correspondiente a los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} preparados en el capítulo. Cada uno de los anillos del patrón se corresponde con un plano cristalográfico perteneciente al polimorfo hexagonal del CdS (JCPDS 41-1049).

La composición química de los nanocristales dopados se determinó mediante microanálisis de EDX (mostrado en la Figura 5.3(B)). Los resultados se recogen en la Tabla 5.1, junto con los valores teóricos de los porcentajes atómicos y en peso:

	% atómico teórico	% en peso teórico	% atómico experimental	% en peso experimental
Cd	48.61	73.42	47.27	74.71
S	48.61	20.90	51.80	23.31
Eu	2.78	5.68	0.93	1.98

Tabla 5.1. Composición química obtenida a partir del microanálisis de EDX para los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} .

Según estos resultados solamente un tercio de la cantidad de Eu^{3+} introducida inicialmente es retenida por los nanocristales de CdS, pasando así de una relación molar Cd:Eu de 1:0.06 inicial a 1:0.02 tras la síntesis, a pesar de esto los iones Eu^{3+} son claramente detectados como puede observarse en la Figura 5.3(B).

Sin embargo, tal y como se ha comentado en anteriores capítulos, las propiedades ópticas finales que presentan este tipo de materiales no dependen únicamente de la cantidad de iones Eu^{3+} que contienen sino también de la distribución de estos en la microestructura del material. Es por este motivo que resulte esencial conocer la distribución espacial del ión lantánido para poder justificar la respuesta óptica final exhibida. Si tenemos en cuenta los resultados de HRTEM para los materiales obtenidos mediante la metodología de síntesis *sol-gel* (Capítulos 3 y 4), tenía lugar la segregación del ión lantánido (formando nanodominios de Eu_2O_3) en la matriz de SiO_2 , que implicaba un deterioro de las propiedades ópticas finales. En el caso que nos ocupa, donde los nanocristales de CdS dopados han sido obtenidos directamente por precipitación, el correspondiente análisis detallado mediante HRTEM no reveló la presencia de estos agregados en la microestructura del material, lo cual sugiere una mejora importante en el grado de dispersión del ión lantánido. Con el fin de poder confirmar esta suposición se recurrió a la modalidad de microscopía electrónica de barrido (SEM), que combinada con la espectrometría por dispersión de energías de rayos X (EDX), permitió realizar un análisis bidimensional de la distribución espacial de los distintos elementos presentes en el material o *mapping* tal y como el que se muestra en la Figura 5.5. De acuerdo con la Figura 5.5(D), haciendo uso de la metodología de síntesis empleada en el presente capítulo (y a diferencia de lo que ocurría con la metodología *sol-gel*) se obtiene una distribución aparentemente homogénea de los iones Eu^{3+} en el seno del nanomaterial, algo que lógicamente tendrá importantes (y positivas) repercusiones en las propiedades luminiscentes exhibidas por el mismo. Cabe destacar que, con el objeto de contrastar resultados procedentes de ambas

modalidades de microscopía electrónica, el *mapping* elemental también se realizó empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM), llegando en este caso a idénticas conclusiones sobre la distribución espacial del lantánido.

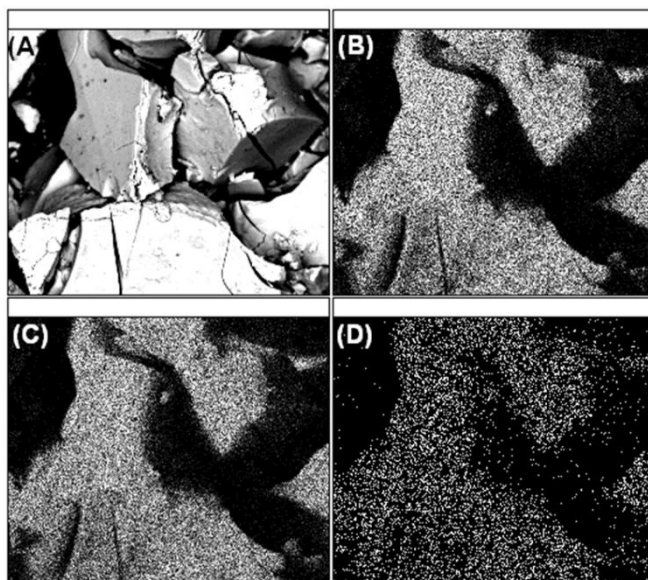


Figura 5.5. (A)Micrografía electrónica de barrido de los nanocristales de CdS dopados. (B), (C) y (D)Distribución espacial o *mapping* de los elementos azufre, cadmio y europio respectivamente.

Con el fin de profundizar más si cabe en la distribución del ión Eu^{3+} se recurrió a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), una técnica superficial ampliamente utilizada en el estudio de películas o *films* y más recientemente en el análisis composicional de nanopartículas¹¹. Su fundamento reside en la medida de la cantidad y energía de los electrones emitidos por una

¹¹ D. R. Baer, M. H. Engelhard. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, 2009, **178-179**, 415-432; D. R. Baer, J. E. Amonette, M. H. Engelhard, D. J. Gaspar, A. S. Karakoti, S. Kuchibhatla, P. Nachimuthu, J. T. Nurmi, Y. Qiang, V. Sarathy, S. Seal, A. Sharma, P. G. Tratnyek, C. M. Wang, *Surf. Interface Anal.*, 2008, **40**, 529-537.

muestra sobre la que se irradian rayos X, según el efecto fotoeléctrico. Así un fotón de rayos X puede ser absorbido por un átomo del material estudiado, transfiriendo su energía a un electrón y expulsándolo, formándose así una vacante electrónica. Esta emisión de electrones va acompañada de otros dos procesos que compiten entre sí: (i) la emisión o fluorescencia de rayos X (cuando un electrón procedente de un nivel más externo pasa a ocupar la vacante formada liberando el exceso de energía en forma de un nuevo fotón de rayos X) y (ii) la emisión de electrones secundarios o Auger (transfiriendo el exceso energético a un segundo electrón expulsándolo también)¹².

Empleando la ecuación 5.4, a partir de la diferencia entre la energía del fotón de rayos X incidente ($h\nu$) y la energía cinética del electrón expulsado (E_k), se obtiene la llamada energía de enlace (*binding energy*, E_b) que aporta información valiosa sobre la naturaleza química del material (básicamente: tipo de átomos presentes, estado de oxidación de los mismos y covalencia/ionicidad de los enlaces entre dichos átomos).

$$E_b = h\nu - E_k \quad (\text{ec. 5.4})$$

A continuación se muestra en la Figura 5.6(A) el espectro de XPS obtenido para los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} preparados. Este está formado por un conjunto de bandas estrechas que se corresponden con cada tipo de electrón emitido y que por tanto se etiquetan según los niveles electrónicos de los que emanan dichos electrones. Una ampliación de la zona marcada con una flecha permite observar el conjunto de bandas característico del elemento europio (ver Figura 5.6(B)). Además aparecen una serie de líneas solapadas con las anteriores correspondientes a la emisión de electrones Auger por parte de la muestra.

¹² J. F. Watts, J. Wolstenholme, en *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, Chichester, 2003.

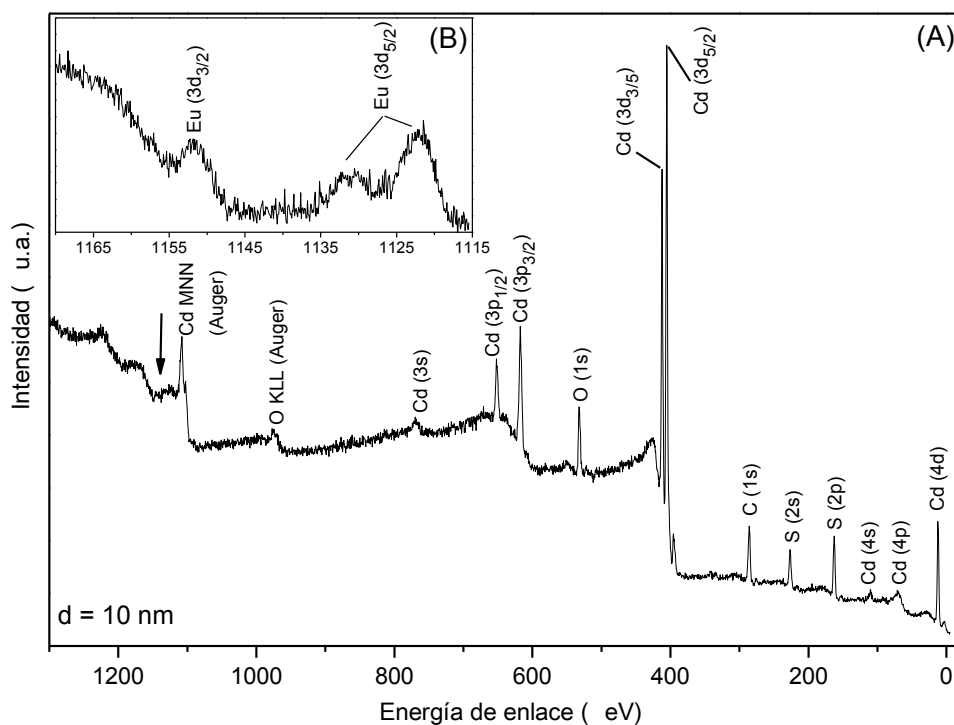


Figura 5.6. (A) Espectro de XPS para los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} obtenido a una profundidad de 10 nm. (B) Ampliación de la zona del espectro donde se observan las líneas características del elemento europeo.

Una de las aplicaciones fundamentales esta técnica es el estudio de las superficies de materiales. Este permite detectar los elementos presentes en la superficie, cuantificarlos (imprecisión < 10%) y, en determinados casos, obtener sus estados de oxidación y entornos de coordinación. Además la técnica permite obtener perfiles composicionales, que muestran la variación del contenido en un determinado elemento con la profundidad. Para ello la muestra se bombardea con iones Ar^+ (*sputtering*), retirando progresivamente capas de material y permitiendo analizar la composición química a distintas profundidades. Siguiendo este procedimiento se realizó un perfil composicional, mostrado en la Figura 5.7, desde la superficie hasta una profundidad total de 10 nm, analizando

así las distintas capas de material. Concretamente el espectro mostrado en la Figura 5.6 fue obtenido tras penetrar una distancia de 10 nm en la muestra.

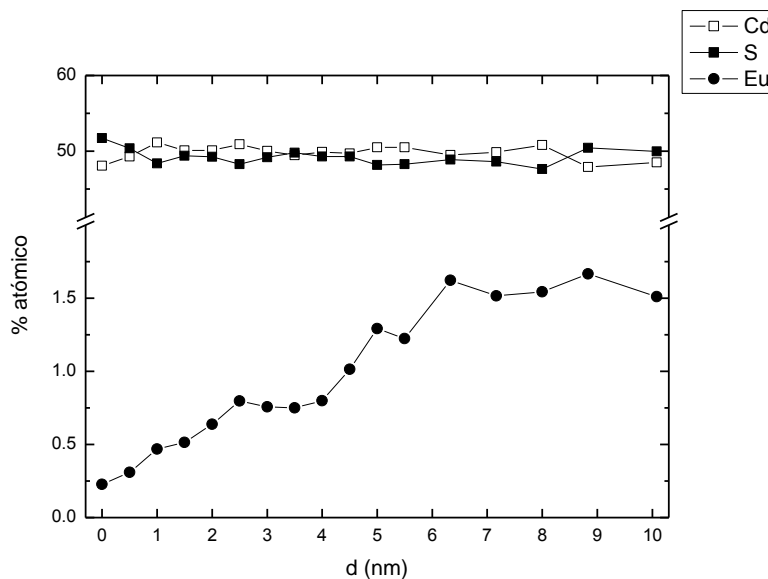


Figura 5.7. Perfil composicional para los nanocristales de CdS dopados con Eu³⁺ obtenido mediante la técnica de XPS.

Este perfil composicional sugiere que el ión Eu³⁺, aunque también presente en la capa superficial del material, presenta una tendencia a localizarse en el interior del mismo, quedando ocluido en el seno del nanomaterial. Con estos resultados en mente y teniendo en cuenta el modelo establecido por Sun *et al.*¹³ para iones lantánidos trivalentes dopando a nanocristales semiconductores II-VI, podemos suponer la existencia de tres posiciones diferentes para el ión Eu³⁺ tal y como se muestra en la Figura 5.8.

¹³ L. Sun, C. Yan, C. Liu, C. Liao, D. Li, J. Yu, *J. Alloys Compd.*, 1998, **275**, 234-237.

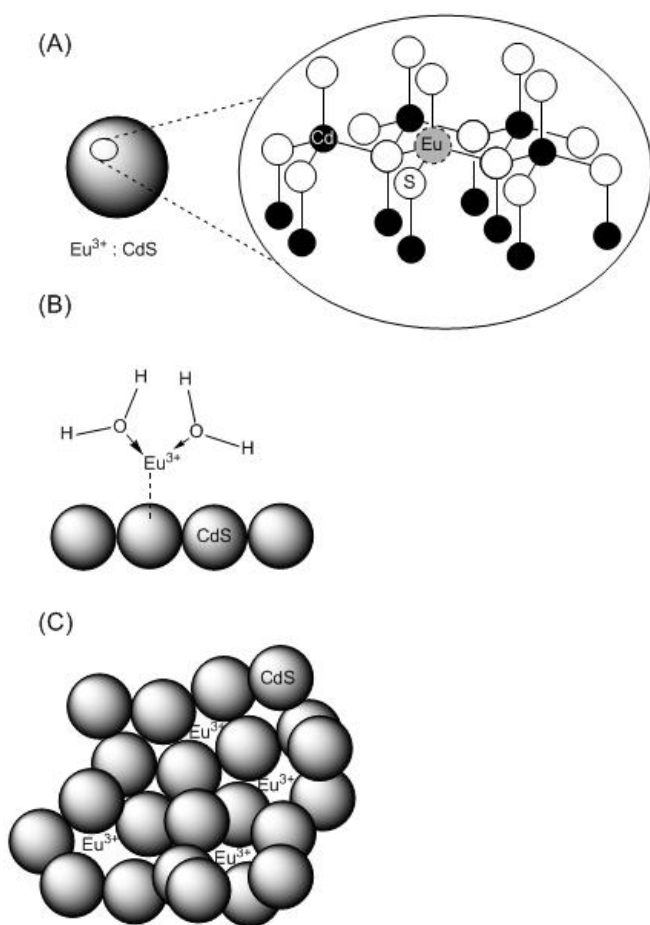


Figura 5.8. Posibles posiciones para los iones Eu^{3+} dopando a nanocristales de CdS: (A)reemplazando a los iones Cd^{2+} en el retículo de CdS formando disolución sólida, (B)física o químicamente adsorbidos en la superficie del material, susceptibles de ser coordinados por moléculas de agua y (C)ocluido en el nanomaterial encontrándose completamente rodeado de cristales de CdS.

Según esto el ión lantánido podría encontrarse reemplazando al Cd^{2+} en el retículo del CdS formando una disolución sólida sustitucional, según indica Figura 5.8(A). Tal y como hemos comentado en varias ocasiones existe cierta controversia sobre la posibilidad de que el ión Eu^{3+} pueda ser ocupe posiciones del retículo del CdS atendiendo a las discrepancias en cuanto a tamaños, carga y

preferencias de coordinación entre los iones involucrados¹⁰. Otra posibilidad se ilustra en la Figura 5.8(B) según la cual parte de los iones Eu^{3+} quedarían adsorbidos física o químicamente en la superficie de los nanocristales de CdS. En este caso los iones Eu^{3+} serán más susceptibles de ser coordinados por las moléculas de agua procedentes de la humedad ambiental, algo que como hemos comentado en ocasiones anteriores se traduciría en una disminución de la eficiencia cuántica, pues los osciladores O-H pueden intervenir en la relajación del ión lantánido a través de mecanismos de desexcitación no radiativos. Finalmente existiría una tercera posibilidad en la localización del Eu^{3+} que se muestra en la Figura 5.8(C), según esta el ión Eu^{3+} se encontraría completamente rodeado de nanocristales de CdS en la microestructura del material. Dentro de la siguiente sección, la espectroscopia de fotoluminiscencia aportará información, que complementa estos resultados procedentes de la caracterización microestructural, con el fin de obtener una descripción adecuada sobre la distribución espacial del lantánido, que a su vez pueda justificar sus propiedades luminiscentes.

5.3.3. Caracterización óptica

Espectroscopia de absorción UV-visible. El espectro de absorción UV-visible, mostrado en la Figura 5.9, se obtuvo redispersando los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} sintetizados en DMSO. De esta forma se obtuvo una dispersión de nanopartículas completamente transparente que pudo medirse por transmisión en el espectrofotómetro UV-visible. Tal y como se muestra en la Figura 5.9, la curva de absorción consta de los siguientes elementos: (i) una débil y prolongada absorción a por encima de 450 nm debida a la dispersión de las partículas en la suspensión, (ii) un borde de absorción centrado en 436 nm (2.85 eV) y (iii) una banda o pico excitónico situado en 416 nm (2.98 eV). La ausencia de bandas de absorción asociadas a las transiciones prohibidas 4f-4f del ión

lantánido es debida posiblemente a la baja concentración de Eu^{3+} presente en la muestra. Los componentes de la curva de absorción se obtuvieron a partir del tratamiento matemático de la misma, concretamente la curva se descompuso en suma de dos funciones gaussianas ($r^2 > 0.99$) lo cual reveló la posición del pico excitónico (416 nm, 2.98 eV) correspondiente al primer estado excitónico etiquetado como $1S_{3/2}(h)-1S(e)$, tal y como se vió en el apartado 1.2.1 (Capítulo 1).

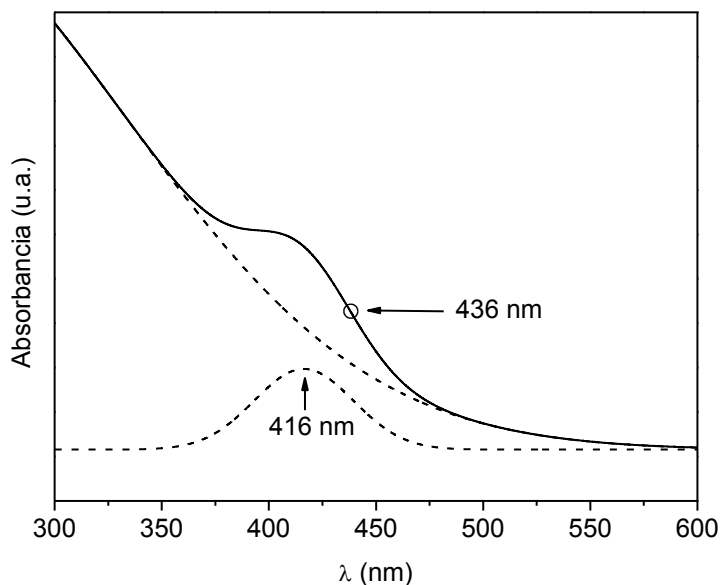


Figura 5.9. Espectro de absorción UV-visible registrado para los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} sintetizados en el capítulo. Se ilustra la deconvolución de la curva de absorción en dos funciones gaussianas que permite identificar el pico excitónico (416 nm) correspondiente al primer estado excitado del CdS $1S_{3/2}(h)-1S(e)$, así como se indica también el borde de absorción (436 nm) desplazado con respecto al valor del *bulk*.

El desplazamiento hacia menores longitudes de onda (mayores energías) en la posición del borde de absorción (436 nm, 2.85 eV) obtenido con respecto al valor correspondiente para el CdS *bulk* (520 nm, 2.38 eV) pone una vez más de manifiesto los efectos de confinamiento cuántico debidos al reducido tamaño

cristalino. En el caso que nos ocupa, si comparamos el valor del radio excitónico de Bohr para el CdS, $a_B = 2.8$ nm, con el tamaño de los nanocristales obtenido por TEM y XRD (3.5 y 3.7 nm respectivamente, es decir si suponemos un cristal esférico su radio r sería 1.75 y 1.85 nm respectivamente) tenemos que $r < a_B$, lo cual implica un intenso confinamiento del excitón en el cristal de CdS. Este intenso confinamiento explicaría el gran desplazamiento observado en el valor del borde de absorción que presentan los nanocristales (84 nm de diferencia con respecto al borde de absorción del CdS *bulk*).

Como vimos en el capítulo anterior, la aplicación del modelo de masas efectivas desarrollado por Brus permite estimar el tamaño del cristal semiconductor a partir del espectro de absorción registrado. Concretamente en el caso que nos ocupa podemos emplear la curva de calibrado que se muestra en la Figura 5.10, elaborada a partir de los cálculos de Lippens y Lannoo, que relaciona la energía del primer estado excitónico ($1S_{3/2}(h)-1S(e)$) con el tamaño del cristal de CdS¹⁴. En la elaboración de esta curva de calibrado se consideraron cristales de CdS esféricos con estructura cúbica, dispersos en agua y tomando los siguientes valores para las masas efectivas del electrón y el hueco: $m_e^* = 0.19m_0$ y $m_h^* = 0.80m_0$ ¹⁵ respectivamente. Cabe destacar que en nuestro caso, la aplicación de esta curva de calibrado sólo ofrece una estimación del tamaño del cristal, pues existen discrepancias existentes en cuanto al medio (DMSO en nuestro caso) y estructura cristalina de los nanocristales (hexagonales en nuestro caso).

A pesar de ello, empleando dicha curva y a partir de la posición del pico excitónico (416 nm, 2.98 eV) obtenemos un tamaño de 39 Å (3.9 nm) para nuestros nanocristales de CdS dopados con Eu³⁺. Este valor es muy próximo a los correspondientes obtenidos mediante TEM (3.5 ± 0.5 nm) y XRD (3.7 nm), lo cual destaca una vez más la capacidad de un modelo relativamente sencillo como

¹⁴ P. E. Lippens, M. Lannoo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, **39**, 10935-10942.

¹⁵ m_0 (masa del electrón libre) = 9.109382 10⁻³¹ kg

el de masas efectivas o de Brus, para predecir tamaños cristalinos a partir de únicamente medidas ópticas, tales como los espectros de absorción.

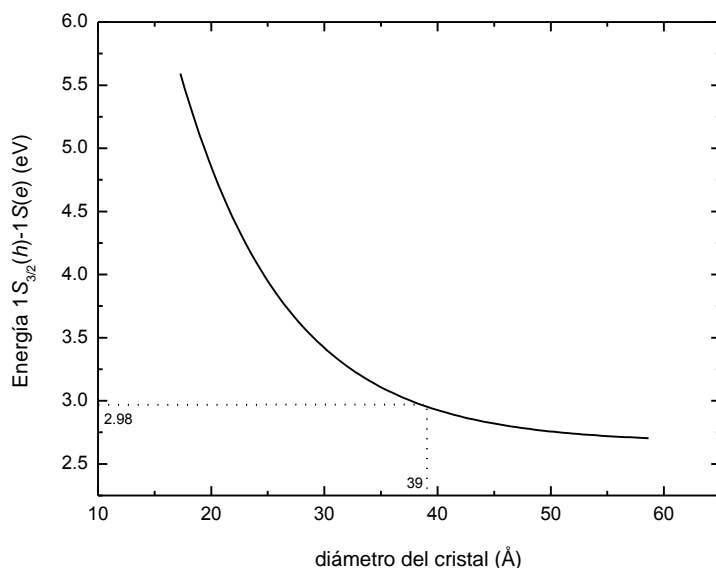


Figura 5.10. Reproducción de la curva de calibrado elaborada por Lippens y Lannoo (referencia 14) que relaciona la energía del estado excitónico $1S_{3/2}(h)-1S(e)$ del CdS con el tamaño. También se indica el empleo de la curva para estimar el tamaño cristalino de nuestra muestra a partir de la posición pico excitónico.

Espectroscopia de fotoluminiscencia. El estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} sintetizados en el capítulo se inicia con los espectros de emisión obtenidos a temperatura ambiente. Así en la Figura 5.11 se presentan los espectros de emisión obtenidos bajo diferentes longitudes de onda de excitación: 280, 307 y 345 nm. Estos constan básicamente de una banda ancha que domina el espectro, situada en la región del naranja-rojo, alrededor de 650 nm. Además esta banda se solapa con las líneas de emisión características del ión Eu^{3+} centradas en: 579, 593, 615, 656 y 701 nm correspondientes a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, siendo $J = 0, 1, 2, 3$ y 4 respectivamente. Además una ampliación del intervalo de longitudes de onda 350-500 nm, revela la presencia de una banda centrada en 440 nm cuya posición

coincide con el borde de absorción registrado (436 nm). Esta banda (que ha sido previamente observada por otros autores en nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} ¹⁶ y sin dopar¹⁷) se corresponde con el proceso de recombinación radiativa hueco-electrón que tiene lugar en los nanocristales de CdS. Además su posición aparece considerablemente desplazada (hacia mayores energías o menores longitudes de onda) con respecto a la emisión del CdS *bulk* (500-700 nm) como consecuencia del intenso confinamiento en nuestros nanocristales.

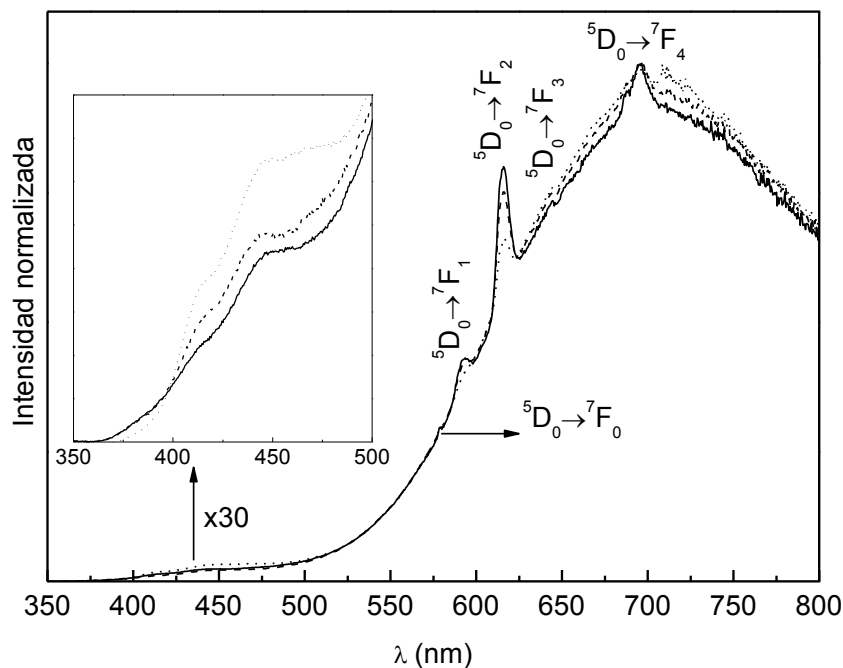


Figura 5.11. Espectros de emisión, obtenidos a temperatura ambiente, para los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} obtenidos con distintas longitudes de onda de excitación: 280 nm (—), 307 nm (···) y 345 nm (---). La ampliación muestra la banda de emisión asociada a la recombinación hueco-electrón directamente desde la CB hacia la VB.

¹⁶ P. S. Chowdhury, A. Patra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1329-1334; S. Sadhu, P. S. Chowdhury, A. Patra, *J. Lumin.*, 2007, **126**, 387-392.

¹⁷ S. Sadhu, P. S. Chowdhury, A. Patra, *J. Lumin.*, 2008, **128**, 1235-1240.

Este proceso de recombinación hueco-electrón implica un salto electrónico por parte de un electrón situado en la CB hacia la VB donde interacciona con su correspondiente hueco, y es por esta razón por la que la energía emitida (posición de la banda de emisión) coincide con la del *band-gap* (borde de absorción). En cambio en presencia de los llamados estados superficiales, que se localizan en una posición intermedia entre la CB y la VB, es de esperar que los procesos de relajación en los que participen dichos estados den lugar a bandas de emisión desplazadas hacia mayores longitudes de onda pues las energías involucradas en el proceso de recombinación son menores¹⁸. Así pues la banda dominante del espectro, centrada alrededor de 650 nm, se atribuye a procesos de recombinación en los que intervienen estados superficiales, los cuales a la vista de estos resultados (y al igual que ocurría en los sistemas de nanocristales de ZnS estudiados en el capítulo anterior) parecen jugar un papel fundamental en las propiedades ópticas de los nanocristales de CdS sintetizados en este capítulo.

En el capítulo 3 el correspondiente estudio espectroscópico reveló la existencia de procesos de transferencia de energía entre los nanocristales de CdS y los iones Eu^{3+} . Según Bol *et al.* para que esta transferencia tenga lugar es necesario que el ión lantánido sea incorporado al retículo del CdS, reemplazando al catión Cd^{2+} en sus posiciones cristalográficas. En este caso, la interacción $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ se evidencia directamente a partir del espectro de excitación del ión Eu^{3+} . Así la observación de la banda de absorción del CdS en el espectro de excitación, registrado fijando la emisión del ión Eu^{3+} (comúnmente se toma la emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), constituye según Bol un test crucial para la incorporación del ión Eu^{3+} en los nanocristales de CdS¹⁰. Sin embargo, tal y como apuntan diversos

¹⁸ N. Chestnoy, D. Harris, R. Hull, L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3393-3399; L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5469-5655; T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 7665-7673.

autores¹⁹, este razonamiento de Bol debe ser tomado con precaución pues a pesar que el ión lantánido sea incorporado al cristal semiconductor, si la diferencia de energía existente entre los niveles electrónicos de ambos es grande, la probabilidad de una transferencia de energía será muy baja, tal y como ocurre en el caso del ZnS dopado con Eu^{3+} (ver capítulo 4). Además, en vista de los resultados expuestos en los capítulos 3 y 4 de esta tesis, parece ser que el proceso de transferencia energética $\text{NCs} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ puede tener lugar sin que los iones Eu^{3+} estén ocupando posiciones reticulares en el cristal semiconductor, simplemente ambos deben encontrarse lo suficientemente próximos en el espacio. Así los nanocristales pueden transferir energía a iones Eu^{3+} que se encuentren en las proximidades de los mismos, por ejemplo física o químicamente adsorbidos en la superficie del nanocristal.

Con el objeto de poder profundizar en este aspecto se registró el espectro de excitación correspondiente a los nanocristales dopados con Eu^{3+} preparados en este capítulo. El espectro de excitación que se muestra en la Figura 5.12(A) se obtuvo a temperatura ambiente, fijando la longitud de onda de emisión en 615 nm, correspondiente al máximo en el espectro de emisión del ión Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Además y a modo de referencia se incluye también el espectro de excitación del Eu_2O_3 puro (Figura 5.12(B)) registrado en idénticas condiciones. En este último pueden observarse el conjunto de líneas resultantes de las transiciones entre los niveles ${}^7\text{F}_{0,1}$ del multiplete base del ión Eu^{3+} y los diferentes estados excitados: 364 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$), 380 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$), 396 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 416 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$), 468 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$), 527 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$) y 535 nm (${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$). Si observamos ahora el espectro de excitación correspondiente a los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} , el perfil es bien distinto lo cual sugiere que el mecanismo de excitación de los iones Eu^{3+} cambia en presencia del CdS.

¹⁹ C. Xueyuan, L. Wenkin, L. Yongsheng, L. Guokui, *J. Rare Earths*, 2007, **25**, 515-525.

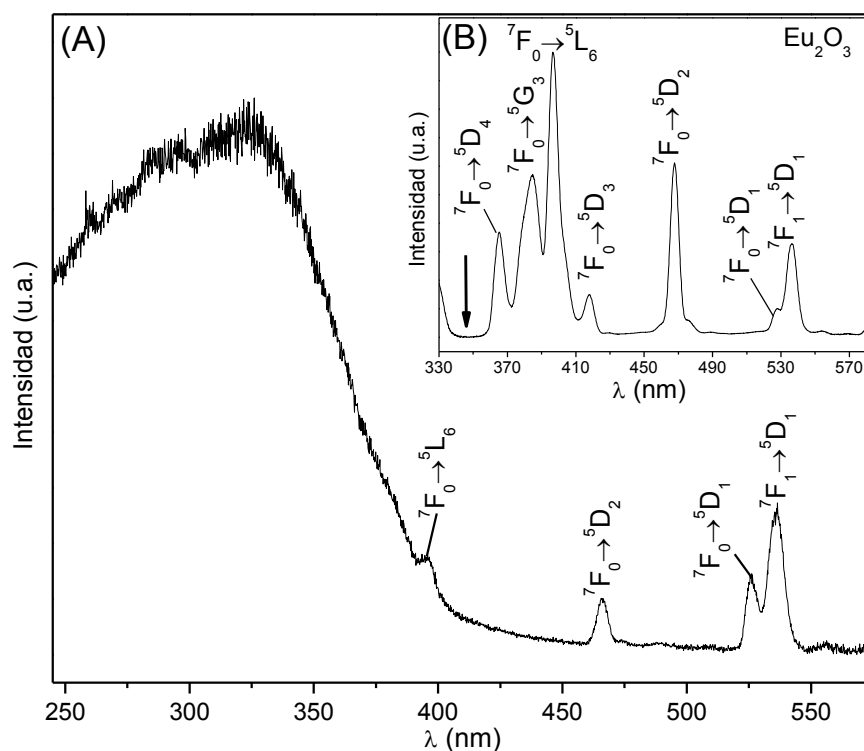


Figura 5.12. Espectros de excitación, obtenidos a temperatura ambiente, correspondientes a: (A)nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} y (B) Eu_2O_3 puro. Ambos fueron obtenidos fijando la emisión en 615 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ del ión Eu^{3+}).

El espectro de excitación correspondiente a los cristales de CdS dopados con Eu^{3+} (Figura 5.12(A)), está dominado por una banda ancha centrada en 345 nm que se solapa con el perfil de líneas de excitación características del ión lantánido. Al igual que se vió en el capítulo 3, aquellas líneas cuya posición se encuentra en el rango de absorción de los nanocristales de CdS (<436 nm) experimentan una disminución drástica en su intensidad (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) o incluso desaparecen (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$). La banda ancha que domina el espectro y que aparece alrededor de 345 nm, puede atribuirse a la excitación de los nanocristales de CdS, y dado que el espectro se obtuvo fijando la emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ del ión lantánido (615 nm), esto indicaría de forma únivoca la existencia de un proceso de

transferencia de energía CdS→Eu³⁺, según los razonamientos de Bol *et al.* Sin embargo teniendo en cuenta los espectros de emisión presentados en la Figura 5.11, se observa que en 615 nm emiten tanto los cristales de CdS como los iones Eu³⁺, existiendo un solapamiento entre la banda ancha debida a estados superficiales del CdS (alrededor de 650 nm) y la emisión ⁵D₀→⁷F₂ del lantánido. Por lo tanto, el espectro de excitación mostrado en la Figura 5.12(A) no es selectivo para el ión Eu³⁺, pues los nanocristales de CdS también pueden emitir a esa longitud de onda a través de la relajación via estados superficiales. Esto hace que sean necesarios argumentos adicionales que confirmen la existencia de un proceso de transferencia energética CdS→Eu³⁺.

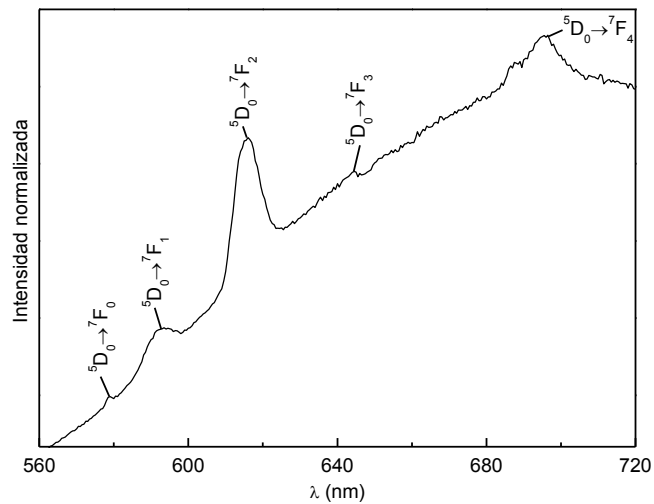


Figura 5.13. Detalle de las bandas de emisión ⁵D₀→⁷F₀₋₄ del Eu³⁺ correspondientes al espectro de emisión obtenido bajo excitación de 345 nm a temperatura ambiente.

Volviendo de nuevo a los espectros de emisión recopilados en la Figura 5.11, centrándonos en el espectro obtenido bajo una longitud de onda de excitación de 345 nm (el cual se muestra con mayor detalle en la Figura 5.13), la presencia de las bandas de emisión ⁵D₀→⁷F₀₋₄ del Eu³⁺ en el mismo estaría de acuerdo con un fenómeno de transferencia CdS→Eu³⁺. La razón reside en el hecho de que el ión

Eu^{3+} , tal y como puede observarse en el espectro de excitación del Eu_2O_3 puro (Figura 5.12(B)), no experimenta excitación en el intervalo 340-355 nm (señalado con una flecha en la Figura 5.12(B)), y por lo tanto su excitación debe tener lugar a través de los nanocristales de CdS.

Con el fin de profundizar en el mecanismo del proceso de transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, observado a partir de los espectros de emisión y excitación obtenidos a temperatura ambiente, se registraron espectros de emisión en un amplio intervalo de temperaturas: 14-300 K. Estos espectros, que se recopilan en la Figura 5.14, fueron todos obtenidos empleando una longitud de onda de excitación de 280 nm, que como se observó en el correspondiente espectro a temperatura ambiente (Figura 5.11) permite la excitación tanto de los nanocristales de CdS como de los iones Eu^{3+} .

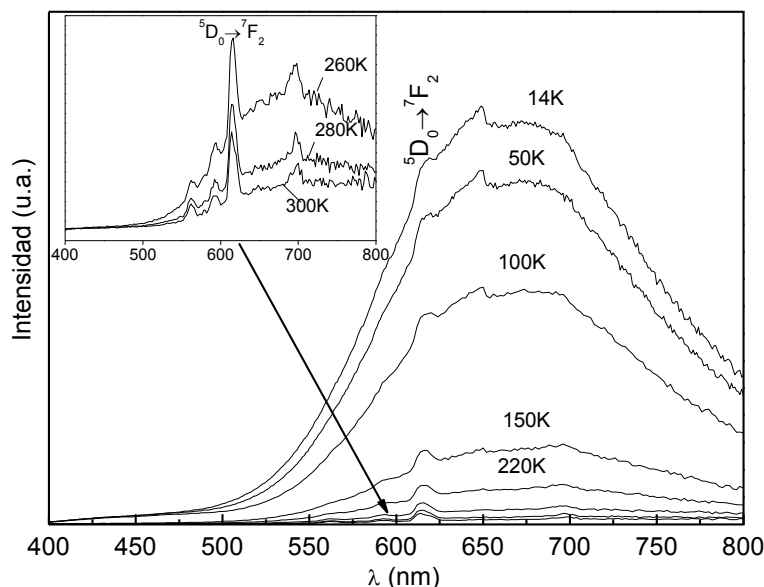


Figura 5.14. Espectros de emisión, registrados en el intervalo de temperaturas de 14-300 K., para los nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} obtenidos con una longitud de onda de excitación de 280 nm. La ampliación muestra las líneas de emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ del Eu^{3+} en los espectros obtenidos a 260, 280 y 300 K.

Del análisis de los espectros de emisión presentados en la Figura 5.14 se desprende que en el intervalo de temperaturas 14-200 K los espectros están dominados por la emisión de los nanocristales de CdS en la que participan estados superficiales (banda ancha centrada en 650 nm), con una pequeña contribución de la emisión de las líneas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ del Eu^{3+} . En cambio al incrementar la temperatura hasta 300 K se registra un aumento de la intensidad de las líneas de emisión del ión lantánido con respecto a la emisión del CdS, lo cual sugiere la existencia de canales no radiativos de activación térmica en el mecanismo de emisión del CdS. Estos resultados se resumen en la siguiente figura (Figura 5.15) donde se han representado los espectros de emisión, obtenidos bajo excitación de 280 nm y debidamente normalizados, para una mejor visualización, en función de la temperatura.

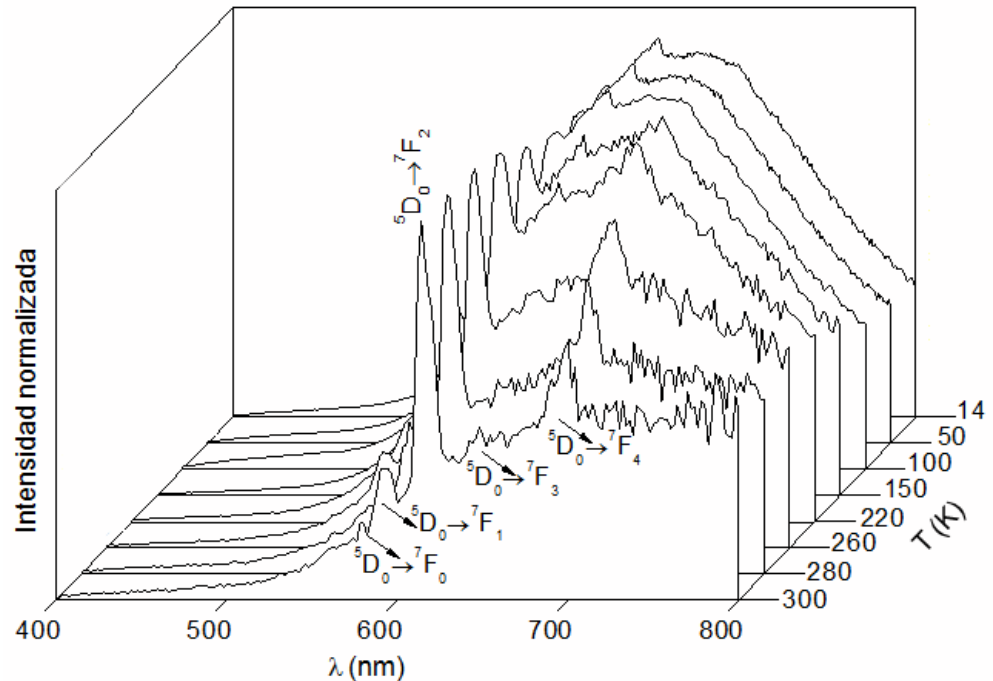


Figura 5.15. Espectros de emisión normalizados en función de la temperatura (intervalo 14-300 K) obtenidos bajo excitación de 280 nm.

Así, en la Figura 5.15 se muestra claramente como al aumentar la temperatura tiene lugar una disminución en la intensidad de la banda asociada a la emisión de los nanocristales de CdS vía estados superficiales, observándose cada vez con mayor detalle el conjunto de líneas de emisión del $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_{0-4}$.

Para estudiar con detalle la dependencia de la intensidad de emisión del CdS con la temperatura, se integró la banda centrada en 650 nm, en todos y cada uno de los espectros registrados a distintas temperaturas, y se obtuvo la siguiente representación de intensidad frente al inverso de la temperatura (Figura 5.16):

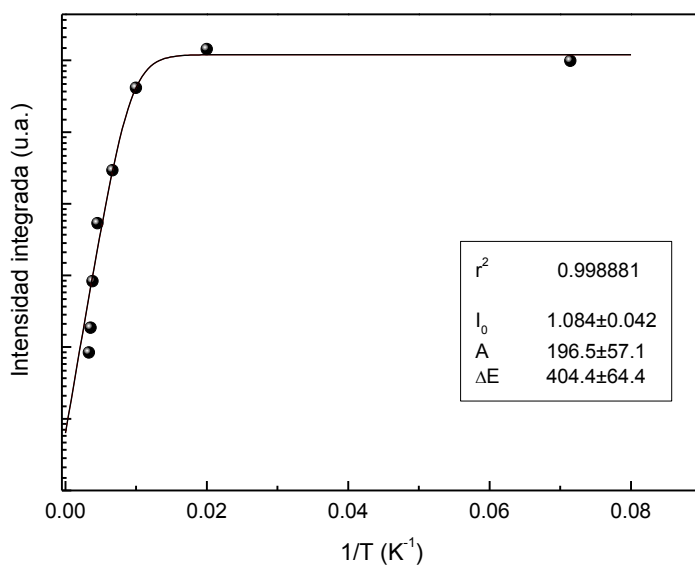


Figura 5.16. Dependencia de la intensidad integrada de la banda de emisión del CdS vía estados superficiales con la temperatura. En el recuadro se presentan los resultados del ajuste de estos datos experimentales al modelo introducido en la ecuación 5.5.

En presencia de canales no radiativos, la variación de la intensidad de emisión I del cristal semiconductor con la temperatura T puede ser descrita por la siguiente ecuación²⁰:

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (\text{ec. 5.5})$$

donde $I(0)$ representa el valor de la intensidad para una temperatura de 0 K, k_B es la constante de Boltzman²¹, ΔE es la energía de activación del proceso no radiativo y A es una constante que representa la relación entre las probabilidades de emisión no radiativa y radiativa para $T = 0$ K. Tal y como se indica en la Figura 5.16, los datos de intensidad de emisión de los nanocristales de CdS frente al inverso de la temperatura muestran un buen grado de ajuste ($r^2 > 0.99$) al modelo introducido en la ecuación 5.5, obteniéndose un valor para la energía de activación de $\Delta E = (404.4 \pm 64.4) \text{ cm}^{-1}$.

A continuación se procedió de forma similar al capítulo anterior y la banda de emisión debida estados superficiales, centrada en 650 nm y registrada en el espectro obtenido a temperatura ambiente (300 K), se ajustó a una función gaussiana centrada en E_0 y con una anchura de banda medida a media altura w , obteniendo los siguientes resultados (en unidades de energía, cm^{-1}):

$$E_0 = (15116.4 \pm 3.2) \text{ cm}^{-1}$$

$$w = (3507.4 \pm 8.7) \text{ cm}^{-1}$$

siendo el coeficiente $r^2 > 0.999$, lo cual indica un buen grado de ajuste. Estos resultados permiten localizar el conjunto de estados superficiales (energía y

²⁰ W. Chen, F. Su, G. Li, A. G. Joly, J. Malm, J. Bovin, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 1950-1955; T. T. Q. Hoa, N. D. The, S. Mc Vitie, N. G. Nam, L. V. Vu, T. D. Canh, N. N. Long, *Opt. Mater.*, 2011, **33**, 308-314.

²¹ k_B (constante de Boltzman) = $1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

anchura del conjunto), que participan en la emisión del CdS, en el diagrama energético siguiente (Figura 5.17) donde se representan también los niveles electrónicos del ión Eu^{3+} .

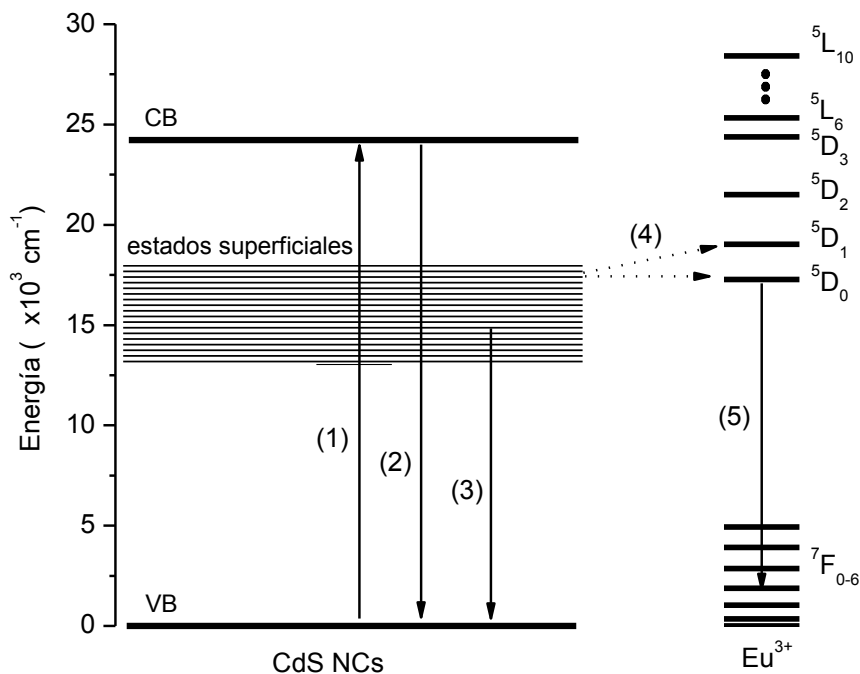


Figura 5.17. Estructura electrónica de los nanocristales de CdS (donde se incluye el conjunto de estados superficiales cuya posición y anchura han sido determinados a partir de los espectros de emisión) y niveles electrónicos del ión Eu^{3+} ($4f^6$). Los principales procesos que se representan en el mismo son: (1) absorción por parte de los nanocristales de CdS, (2) emisión debida a la recombinación hueco-electrón desde la CB hacia la VB, (3) emisión en la que participan los estados superficiales, (4) transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ y (5) emisión radiativa del ión Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$.

De esta forma según nuestros resultados espectroscópicos, y tal y como se esquematiza en la Figura 5.17, tiene lugar un proceso de transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ térmicamente activado en el que los estados superficiales del CdS juegan un papel fundamental. Así, dada la proximidad energética entre el conjunto de estados superficiales del CdS y los niveles electrónicos del ión Eu^{3+}

(concretamente el conjunto de estados superficiales representado se encuentra en resonancia con el nivel emisor 5D_0 y muy próximo al 5D_1 del ión Eu^{3+}), el proceso de transferencia partirá, básicamente, de dichos estados superficiales del CdS hacia los estados ${}^5D_{0,1}$ del lantánido (Figura 5.17, (4)). Esta transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ puede ocurrir básicamente a través de dos mecanismos básicos²²: a) a través de un mecanismo de intercambio (*exchange*) donde opera la regla de selección $\Delta J = 0, \pm 1$ o b) vía un mecanismo multipolar permitido por la regla $J' \geq \Delta J \geq |J - J'|$ (quedando excluida $J = J' = 0$), siendo J y J' los momentos angulares totales correspondientes a los estados inicial y final respectivamente, entre los que tiene lugar la transición. Según esto en nuestro caso la transferencia de energía entre los estados superficiales del CdS y los niveles ${}^5D_{0,1}$ del ión Eu^{3+} tendrán lugar principalmente a través de un mecanismo de intercambio, dado que para que el mecanismo multipolar fuese activo en la transferencia de energía estarían involucrados niveles del ión Eu^{3+} con valores más elevados del número cuántico J (por ejemplo 5D_2 , 5L_6 , 5G_6 y 5D_4 , según la Figura 5.17).

Con el fin de poder estudiar con detalle las líneas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ del ión Eu^{3+} se registraron espectros de emisión, a temperatura ambiente, aplicando un tiempo de retardo o *delay time* de 0.1 ms para así poder observar únicamente los procesos de emisión procedentes del nivel 5D_0 del Eu^{3+} (ya que las emisiones procedentes del nivel 5D_1 o superiores presentan tiempos de vida en el rango del microsegundo) y eliminando así también la emisión debida a los nanocristales de CdS (cuyos procesos de recombinación radiativa hueco-electrón presentan tiempos de vida muy cortos, típicamente $\sim 10^{-10}$ s). Estos espectros se muestran

²² O. L. Malta, *J. Lumin.*, 1997, **71**, 229-236; O. L. Malta, F. R. Gonçalves e Silva, *Spectrochim. Acta A*, 1998, **54**, 1593-1599; G. F. De Sá, O. L. Malta, C. De Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. Da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 165-195; P. P. Lima, S. S. Nóbrega, O. Freire, S. A. Júnior, R. A. S. Ferreira, U. Pischel, O. L. Malta, L. D. Carlos, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17627-17634.

en la Figura 5.18(A) y han sido normalizados con respecto a la línea ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (593 nm), dado que como se comentó en la sección 1.3.3, esta se corresponde con una transición de origen dipolar magnético y es prácticamente independiente del entorno en el que se encuentra el ión Eu^{3+} , pudiéndose tomar como referencia.

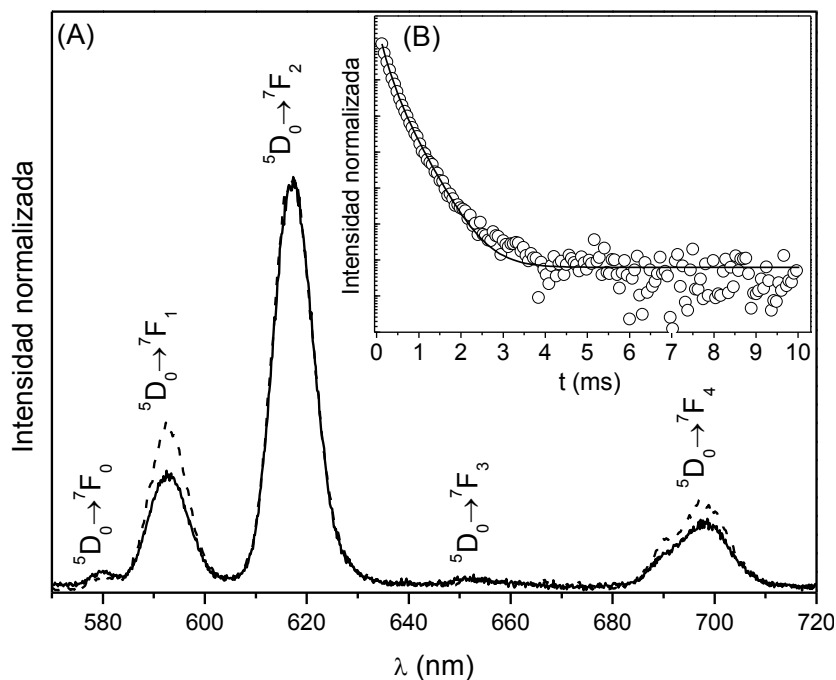


Figura 5.18. (A) Espectros de emisión registrados a temperatura ambiente, empleando un tiempo de retardo de 0.1 ms y bajo dos longitudes de onda de excitación diferentes: 345 nm (—) y 535 nm (---) respectivamente. (B) Curva de relajación para la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del ión Eu^{3+} obtenida a temperatura y bajo excitación de 345 nm. La línea corresponde al mejor ajuste obtenido de los datos experimentales ($r^2 > 0.999$) empleando una función biexponencial.

Además los espectros de emisión mostrados en la Figura 5.18(A) se obtuvieron empleando dos longitudes de onda de excitación distintas: 345 y 535 nm. En el primer caso (espectro trazado con línea continua) la excitación de los iones Eu^{3+} tiene lugar a través de los nanocristales de CdS, es decir vía transferencia

CdS→Eu³⁺, pues tal y como se observa en el espectro de excitación de la Figura 5.12(B) el ión lantánido no experimenta excitación directa a 345 nm. pero sí a través de los nanocristales de CdS situados en las proximidades del mismo. La segunda longitud de onda de excitación empleada (espectro trazado con línea discontinua), 535 nm, permite la excitación directa del nivel ⁵D₁ desde el que el ión lantánido se relaja de forma no radiativa hacia el nivel inmediatamente inferior ⁵D₀ del que parten las líneas de emisión características registradas en el espectro. De esta forma los espectros mostrados en la Figura 5.18(A) recogen la emisión del ión lantánido como consecuencia de una excitación tanto indirecta, es decir en virtud del mecanismo de transferencia CdS→Eu³⁺ observado, como directa (excitando a 535 nm).

De la observación detallada de las bandas correspondientes a la emisión radiativa desde el nivel ⁵D₀ hacia el conjunto de estados ⁷F₀₋₄ (579, 593, 617, 652 y 697 respectivamente) se desprende que dichas bandas, concretamente su posición, anchura e intensidad relativa, dependen de la longitud de onda de excitación empleada. Quizás el efecto más evidente se encuentra en el aumento de intensidad que experimentan las bandas ⁵D₀→⁷F₁ y ⁵D₀→⁷F₄ (el resto permanecen inalteradas al modificar la excitación) en el espectro obtenido mediante excitación directa del ión Eu³⁺ (535 nm) en relación con el correspondiente espectro obtenido vía excitación del CdS y posterior transferencia (345 nm). Esto sugiere la presencia de, como mínimo, dos entornos de coordinación distintos para el ión Eu³⁺ en nuestro material, lo cual estaría de acuerdo con resultados anteriormente publicados sobre nanocristales de ZnO dopados con iones Eu³⁺, que al igual que en nuestro caso también presentan estructura hexagonal (wurtzita)²³. Además esto está de acuerdo con la anchura de las líneas ⁵D₀→⁷F₀₋₄ registradas en el espectro de emisión, lo cual indica

²³ M. Peres, A. Cruz, S. Pereira, M. R. Correia, M. J. Soares, A. Neves, M. C. Carmo, T. Monteiro, A. S. Pereira, M. A. Martins, T. Trindade, E. Alves, S. S. Nóbrega, R. A. S. Ferreira, *Appl. Phys A: Mater. Sci. Process*, 2007, **88**, 129-133.

también la presencia de diversos entornos de coordinación para el ión Eu^{3+} en nuestro material.

Tal y como hemos comentado en anteriores ocasiones, dadas sus peculiares características espectroscópicas, el ión Eu^{3+} puede emplearse como sonda estructural para determinar la simetría del entorno en el que se encuentra en un determinado material. Así el análisis de las líneas de emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ puede aportar información relevante en relación a la localización de los iones lantánidos en los nanocristales de CdS. Según esto la presencia de la banda asociada a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, la cual solamente está permitida cuando el ión Eu^{3+} ocupa posiciones de baja simetría (grupos C_s , C_{1-6} o $C_{2v, 4v, 6v}$)²⁴, junto con los valores obtenidos en el cálculo del parámetro r (relación de intensidades entre las bandas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), sugieren descartar la posibilidad de que los iones Eu^{3+} ocupen posiciones de alta simetría, es decir caracterizadas por un centro de inversión. Además, concretamente en la estructura del CdS hexagonal o wurtzita, los cationes Cd^{2+} ocupan posiciones reticulares con simetría C_{3v} y en el caso de que los iones Eu^{3+} ocuparan dichas posiciones la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ estaría prohibida²⁵. Estos resultados nos obligan a revisar las hipótesis formuladas inicialmente, a partir de los resultados de la caracterización estructural y microestructural (secciones 5.3.1 y 5.3.2 respectivamente), sobre la localización del ión Eu^{3+} representadas en la Figura 5.8. En base a esto descartaremos la posibilidad de que el ión lantánido reemplace al catión Cd^{2+} en sus posiciones cristalográficas en el retículo del CdS (Figura 5.8(A)) y en lo sucesivo, centraremos nuestra discusión en las dos posibles posiciones restantes para el ión Eu^{3+} . La primera, que etiquetaremos como **Eu1** y se representa en la Figura

²⁴ L. D. Carlos, A. L. L. Videira, *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.*, 1994, **49**, 11721-11728; C. K. Jorgensen, R. Reisfeld, *J. Less-Common Met.*, 1983, **93**, 107-112.

²⁵ W. Badalawa, H. Matsui, T. Osone, N. Hasuike, H. Harima, H. Tabata, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 053502, 1-7.

5.8(C), corresponde a los iones Eu^{3+} que se encuentran ocluidos en el nanomaterial, completamente rodeados de nanocristales de CdS. La segunda posición a considerar, que designaremos como **Eu2** y que se ilustra en la Figura 5.8(C), hace referencia a los iones Eu^{3+} que han quedado adsorbidos en la superficie del CdS.

Según el modelo planteado por Patra *et al.*¹⁶ existe una fracción de iones Eu^{3+} , localizada en la superficie de los nanocristales de CdS, que experimentan un entorno de coordinación de mayor simetría (menor distorsión), siendo susceptibles de interactuar con moléculas de H_2O procedentes de la humedad ambiental, capaces de introducirse en la esfera de coordinación del ión lantánido modificando la simetría del mismo. Según la nomenclatura introducida esta fracción de iones dopantes ocuparía las posiciones que hemos designado como **Eu2**. Pero además, según el mismo modelo, existe también una segunda fracción de iones Eu^{3+} localizados en el seno del material, que experimentan una elevada distorsión en sus esferas de coordinación, es decir con entornos de coordinación más asimétricos y que se corresponderían con las posiciones que hemos denominado **Eu1**. En este caso los iones Eu^{3+} interactúan de forma eficaz con los nanocristales de CdS que se encuentran a su alrededor, protegiéndolos a su vez de una posible coordinación por parte de las moléculas de agua.

A partir de los cálculos efectuados para el factor r (el cual como hemos comentado en varias ocasiones puede considerarse una medida de la simetría del entorno del ión Eu^{3+}) obtenemos un valor de 4.2 para el espectro de emisión obtenido excitando a través de los nanocristales de CdS (345 nm) y un valor de 2.97 para el espectro obtenido excitando directamente el nivel $^5\text{D}_1$ del ión Eu^{3+} (535 nm). Así según las hipótesis de Patra *et al.*, al emplear la longitud de onda de 345 nm se excita preferentemente la fracción de iones designada como **Eu1**, existiendo una interacción eficaz $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ que permite tal excitación del lantánido. En cambio al excitar directamente el nivel $^5\text{D}_1$ del ión Eu^{3+} , son activados más eficazmente los centros denominados **Eu2**, localizados en la

superficie del material, cuya interacción con los nanocristales de CdS no es tan intensa como en el caso de **Eu1**.

Desafortunadamente, tal y como se desprende de la cinética de la emisión $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Figura 5.18(B)), no es posible realizar una excitación selectiva de un único tipo de centros para el ión Eu^{3+} . Así las curvas de relajación correspondientes a la emisión $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (617 nm) obtenidas empleando ambas longitudes de onda de excitación (345 y 535 nm) no siguen un modelo monoexponencial, obteniéndose buenos grados de ajuste ($r^2 > 0.999$) empleando una función biexponencial como se muestra en 5.18(B) para la curva de relajación obtenida a temperatura ambiente y excitando a 345 nm. Esto sugiere que las curvas registradas presentan contribución de ambos tipos de centros, es decir **Eu1** y **Eu2**, obteniéndose dos componentes para el tiempo de vida de la emisión que se presentan en la siguiente tabla:

λ_{exc} (nm)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
345	(0.63 ± 0.03)	(0.332 ± 0.009)
535	(0.57 ± 0.03)	(0.335 ± 0.007)

Tabla 5.2. Tiempos de vida para la emisión $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a temperatura ambiente procedentes del ajuste de las curvas de relajación a un modelo biexponencial.

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla 5.2, podemos suponer que el componente más pequeño τ_2 del tiempo de vida es debido a la contribución de los centros designados como **Eu2**. Como ya se ha comentado, estos son susceptibles de ser coordinados por moléculas de agua, introduciéndose grupos O-H en la esfera de coordinación del Eu^{3+} que disipen la energía a través de vibraciones, compitiendo con el proceso de emisión del lantánido y reduciéndose así el tiempo de vida asociado al mismo. En cambio el componente más largo del tiempo de vida, τ_1 , se asocia a los centros del tipo **Eu1**, dado que en estos los

nanocristales de CdS rodean al ión lantánido protegiéndolo de su interacción con las moléculas de agua.

Para poder comparar los resultados correspondientes a las dos metodologías de síntesis de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} , abordadas en esta tesis (precipitación química vs *sol-gel*), recalcularemos los tiempo de vida de la emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ empleando la ecuación 3.1 de forma idéntica a como se procedió en los capítulos 3 y 4. Haciendo uso de dicha expresión obtenemos un valor promedio para el tiempo de vida de 0.75 ms cuando el material es excitado a 345 nm. Este valor es superior a los obtenidos para nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} preparados por metodología *sol-gel*, siendo estos 0.45 y 0.26 ms según condiciones de síntesis y empleando prácticamente la misma longitud de onda de excitación (concretamente 355 nm). Estos resultados estarían de acuerdo con las conclusiones extraídas procedentes de la caracterización microestructural. Según esto, el nanomaterial obtenido mediante precipitación exhibe una mayor eficacia en la dispersión del lantánido, a diferencia de lo que ocurría en el caso de los materiales *sol-gel* caracterizados por una fuerte tendencia a la agregación. Esta mejora en la distribución del ión Eu^{3+} se traduce lógicamente en tiempos de vida más largos y una eficiencia cuántica superior para la emisión del ión Eu^{3+} (0.20 frente a 0.13 y 0.07 para los materiales *sol-gel*), tal y como se muestra en la siguiente tabla resumen donde se comparan las propiedades fotoluminiscentes de todos los materiales preparados en la tesis:

	método de síntesis	medio	τ_{exp} (ms)	A_r (ms ⁻¹)	A_{nr} (ms ⁻¹)	η
Eu ³⁺ :CdS	<i>sol-gel</i> (S1)/350 °C	SiO ₂	0.45	0.29	1.93	0.13
	<i>sol-gel</i> (S2)/350 °C	SiO ₂	0.26	0.27	3.64	0.07
	precipitación (tioglicerol)	-	0.75	0.27	1.06	0.20
Eu ³⁺ :ZnS	<i>sol-gel</i> (S1)/500 °C	SiO ₂	0.29	0.23	3.22	0.07
Eu ³⁺ , Mn ²⁺ :ZnS	<i>sol-gel</i> (S1)/500 °C	SiO ₂	0.34	0.20	2.74	0.07

Tabla 5.3. Tabla-resumen para todos los materiales preparados en la tesis que contiene: tiempos de vida promedio para el estado excitado ⁵D₀ obtenido a temperatura ambiente (τ_{exp}), probabilidades de emisión radiativa (A_r) y no radiativa (A_{nr}) y eficiencia cuántica (η) calculados según lo expuesto en el apartado 1.3.3. tomando un valor de $A_{0 \rightarrow 1}$ de 49.44 s⁻¹.

5.4. Conclusiones

A continuación se enumeran las principales conclusiones extraídas a partir del análisis de los resultados experimentales obtenidos en el capítulo:

- (i) El empleo de una ruta de síntesis alternativa a la metodología *sol-gel*, adoptada en capítulos anteriores, permitió la obtención de nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} a través de un método sencillo de precipitación empleando 1-tioglicerol como agente estabilizante. Mediante esta ruta se sintetizaron cristales de CdS con estructura hexagonal y prácticamente monodispersos con un tamaño de alrededor de 4 nm, inferior a los tamaños obtenidos mediante métodos *sol-gel* (capítulos 2 y 3).
- (ii) Además, dadas las reducidas dimensiones de los cristales de CdS, cuyo valor se encuentra por debajo del radio excitónico de Borh, los efectos debidos al confinamiento cuántico tienen una mayor relevancia que para el análogo preparado mediante la ruta *sol-gel*. Esto permitió poder calcular el tamaño cristalino a partir del pico excitónico registrado en el espectro de absorción, encontrando valores muy próximos a los calculados a partir de los difractogramas de rayos X o determinados directamente en las micrografías electrónicas de alta resolución.
- (iii) El estudio microestructural reveló además una eficaz dispersión del ión dopante en el seno del nanomaterial, solventándose así una de las principales limitaciones intrínsecas a la ruta *sol-gel* empleada en capítulos anteriores, atribuida a la baja solubilidad del ión lantánido en la matriz vítrea de SiO_2 . Esto, que claramente puede observarse a

partir de los resultados procedentes de la espectroscopia de fotoluminiscencia (Tabla 5.3), implica una mejora importante en las propiedades ópticas del material.

- (iv) Los espectros de emisión y excitación, registrados a temperatura ambiente, evidenciaron nuevamente la existencia de un proceso eficaz de transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Este fenómeno fue estudiado con detalle mediante un minucioso estudio espectroscópico en un amplio intervalo de temperaturas: 14-300K con el fin de poder sugerir un mecanismo adecuado para el proceso de transferencia energética. Así la emisión de los nanocristales de CdS tiene lugar en presencia de canales no radiativos, térmicamente activados, asociados a los estados superficiales. Estos juegan un papel fundamental pues interaccionan con los niveles resonantes del ión Eu^{3+} transfiriéndose la energía a través de un mecanismo de intercambio.
- (v) En cuanto a la localización del ión lantánido en la estructura del material, la cinética de la emisión del lantánido revela la existencia de, al menos dos posiciones o entornos de coordinación diferentes: **Eu1** y **Eu2**. En base a los resultados recopilados (tanto espectroscópicos como aquellos procedentes de la caracterización microestructural) podemos sugerir que los centros etiquetados como **Eu1** representan a la fracción de iones Eu^{3+} que queda ocluida en el seno del material, excluyendo la posibilidad de que el lantánido ocupe posiciones en el retículo del CdS reemplazando al catión Cd^{2+} , en base a consideraciones de simetría. Por otro lado nuestras hipótesis también contemplan la existencia de una fracción de iones dopantes adsorbidos en la superficie de los cristales de CdS y susceptibles de de

interaccionar con moléculas de agua que se introduzcan en la esfera de coordinación del lantánido.

5.5. Sección experimental

5.5.1. Síntesis de Eu^{3+} : CdS

De acuerdo con la metodología de síntesis introducida por Sarma *et al*⁶, en un matraz de fondo redondo se disolvieron 0.7 mmol de acetato de cadmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Panreac) junto con 0.04 mmol de acetato de europio (III) ($\text{Eu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Strem) en un volumen total de 40 mL de DMSO ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 99.9%, Panreac). Todo seguido y sobre la disolución anterior se añadieron lentamente 5 mmol de 1-tioglicerol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SH}$, 90%, Alfa Aesar) agitando hasta su completa homogeneización. A continuación, la disolución resultante se calentó hasta 60 °C, añadiendo, gota a gota, 5 mL de una disolución acuosa 0.2 M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ preparada a partir de una disolución comercial (20% disolución acuosa, Aldrich) y manteniendo en todo momento la agitación. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación, a una temperatura de 60 °C y en atmósfera de nitrógeno durante 12 horas. Una vez transcurrido este tiempo, sobre la suspensión de color amarillo formada se añadieron 45 mL de acetona para precipitar los nanocristales de CdS, los cuales fueron centrifugados y lavados 3 veces con metanol (Baker). El precipitado obtenido de color amarillo era fácilmente redispersable en DMSO dando lugar a suspensiones estables durante horas. A modo de referencia se prepararon nanocristales de CdS sin dopar con Eu^{3+} siguiendo el mismo procedimiento experimental.

5.5.2. Instrumentación

Los difractogramas de rayos X se registraron con un difractómetro Siemens D-5000 empleando la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu, en el intervalo de 2θ 20-70 °C y con una

velocidad de 2 s por paso (0.05 °C). Se utilizó un patrón externo de silicio para la calibración del instrumento.

En cuanto a las micrografías de HRTEM se obtuvieron empleando un microscopio JEM-2100 LaB6 de Jeol con un voltaje de aceleración de 200 kV, equipado además con un espectrómetro por dispersión de energías de rayos X (EDX) Inca Energy TEM-200 de Oxford. Las muestras se prepararon dispersando el material en DMSO y depositando una gota sobre la rejilla portamuestras de cobre recubiertas de grafito. En cuanto a las medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), se llevaron a cabo en un microscopio Leo 440 (Leica-Zeiss), con un voltaje de aceleración de 20 kV y equipado con un espectrómetro EDX Inca 250 (Oxford instruments), depositando el precipitado en un portamuestras de aluminio recubierto de grafito.

En los análisis de XPS se utilizó un espectrómetro SAGE 150 (Specs) y los perfiles de profundidad se obtuvieron bombardeando la muestra con iones Ar⁺ a una velocidad de 5 nm/min. Por otro lado los espectros de absorción UV-visible se registraron, en el intervalo 300-800 nm, en un espectrofotómetro Cary 5 de Varian. El precipitado fue fácilmente redispersado en DMSO, midiendo directamente sobre la dispersión resultante depositada en una cubeta de cuarzo.

Los espectros de emisión a temperatura ambiente (mostrados en la Figura 5.11, excitando la muestra a 280, 307 y 345 nm) se registraron empleando espectrofotómetro Fluorolog (Horiba Scientific) equipado con un monocromador Triax 320, un fotomultiplicador R928 (Hamamatsu) y una lámpara de arco de xenón como fuente de excitación. Los espectros de emisión en el rango de temperaturas 14-300 K (Figuras 5.14 y 5.15) fueron obtenidos acoplado un criostato (helio comprimido) equipado con un controlador de temperatura Lakeshore 330.

Finalmente tanto los espectros de excitación (mostrados en la Figura 5.12) así como el espectro de emisión registrados aplicando un *delay time* de 0.1 ms y las curvas de relajación (recopilados en la Figura 5.18), todos obtenidos a

temperatura ambiente, fueron registrados con un espectrofotómetro Eclipse (Varian) equipado con una lámpara de xenón.

CONCLUSIONES FINALES

Conclusiones finales

Para finalizar, todo seguido se resumen las principales conclusiones extraídas a lo largo de la tesis doctoral que recoge esta memoria

- (i) La metodología de síntesis *sol-gel* empleada a lo largo de la tesis se perfila como una ruta sencilla, versátil y eficaz para la obtención de nanocristales semiconductores (concretamente CdS y ZnS), embebidos y dispersos en el seno de una matriz de sílice transparente.
- (ii) Los nanocristales semiconductores exhiben fenómenos de confinamiento cuántico, debido a sus reducidas dimensiones. Además su mecanismo de formación no parece verse afectado por la presencia de impurezas o iones dopantes, como por ejemplo iones Eu^{3+} y Mn^{2+} .
- (iii) La incorporación de iones Eu^{3+} a nivel dopante, con el fin de modificar la respuesta óptica de los nanocristales de CdS, permitió observar fenómenos de transferencia de energía $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Estos fenómenos tendrían lugar cuando ambos componentes se encuentran próximos en el espacio.
- (iv) En el caso de nanocristales de ZnS dopados con Eu^{3+} , la probabilidad de transferencia de energía $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ es baja como consecuencia de la gran diferencia energética entre los estados electrónicos involucrados de ambos componentes. Sin embargo a introducción de Mn^{2+} como segundo ión dopante facilita, de forma significativa, este proceso de transferencia al distorsionar el retículo de ZnS,

modificando la estructura electrónica de los nanocristales de ZnS. Estos resultados resaltan la importancia de los estados debidos a defectos en la superficie del nanocristal en los procesos de transferencia de energía entre el semiconductor y el ión lantánido.

- (v) Nuestros resultados parecen indicar que la introducción del ión Eu^{3+} en el retículo cristalino del CdS o ZnS es poco probable. Sin embargo los fenómenos de transferencia de energía observados en ambos casos sugieren proximidad espacial entre ellos, así por ejemplo los iones lantánidos podrían localizarse adsorbidos en la superficie del nanocristal semiconductor.
- (vi) A pesar de que las condiciones de la ruta de síntesis *sol-gel* han sido optimizadas con el fin de poder incorporar los iones Eu^{3+} , dada la baja solubilidad del lantánido en la matriz de sílice, se observó la formación de nanoagregados ricos en Eu^{3+} responsables de la disminución en los tiempos de vida de emisión registrados y por tanto en la eficiencia cuántica del material.
- (vii) Con el fin de poder subsanar este problema intrínseco a la síntesis *sol-gel*, se empleó una metodología alternativa basada en la estabilización de una dispersión de partículas de CdS coloidales empleando 1-tioglicerol como ligando. De esta forma se obtuvieron nanocristales de CdS dopados con Eu^{3+} de un menor tamaño que los correspondientes a la metodología *sol-gel* que además exhibían un intenso confinamiento cuántico.
- (viii) La metodología coloidal permitió obtener materiales con un mayor grado de dispersión del ión dopante y, consecuentemente, con tiempos de vida superiores y mayores eficiencias cuánticas en

comparación con aquellos obtenidos mediante la metodología *sol-gel*. Además se identificaron dos entornos de coordinación diferentes para el ión Eu^{3+} con distintas cinéticas de relajación.

- (ix) Finalmente el mecanismo de transferencia de energía se estudió con detalle empleando la espectroscopia de fotoluminiscencia en un amplio rango de temperaturas. Así la emisión de los nanocristales de CdS tiene lugar en presencia de canales no radiativos, térmicamente activados, asociados a los estados superficiales. Estos juegan un papel fundamental pues interaccionan con los niveles resonantes del ión Eu^{3+} transfiriéndose la energía a través de un mecanismo de intercambio.

APPENDIX

APPENDIX

A.1. General introduction and comments

A.2. Main results

A.2.1. Chapter two: Synthesis of CdS nanocrystals trapped in sol-gel matrices

A.2.2. Chapter three: Sol-gel synthesis of Eu³⁺-doped CdS nanocrystals in SiO₂ matrices

A.2.3. Chapter four: Sol-gel synthesis of Eu³⁺-doped and Eu³⁺, Mn²⁺-codoped ZnS nanocrystals in SiO₂ matrices

A.2.4. Chapter five: Colloidal synthesis of Eu³⁺-doped CdS nanocrystals and study of the CdS→Eu³⁺ energy transfer mechanism

A.3. Conclusions

“One-pot synthesis and photoluminescent properties of europium (III)-doped II-VI semiconductor nanocrystals”

A.1. General introduction and comments

In the last decades, the synthesis of nanometer-sized materials has become a highly important research field in nanotechnology. The interest in nanoscale materials stems from the fact that new properties are acquired at this length scale and, equally important, that these properties change with their size or shape. The change in the properties at this scale length is not a result of scaling factors and results from different causes in different materials. In semiconductors specifically, it results from the further confinement of the electronic motion to a length scale that is comparable to or smaller than the length scale characterizing the electronic motion in bulk semiconductor nanocrystals (called the Bohr exciton radius which is usually a few nanometers).

Semiconductor nanocrystals are tiny crystalline particles that exhibit size-dependent optical and electronic properties. With typical dimensions in the range of 1-50 nm, these nanocrystals bridge the gap between small molecules and bulk crystals, displaying discrete electronic transitions reminiscent of isolated atoms and molecules, as well as enabling the exploitation of the useful properties of crystalline materials. Bulk semiconductors are characterized by a composition-dependent band-gap energy, which is the minimum energy required to excite an electron from the ground state valence energy band into the vacant conduction energy band. With the absorption of a photon of energy greater than the band-gap value, the excitation of an electron occurs leaving a positive charged hole in the valence band. The electrostatically bound pair comprised by the negatively charged electron and the positively charged hole is the so called exciton. Relaxation of the excited electron back to the valence band

annihilates the exciton and may be accompanied by the emission of a photon (radiative recombination process).

The exciton has a finite size within the semiconductor crystal defined by the Bohr exciton radius, which can vary from 1 nm to more than 100 nm depending on the material. If the size of a semiconductor crystal is smaller than the size of the exciton, the charge carriers become spatially confined, which raises their energy. Therefore, the exciton size delineates the transition between the regime of bulk crystal properties and the quantum confinement regime, in which the optical and electronic properties are dependent on the nanocrystal size. Thus, nanocrystals with dimensions comparable to or smaller than the exciton size exhibit size-dependent absorption and fluorescent spectra with discrete electronic transitions. This ability to tune the absorption and emission wavelengths, through quantum confinement, makes them an important category of materials that have attracted much interest from academia and industry; hence, semiconductor nanocrystals have multiple potential applications such as biosensors, photovoltaic devices, light emitting diodes, computer memories, and so on.

Independently, doping of bulk semiconductors has also proven to be yet another effective approach to tune properties of such materials, when the excitation takes place in the host semiconducting material, whereas the deexcitation involves the dopant energy levels *via* an energy transfer process between the host and the dopant. This has stimulated similar efforts to dope semiconductor nanocrystals in order to control the final properties of these materials by combining two independent routes to functionalizing semiconductors: namely by tailoring the size tuning their absorption and emission features) and doping them with diverse ions in order to introduce atom-like sharp levels into a variety of semiconductors. Thus, activating semiconductor nanocrystals with lanthanide/transition ions can tune the photoluminescence and electroluminescence at energies even lower than those

corresponding to the band gap of the bulk material, whereas quantum confinement effects can tune the excitation energy with the size of the nanocrystals without having a significant change in the energy of the activator (dopant) related emission.

Lanthanide ions are special in photonics because of their unique photophysical properties. Namely high luminescence quantum yields may be obtained for essentially narrow bandwidth, long lived emission bands, lying from the UV to the NIR spectral regions, arising from 4f-4f parity and spin forbidden transitions. Among them, Eu^{3+} has a simple level structure which allows the absorption and emission spectroscopy in the visible range. Accordingly, unique optical properties are expected when doping II-VI wide band-gap semiconductor nanocrystals, in particular CdS and ZnS, with Eu^{3+} ions. Due to the low molar absorption coefficients of 4f-4f transitions, direct excitation of lanthanide ions can be unfavourable. However, this problem can be solved by coupling species that are able to participate in energy transfer processes, such as semiconductor nanocrystals. In that case the excitation occurs by the recombination of photogenerated carriers confined in the semiconductor, and subsequent energy transfer to the lanthanide ions when these species are spatially close.

In this thesis, the preparation of Eu^{3+} -doped II-VI semiconductor nanocrystals through two different synthetic approaches, *via* sol-gel and colloidal chemistry routes, is described. In this sense the influence of the synthesis conditions on the final structure of the material, and consequently its optical response, has been studied in detail. Furthermore, the interaction between semiconductor nanocrystals and Eu^{3+} ions, through energy transfer mechanisms, has been fully analyzed by photoluminescence spectroscopy.

The thesis has been divided into five chapters. The **first chapter** encompasses a description of the *state of the art* in this topic and the *background* concepts that will be used along the thesis such as preparation methods of nanocrystals, quantum confinement effects and Eu^{3+} emission features.

Chapter two entitled *Synthesis of CdS nanocrystals trapped in sol-gel matrices* is devoted to the development of an easy one-pot sol-gel methodology for the synthesis of CdS nanocrystals, confined and randomly dispersed, in different host matrices, namely SiO₂, TiO₂ and ZrO₂.

This sol-gel methodology is optimized in **chapter three** (*Sol-gel synthesis of Eu³⁺-doped CdS nanocrystals in SiO₂ matrices*) to allow the incorporation of Eu³⁺ ions. In this regard, variations in the synthesis conditions can modify the distribution of the lanthanide ion within the matrix. The effect of these modifications on the Eu³⁺ luminescent properties is discussed along the chapter. Moreover, an accurate spectroscopic study reveals the existence of an efficient CdS→Eu³⁺ energy transfer process. The results presented along this chapter of the thesis are also compiled in the paper:

[1] B. Julián, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, P. Escribano, P. Aschehoug, C. Sanchez, B. Viana y F. Pellé. "Eu³⁺-doped CdS nanocrystals in SiO₂ matrices: one-pot sol-gel synthesis and optical characterization". *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16, 4612-4618.

In **chapter four**: *Sol-gel synthesis of Eu³⁺-doped and Eu³⁺, Mn²⁺-codoped ZnS nanocrystals in SiO₂ matrices*, the energy transfer process between semiconductor nanocrystals and Eu³⁺ ions is further investigated. Thus, when CdS nanocrystals are replaced by ZnS, a wider band-gap semiconductor, the probability for an energy transfer ZnS→Eu³⁺ is small due to the large energy mismatch between the ZnS and Eu³⁺ levels. Nevertheless the incorporation of Mn²⁺ ions in ZnS is found to distort the host lattice and to generate many blue emitting defect states that are resonant with Eu³⁺ intra-4f⁶ levels, giving rise to an enhancement of the ZnS→Eu³⁺ interaction. These results have been reported in the paper:

[2] J. Planelles-Aragó, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Pellé, B. Viana y C. Sanchez. "Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol-gel synthesis for obtaining novel photonic materials". *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18, 5193-5199.

Finally, **chapter five**, entitled *Colloidal synthesis of Eu³⁺-doped CdS nanocrystals and study of the CdS→Eu³⁺ energy transfer mechanism*, describes the synthesis of Eu³⁺-doped CdS nanocrystals at room temperature through a methodology based on the direct precipitation of CdS in the presence of 1-thioglycerol which acts as a capping agent. This alternative synthesis was adopted with the aim of obtaining a better degree of lanthanide dispersion within the material, which leads to an improvement of the luminescence of Eu³⁺ by minimizing aggregation processes. Furthermore steady state and-time resolved photoluminescence studies in the temperature interval 14-300 K, reveal an effective CdS→Eu³⁺ energy transfer process involving CdS surface localized states and mediated by a thermally activated exchange mechanism. This work has given rise to the paper:

[3] J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos y P. Escribano. "Synthesis, characterization and optical studies on lanthanide-doped CdS quantum dots: new insights on CdS→lanthanide energy transfer mechanisms". *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21, 1162-1170.

The work behind this thesis was also presented as oral and poster presentations in several international conferences such as: *FIGIPAS Meeting in Inorganic chemistry*, *International Conference on Physics of Optical Materials and Devices* or *International Sol-Gel Conference*. Additionally there are other thesis-related publications that are listed as follows:

[4] P. Escribano, B. Julián, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, B. Viana y C. Sanchez. "Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic-inorganic materials". *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18, 23-40.

[5] J. Planelles-Aragó, C. Vicent, B. Julián-López, E. Cordoncillo y P. Escribano. "New insights on the organosilane oligomerization mechanisms using ESI-MS and ^{29}Si NMR". *New Journal of Chemistry*, **2009**, 33, 1100-1108.

[6] S. C. Nunes, J. Planelles-Aragó, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos y V. de Zea Bermudez. "Eu(III)-doping of lamellar bilayer and amorphous mono-amide cross-linked alkyl/siloxane hybrids". *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 18, 2688-2699.

A.2. Main results

A.2.1. Chapter two: Synthesis of CdS nanocrystals trapped in sol-gel matrices

In general, the handling of nanometer-sized particles is quite difficult; therefore their incorporation in transparent matrices has been studied in the last decades, giving promising materials for non-linear optics and optical switching. Among them CdS-doped glasses are particularly interesting due to the extended use of CdS as a phosphor, photovoltaic cell, heterojunction laser, etc. Thus, many publications concerning CdS-doped silica or zirconia prepared by sol-gel techniques have appeared in recent years. The sol-gel methodology offers enormous advantages in comparison to classical solid-state routes such as the mild synthetic conditions (low-temperature processing, use of organic solvents and molecular precursors...), the high homogeneity and purity in the final material, and the versatility (tunable properties, easy and controlled shaping, miniaturization...), which are fundamental for the development of new advanced materials.

A simple and versatile sol-gel route for preparing CdS nanocrystals confined and randomly dispersed in silica glasses was previously described by Cordoncillo *et al.* It consists on the polymerization, through hydrolysis and condensation reactions, of an alkoxide in Cd(II) solutions in DMSO (dimethylsulfoxide). The latter acts as a solvent and a sulfur source, thus avoiding the use of H₂S gas in the traditional synthesis of CdS. Then CdS and ZnS nanocrystals can be generated by thermal decomposition of Cd²⁺ and Zn²⁺-DMSO complexes, formed in solution, during the heating treatment of the obtained *xerogels*.

This sol-gel synthesis is adopted in this thesis to prepare CdS nanocrystals embedded in the different host matrices, namely SiO₂, TiO₂ and ZrO₂. In the latter two cases (TiO₂ and ZrO₂) the method is slightly modified by introducing a

complexing agent (acetylacetonate) in the reaction medium in order to decrease the reactivity of the Ti and Zr alkoxides towards hydrolysis reactions. That is, to prevent the uncontrolled precipitation of titanium and zirconium oxopolymers.

In order to allow the crystallization of CdS nanoparticles, as well as to remove the organic moieties and residual -OH groups, which are responsible for the luminescence quenching, different heat treatments were performed based on thermal analyses previously carried out. Thus, silicon xerogels were calcined under air atmosphere at 350 °C whereas higher temperatures were needed to remove the organic components in titanium and zirconium xerogels (650 °C). The structural features of the materials were studied by HRTEM revealing the formation of CdS hexagonal nanocrystals, with an average size of (6.5 ± 0.7) nm, confined and randomly dispersed in a transparent SiO₂ matrix. However no CdS crystallization was detected in the annealed TiO₂ and ZrO₂ samples because of the thermal decomposition of CdS nuclei during the corresponding heat treatments.

A.2.2. Chapter three: Sol-gel synthesis of Eu³⁺-doped CdS nanocrystals in SiO₂ matrices

The sol-gel methodology developed in the previous chapter was employed to prepare Eu³⁺-doped CdS nanocrystals embedded in amorphous and transparent SiO₂ matrices. Thus, the weak light absorption of the lanthanide ion can be overcome by its interaction with CdS nanocrystals, which show a strong light absorption and can efficiently transfer the excitation energy to the excited electronic levels of Eu³⁺, giving rise to the narrow band and long lived characteristic emission in the visible range.

Bearing in mind that the optical properties of this type of materials depend not only on the active elements concentration but most probably on their distribution within the media, the degree of dispersion of the lanthanide ion is a key parameter to design efficient photonic materials. In the case we are dealing

with, the distribution of the Eu^{3+} ions and CdS nanocrystals within the silica matrix can be modified by changing the synthesis conditions. In this sense, experimental parameters such as temperature and reaction times were optimized in order to reduce the size of CdS crystals and to improve the efficiency of lanthanide dispersion within the nanocomposite. However, due to the low solubility of the Eu^{3+} ions in the amorphous silica matrix, there was an inhomogeneous dispersion of these ions, forming segregated Eu^{3+} -rich nanoclusters randomly distributed within the glass. This fact contributed to the shortening of Eu^{3+} lifetime observed for this material, favouring non-radiative relaxation pathways.

With regard to the microstructural features, compared to those obtained for the undoped sample (chapter two), it seems that the introduction of the Eu^{3+} ions does not affect significantly the mechanism of CdS formation within the silica matrix. Furthermore, the trivalent lanthanide ions are very likely not incorporated in the CdS crystal lattice but are rather adsorbed on the nanocrystal surface. This is in good agreement with our photoluminescence studies that reveal the existence of energy transfer processes between CdS nanocrystals and Eu^{3+} ions when these species are in close vicinity.

A.2.3. Chapter four: Sol-gel synthesis of Eu^{3+} -doped and Eu^{3+} , Mn^{2+} -codoped ZnS nanocrystals in SiO_2 matrices

Silica glasses containing both ZnS nanocrystals doped with lanthanide and/or transition metal ions are attractive candidates to develop new light displays, sensors devices and laser emitters. In the previous chapter we reported the sol-gel synthesis and optical properties of Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals trapped in silica glasses exhibiting CdS \rightarrow Eu^{3+} energy transfer phenomena. In this chapter we have replaced CdS nanocrystals by ZnS with the aim of studying the effect of the band-gap width in the semiconductor \rightarrow lanthanide energy transfer process.

Additionally the role of a second doping ion (Mn^{2+}) in the $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer mechanism has also been investigated.

ZnS nanocrystals with an average size of (5.5 ± 0.6) nm, exhibiting both cubic and hexagonal phases, have been obtained *via* thermal decomposition of Zn^{2+} -DMSO complexes in a transparent silica matrix. Due to quantum confinement effects in the nanometric size regime, the equilibrium temperature for the cubic-to-hexagonal transition is significantly reduced from the bulk value and both ZnS polymorphs coexist in our samples. Furthermore there is an increase in the band gap energy value estimated from the absorption spectra (blue shift towards higher energy) that can also be explained as a quantum size effect, due to the electron confinement in a small volume.

It is well known that lanthanide ions are effective luminescent centers for lanthanide doped-semiconductor nanocrystals, because the excitation of the lanthanide ions can occur by the recombination of photogenerated carriers confined in the semiconductor, and subsequent energy transfer to the lanthanide ions. With regard to Eu^{3+} -doped ZnS nanocrystals, the probability for the $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer process is small because of the large energy mismatch the ZnS conduction band states and Eu^{3+} intra- $4f^6$ levels. Nevertheless the incorporation of Mn^{2+} ions in ZnS is found to distort the host lattice and to generate many blue emitting defect states that are resonant with Eu^{3+} intra- $4f^6$ levels, giving rise to an enhancement of the $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ interaction. Thus, Eu^{3+} and Mn^{2+} -codoped ZnS nanocrystals exhibit not only the typical $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ line emission but also broad band blue emission due to the defect states which play a key role in the $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ transfer mechanism.

Since Eu^{3+} ions cannot be incorporated into ZnS lattice, they have been found to be distributed within the silica matrix and in close vicinity of the ZnS nanocrystals (e.g. located on the surface). Otherwise no $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer would be possible. Unfortunately, the existence of Eu^{3+} segregated nanodomains has been again evidenced by HRTEM and fluorescence decay

measurements. Hence, a reduction of the Eu^{3+} lifetime values has been observed as high local concentrations of these ions facilitate non-radiative relaxation processes. This point will be taken into account in the next chapter in order to minimize Eu^{3+} clustering to design more efficient optical materials.

A.2.4. Chapter five: Colloidal synthesis of Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals and study of the $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer mechanism

Colloidal chemistry has been widely used as a developed methodology in order to have control over the particle size, shape and specially surface, which is critical for obtaining high quantum efficiencies by minimizing non-radiative decay pathways associated with surface defects. Thus, the formation and stabilization of nanosized colloidal particles demand careful attention to the preparation conditions. In this chapter, we describe the synthesis of Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals at room temperature through a simple methodology based on the precipitation of CdS nanocrystals capped with 1-thioglycerol. This synthetic approach has been adopted with the aim of obtaining a better degree of lanthanide dispersion within the nanomaterial, which leads to an improvement of the quantum efficiency by minimizing Eu^{3+} aggregation processes.

The structural features of this material have been studied in detail by XRD, HRTEM and SAED, revealing the formation of nearly spherical particles with an average diameter of (3.5 ± 0.5) nm and hexagonal structure (wurtzite polymorph). Due to the quantum confinement effect in the nanometric size regime, an increase in the band gap energy value is evidenced from the absorption spectra compared to the bulk CdS band gap.

Steady-state and time-resolved photoluminescence studies in the temperature range 14-300 K reveal an effective $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer process involving CdS surface localized states and mediated by a thermally activated exchange mechanism. Moreover, the analysis of the optical data also points out the presence of two distinct Eu^{3+} local coordination sites with

different relaxation kinetics. Finally, the analysis of the 5D_0 lifetime values found in the present study permits us to conclude that a more efficient and homogeneous dispersion of Eu^{3+} ions is achieved by using this alternative synthetic approach based on the precipitation of thiol-capped Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals.

A.3. Conclusions

(i) A simple one-pot sol-gel methodology has been employed along the thesis to prepare II-VI semiconductor nanocrystals, confined and randomly dispersed, in silica matrices. By this procedure, CdS and ZnS nanocrystals are generated by thermal decomposition of Cd^{2+} and Zn^{2+} -DMSO complexes formed in solution during the heating treatment (350-500 °C) of the xerogels.

(ii) Although we attempted to prepare CdS nanocrystals embedded in other different sol-gel matrices, namely TiO_2 and ZrO_2 , no CdS crystallization was observed in the annealed samples because of the decomposition of the freshly formed CdS nanocrystals during the corresponding thermal treatments.

(iii) The optical responses of the CdS and ZnS nanocrystals embedded in SiO_2 matrices have been modified by doping these materials with Eu^{3+} ions. In this sense, the synthesis conditions have been varied in order to modify the distribution of the lanthanide ions and the semiconductor nanocrystals within the silica glass. The influence of these variations on the final structure and optical properties of these materials have been analyzed in detail.

(iv) However, due to the low solubility of the lanthanide ions within the amorphous silica matrix, there was an inhomogeneous dispersion of these ions, forming segregated nanodomains and providing shorter lifetime values.

(v) In the case of Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals, an accurate spectroscopic study revealed the existence of an effective $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer process when these species are spatially close (e.g. adsorbed on the CdS surface). By contrast, when CdS nanocrystals are replaced by ZnS, a wider band-gap semiconductor, the probability for an energy transfer $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ is small due to the large energy mismatch between the ZnS and Eu^{3+} levels. Nevertheless the incorporation of Mn^{2+} as a codoping ion is found to distort the host lattice and to generate many blue emitting defect states that are resonant with Eu^{3+} intra- $4f^6$ levels, giving rise to an enhancement of the $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ interaction. In both cases (CdS and ZnS nanocrystals) an increase in the band-gap energy value, due to the quantum confinement effect, is observed.

(vi) An alternative synthetic approach, based on the direct precipitation of Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals in the presence of 1-thioglycerol, has been adopted providing longer lifetime values than those found for the sol-gel derived Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals. In this case the analysis of the optical data evidences a more efficient and homogeneous dispersion of the lanthanide ions, a strong quantum confinement and an effective $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer in the relaxation process.

(vii) Furthermore, the $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ transfer mechanisms have been further studied through the variation of the emission spectra in the temperature range 14-300 K revealing the presence of a thermally activated non-radiative mechanism for CdS nanocrystals related emission. Thus, energy can be significantly transferred from CdS nanocrystals to Eu^{3+} centres, involving surface localized states, *via* an exchange mechanism.

PUBLICACIONES/PUBLICATIONS

Eu³⁺-doped CdS nanocrystals in SiO₂ matrices: one-pot sol–gel synthesis and optical characterization

Beatriz Julián,^{*ab} José Planelles,^a Eloisa Cordoncillo,^a Purificación Escribano,^a Patrick Aschehoug,^b Clément Sanchez,^b Bruno Viana^b and Fabienne Pellé^b

Received 30th August 2006, Accepted 26th September 2006

First published as an Advance Article on the web 12th October 2006

DOI: 10.1039/b612519k

An enhancement of the europium luminescence has been reported in Eu-doped SiO₂ materials by interaction with adsorbed CdS nanoparticles. In this paper, the preparation of homogeneous Eu³⁺-doped CdS nanocrystals embedded in SiO₂ sol–gel matrices by a simple “one-pot” method is reported. The synthesis conditions have been varied in order to modify the distribution of the lanthanide ions and the CdS nanoparticles within the nanocomposite. The structural modifications involve different strengths in the Eu³⁺–CdS interaction. The effect of these interactions on the Eu³⁺ luminescence is discussed. The absorption, excitation and emission spectra of the Eu³⁺ species, as well as the time-resolved luminescence, revealed the existence of an efficient CdS → Eu³⁺ energy transfer, responsible for the increase in the fluorescence intensity. However, when these species are spatially close, a diminution of the total emission and lifetime values is observed as a result of a back transfer from the Eu³⁺ ions to CdS nanoparticles.

Introduction

Semiconductor nanocrystals have received much attention due to their physical and chemical properties,¹ especially for their ability to store excess electrons and positive holes,² changes in electronic properties upon surface modifications,³ photo-electron emission,⁴ *etc.* The size and shape dependent optical properties of these nanoparticles (NP) render them attractive candidates as tunable light absorbers and emitters in optoelectronic devices⁵ and more recently as fluorescent probes of biological systems.⁶

In general, the handling of nanometer-sized particles is quite difficult, therefore their incorporation in transparent matrices has been studied in the last decade, giving promising materials for non-linear optics and optical switching.^{7–9} Among them, CdS-doped glasses are particularly interesting due to the extended use of CdS as a phosphor, a photovoltaic cell, a field effect transistor, a heterojunction laser, an acoustic amplifier, *etc.* Thus, many publications concerning CdS doped silica^{10,11} or zirconia¹² prepared by the sol–gel technique have appeared in recent years. This methodology offers enormous advantages in comparison to classical solid-state synthetic routes such as the mild synthetic conditions (low-temperature processing, use of organic solvents, molecular precursors...), the high homogeneity and purity of the final material, and the versatility (tunable properties, easy and controlled shaping, miniaturization...), which are fundamental for the development of new advanced materials.

A simple sol–gel route for preparing crystalline CdS nanoparticles confined and randomly dispersed in silica glasses was described by Cordoncillo *et al.*^{13,14} It consists of the reaction of a complex solution of tetraethyl orthosilicate (Si(CH₃CH₂O)₄, TEOS) and cadmium acetate (Cd(CH₃COO)₂) in dimethyl sulfoxide (DMSO), which acts as a solvent and a sulfur source, thus avoiding the use of H₂S gas in the synthesis of CdS. The interaction between Cd²⁺ and S^{2–} ions and the further crystallization of CdS nanocrystallites seems to be triggered by the ambidentate character of DMSO, according to the Pearson approach about the hardness and softness of acids and bases. After heat treatment at 350 °C, hexagonal CdS nanocrystals are embedded in the amorphous and transparent silica medium.

Unique optical properties are expected when doping this complex material with rare earth ions. Several authors report that luminescence of Eu³⁺ ions can be highly enhanced by interaction with CdS nanoparticles.^{15–18} Most of the works are based on the adsorption of CdS nanocrystals at the surface of Eu-doped SiO₂ sol–gel materials after impregnation. Several possible mechanisms are proposed for the enhancement of the fluorescence, such as energy transfer from a surface trap in the CdS particles to Eu³⁺ ions located close to the boundary between CdS and the silica gel,¹⁷ or energy transfer from excited levels of the CdS (after excitation involving electron–hole pairs but not followed by radiative relaxation),¹⁸ *etc.*

In this paper, the synthesis of Eu³⁺-doped CdS nanocrystals embedded in SiO₂ sol–gel matrices is reported. The influence of the synthesis conditions on the structure of these materials and the optical properties of the Eu³⁺ species have been studied. We will try to shed light on the luminescent interaction processes between the Eu³⁺ ions and the CdS nanocrystals randomly dispersed in the SiO₂ matrices.

^aDepartamento de Química Inorgánica y Orgánica, ESTCE, Universitat Jaume I, 12071, Castellón, Spain. E-mail: julian@qio.uji.es; Fax: +34 964 728214; Tel: +34 964 728234

^bLaboratoire de Chimie de la Matière Condensée, CNRS-UMR 7574, 75231, Paris, France. E-mail: bruno-viana@enscp.fr; fabienne-pelle@enscp.fr; Fax: +33 146347489; Tel: +33 153737933

Experimental

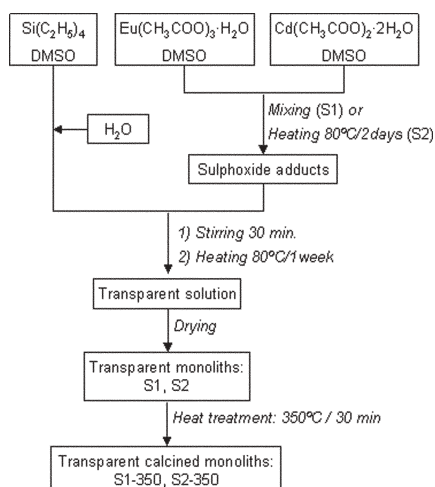
Sample preparation

Eu³⁺-doped CdS–SiO₂ monoliths were synthesized following the experimental procedure shown in Scheme 1.

In a typical synthesis, a solution of cadmium acetate (Cd(CH₃COO)₂·2H₂O, 99%, Panreac) and europium acetate (Eu(CH₃COO)₃·H₂O, 99.9%, Strem) dissolved in the minimum amount of DMSO (dimethyl sulfoxide, Panreac) are mixed and left stirring for 30 min (sample labeled as S1) or heated at 80 °C for 2 days (sample labeled as S2). The solution S1 or S2 is added to a mixture of tetraethyl orthosilicate (Si(OC₂H₅)₄, Strem, 99%), DMSO, and water. In both cases, the Si : Cd : Eu : H₂O molar ratio was 97.6 : 1.7 : 0.7 : 70.6. After stirring for 30 min at room temperature, the resulting solution is heated at 80 °C for a week. Finally, different amounts of the final solution are poured into vessels and allowed to dry first at room temperature and afterwards by means of infrared lamps. Transparent and colorless monoliths of ~2 mm thickness were obtained, as shown in Scheme 1. After drying, both samples were fired in a furnace at 350 °C for 30 min with a heating rate of 5 °C min⁻¹. This treatment was chosen according to the results of thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). After firing, the samples showed a yellowish coloration. As references for optical measurements, non-doped CdS : SiO₂ and Eu³⁺-doped SiO₂ samples were also prepared following the same experimental procedure.

Characterization techniques

DTA and TG measurements were performed in a TGA/SDTA 850 Mettler Toledo instrument, from 25 to 500 °C with a heating rate of 5 °C min⁻¹. Experiments were carried out in a 150 µL Pt crucible under air atmosphere. The characterization by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was carried out on a Philips CM20 (200 kV) microscope (CME, Orleans University, France). For this analysis, the ground samples were dispersed in ethanol and a



Scheme 1 Flow chart of the sol–gel synthesis of Eu³⁺-doped CdS–SiO₂.

drop was deposited onto a carbon-coated copper grid. Absorption spectra were recorded in a Cary 5 Varian spectrophotometer using an attenuator in order to avoid saturation of the absorption signal. Excitation spectra were performed in an Eclipse (Varian) spectrofluorimeter. Emission spectra were recorded using an OPO (optical parametric oscillator) pumped by the third harmonic of a Thales Q-switched Nd : YAG laser as excitation source. An ICCD Roper Scientific camera (intensified charge coupled device) coupled to a HR 250 Jobin-Yvon monochromator was used to detect and analyze the fluorescence. The spectra were recorded in the range of emission of Eu³⁺, *i.e.*, between 500 and 750 nm, upon excitation at 466 nm (⁷F₀ → ⁵D₂ transition). Emission spectra were recorded using a delay time of 10 µs in order to observe only the ⁵D₀ → ⁷F_J emission bands, and hence removing the emission from ⁵D₁ and ⁵D₂ levels with lifetime values in the microsecond range. Time-resolved luminescence measurements were performed with λ_{exc} = 355 nm and λ_{em} = 615 nm (⁵D₀ decay) and lifetime values were extracted from decay profiles. All optical measurements were carried out at room temperature.

Results and discussion

Microstructural characterization

The first characterization of the Eu³⁺-doped CdS–SiO₂ samples was performed by X-ray diffraction. The patterns of the raw monoliths (S1 and S2) exhibited the typical vitreous halo characteristic of amorphous materials. After firing at 350 °C, wide peaks attributed to crystalline CdS (wurtzite phase) were detected in the patterns of both samples. These results are in agreement with those reported by Cordoncillo,^{13,14} indicating that incorporation of the Eu³⁺ doping element does not affect significantly the mechanism of CdS formation in the silica matrix. XRD patterns of CdS : SiO₂ nanocomposites were already shown by Cordoncillo; therefore, this paper focuses on the study by transmission electron microscopy (TEM).

TEM micrographs revealed differences in the microstructures of the as-synthesized S1 and S2 monoliths. Whereas the S1 system exhibits a homogeneous distribution (not shown), in S2, dispersed aggregates in the silica matrix can be observed (see Fig. 1a). Electron X-ray diffraction (EDX) microanalyses were performed in order to determine the composition of these aggregates but their size was smaller than that of the detection area and no reliable conclusions could be extracted. However, the different image contrast suggests that they mainly contain elements with high electronic density (*i.e.* Cd cations).

The differences found in the microstructures of the samples must certainly be attributed to the mixing degree reached during the first step of the sol–gel synthesis. In sample S1, the DMSO solution containing Eu(III) and Cd(II) precursors was rapidly mixed with TEOS, and therefore, a good dispersion of the different elements is expected, providing a great homogeneity to the amorphous material. On the other hand, in S2, the Eu(III) and Cd(II) precursors are kept at 80 °C for 2 days, which leads to sulphoxide adduct formation, and only then added to the prehydrolyzed silicon alkoxide solution. The generation of this adduct obeys the known ambidentate

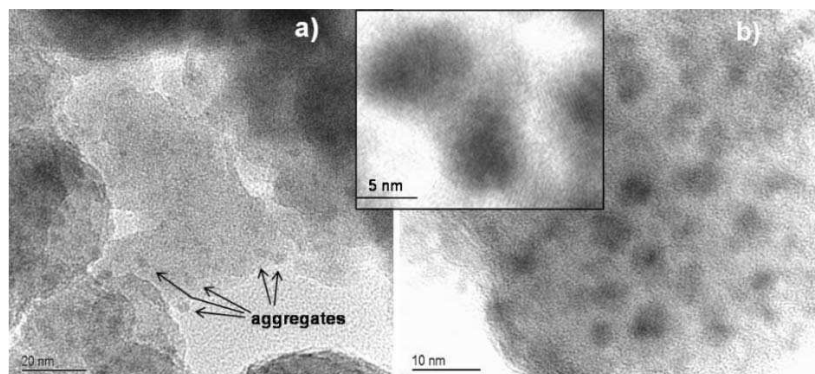


Fig. 1 TEM micrographs of the Eu^{3+} -doped CdS-SiO_2 samples: a) S2 before heat treatment and b) S1 after heat treatment. Inset in b) is a HRTEM micrograph showing the nanocrystallization in sample S1-350 °C.

character of DMSO to coordinate by either oxygen or sulfur ions, which could allow the links between S^{2-} and O^{2-} with Cd^{2+} and Eu^{3+} according to Pearson's approach of hard and soft acids and bases. From TEM results, it seems that once this adduct is formed, the addition of the TEOS solution is not able to break some of these links, leading to a homogeneous silica matrix with dispersed non-crystalline "Cd-S" aggregates.

In the homogeneous as-synthesized S1 sample, nanometric aggregates clearly appear after heat treatment at 350 °C, as shown in Fig. 1b. The aggregates already observed in the as-synthesized S2 slightly increase their size after thermal treatment. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) evidences the crystalline nature of the nanoaggregates in both annealed samples (see the inset of Fig. 1b). The sizes of the nanocrystals are about 5 nm and 10 nm for S1-350 °C and S2-350 °C, respectively. These results agree with those reported by Cordoncillo *et al.*^{13,14} and can be explained by the thermal decomposition of the Cd^{2+} -DMSO adducts leading to crystalline CdS nanoparticles dispersed within the silica matrix.

No information about the rare earth localization has been obtained because of the low molar percentage of this element in the samples. However, optical characterization will shed some light on the distribution of this ion within the material.

Optical characterization

Absorption spectra of the samples before and after heat treatment are illustrated in Fig. 2.

The as-prepared S1 and S2 monoliths exhibit high transparency in the visible wavelength region since silica absorbs in the UV range and no significant absorption characteristic of CdS nanoparticles (NP) is detected. This indicates that CdS NP are not crystallized. However, after annealing at 350 °C, both spectra presented the absorption edge characteristic of nanocrystalline CdS. Following the procedure reported in ref. 10 the inflexion points of these curves were calculated from the minima of their first derivatives, giving absorption edges located at 511 nm and 516 nm for S1-350 °C and S2-350 °C, respectively. These wavelengths are slightly shorter than that

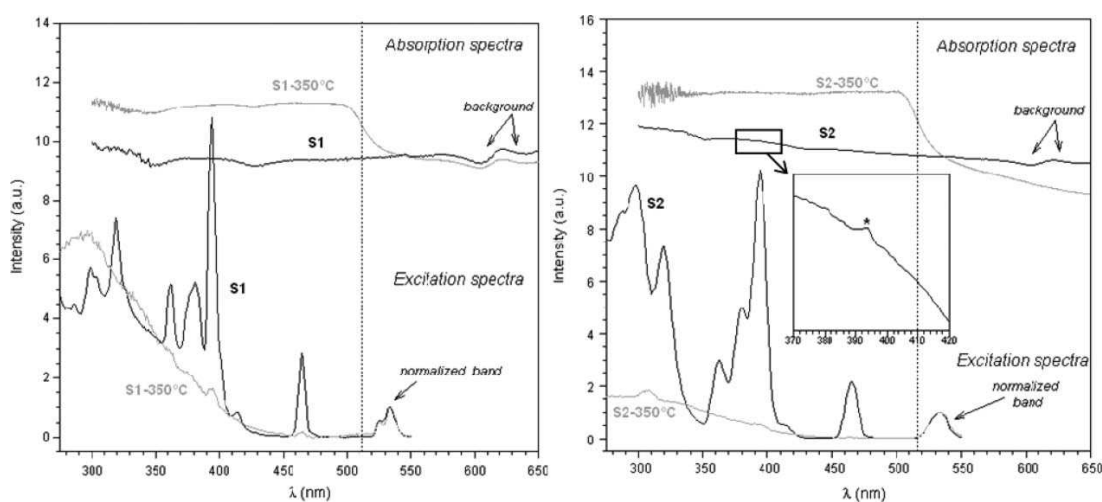


Fig. 2 Absorption and excitation spectra of the Eu-doped CdS-SiO_2 samples (S1 and S2) before and after heat treatment. The intensity scale (in arbitrary units) has been modified in order to better show all the spectra.

of bulk CdS crystals and in the limit of the size effect, since it is admitted that for CdS nanoparticles with size larger than 8 nm the absorption band edge lies at about 520 nm.^{1,10,15,19}

Concerning the Eu^{3+} species, absorption bands corresponding to the forbidden 4f–4f transitions are usually weak. In our samples, a small absorption located at 394 nm (noted with an asterisk in the inset of Fig. 2b) was detected and attributed to the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ transition.

Photoluminescence excitation spectra of the samples performed monitoring the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition (615 nm) are also presented in Fig. 2. For the sake of comparison, they were normalized to the ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_1$ excitation band (525–535 nm) since this transition is dipolar magnetic, so its intensity is independent of the host lattice and, furthermore, this transition is almost out of the absorption range of the CdS nanoparticles.

For non-annealed S1 and S2 samples, the excitation spectra exhibit the bands associated with the Eu^{3+} 4f–4f transitions at 362 nm (${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$), 380 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$), 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 414 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$), 465 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$), 526 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$), 534 nm (${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$). Thus, when CdS is not crystallized, even if “CdS” aggregates are present (*i.e.* the case of S2 sample), the excitation features are characteristic of Eu^{3+} species. The emission occurs from ${}^5\text{D}_J$ levels towards ${}^7\text{F}_J$ manifolds.

However, after thermal-induced CdS crystallization, all the excitation bands lying in the absorption range of CdS nanoparticles drastically reduce in intensity and almost vanish.

From these results, the Eu^{3+} optical excitation pathway in the presence of CdS nanoparticles is different from that without NP. The disappearance of excitation bands from multiplets in resonance with the CdS absorption could be attributed to an energy transfer from Eu^{3+} ions to CdS nanoparticles. This hypothesis will be supported by the ${}^5\text{D}_0$ dynamics study presented in the following section. Furthermore, the observation of the CdS absorption in the excitation spectra of Eu^{3+} means that back transfer CdS \rightarrow Eu^{3+} is efficient. The proposed mechanism for these transfers can be illustrated as shown in Fig. 3.

Fig. 4 presents the emission spectra of the raw and annealed Eu-doped samples recorded at room temperature upon excitation at 535 nm (${}^5\text{D}_1$ level). All spectra were normalized to the band associated to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (located at ~ 590 nm) since the probability of this parity-allowed magnetic dipole transition is host independent and therefore it can be considered as a reference.

The emission spectra show broad bands located at around 580, 595, 613, 652 and 703 nm, which correspond to the radiative emissions from the ${}^5\text{D}_0$ initial state to the ${}^7\text{F}_J$ final state ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4), respectively. The inhomogeneous broadening of the spectral features suggests that the lanthanide ions are located in several and disordered coordination environments in these matrices.

The presence of the forbidden ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition at around 580 nm and the high intensity of the electric dipole transitions ($\Delta J = 2, 4$) denote a very low symmetry of the Eu^{3+} surroundings. In particular, the appearance of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition indicates that Eu^{3+} ions are located in a coordination sphere with a low symmetry such as those of C_{nv} , C_n or C_s

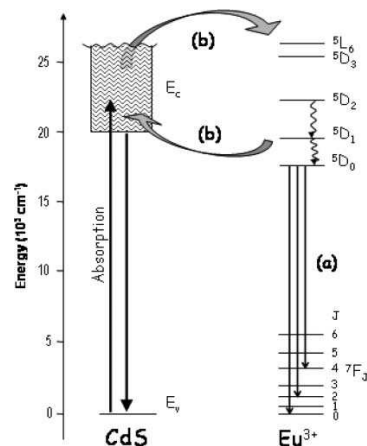


Fig. 3 Optical mechanism proposed from the results of the excitation and absorption spectra. Pathway (a) is the radiative relaxation of Eu^{3+} ions from ${}^5\text{D}_J$ to ${}^7\text{F}_J$ manifolds, and pathway (b) corresponds to the resonance of Eu multiplets with the CdS NP (transfer CdS–Eu and back-transfer Eu–Cd are represented).

symmetry groups.²⁰ The intensity of the so-called “hypersensitive” ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition in comparison with that of the magnetic dipolar ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition is commonly related to the “asymmetry” of the Eu^{3+} site. It has been established that this ratio increases when the lattice environment is distorted due to the odd parity crystal field parameters. In order to make a quantitative analysis, the spectra were first corrected from the response of the detection system (monochromator and ICCD) and then deconvoluted. As an example, the result of such a deconvolution for the S2-350 °C sample is presented in

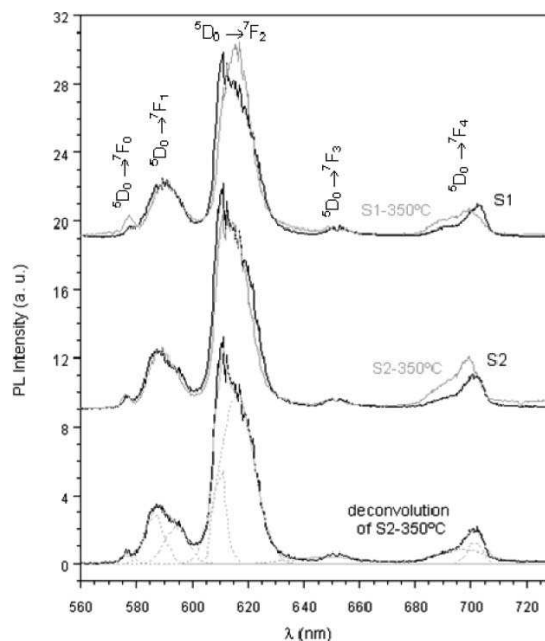


Fig. 4 Emission spectra of the Eu-doped CdS–SiO₂ samples (S1 and S2) before and after heat treatment ($\lambda_{\text{exc}} = 535$ nm).

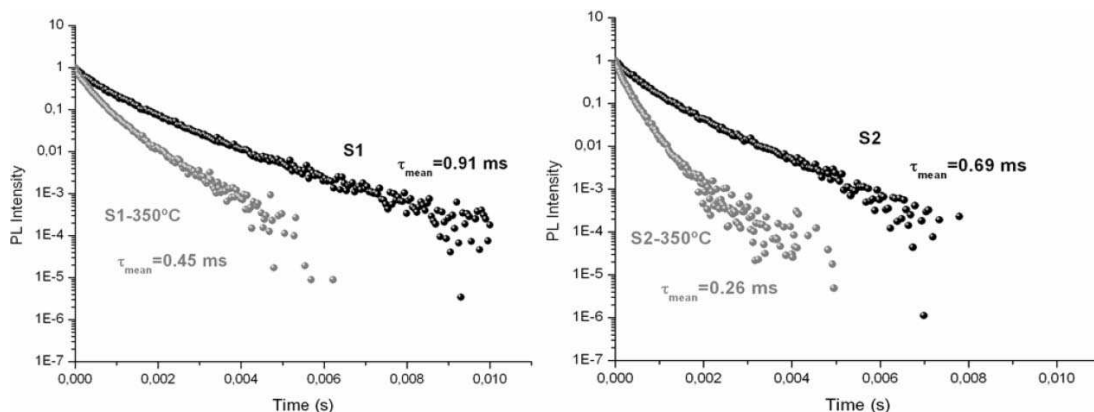


Fig. 5 Time-resolved luminescence of the Eu-doped CdS-SiO₂ samples (S1 and S2) before and after heat treatment. These measurements were performed at 300 K with $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 615$ nm ($^5\text{D}_0$ decay).

Fig. 4. The integrated intensities of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 4$) bands were extracted and the “asymmetry” ratio was calculated, obtaining values of about 4 (between 3.6 and 4.3). These values are characteristic of Eu^{3+} ions in highly asymmetric local surroundings, in agreement with the values typically found in sol-gel derived materials ranging from 3 to 6.^{21–26} The similar values found in all the samples indicate that there are no major differences in the Eu^{3+} surroundings in terms of symmetry.

There is another factor that has not been mentioned until now and that usually has an important influence on the luminescence mechanisms: the presence of OH groups in the Eu^{3+} environment. Since sol-gel processes involve hydrolysis and condensation reactions, hydroxyl groups are certainly retained in the materials and often located in the coordination shell of the europium ions. Therefore, they can modify the symmetry of the europium site but mainly favor the non-radiative relaxation phenomena (*i.e.* lifetime values).

In the emission spectra shown in Fig. 4 no significant variations are observed between annealed samples, where most of the OH groups must be removed, and as-prepared Eu-doped CdS-SiO₂ samples. This could indicate that the disorder and the high asymmetry in the Eu^{3+} surroundings control the fluorescence features. Furthermore, organic moieties can still be present in the annealed sample, as suggested by Meltzer *et al.*²⁷

Time-resolved luminescence was recorded at 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition) upon laser excitation at 355 nm. Fig. 5 shows the decay curves obtained for the as-synthesized and fired samples.

The luminescence intensity does not decrease exponentially with time. We attempted to fit the decay profile with two exponentials. However, the results were not reliable, and then we calculated a mean lifetime value using this equation:

$$I = \frac{\int_{t_0}^{t_1} I(t) dt}{\int_{t_0}^{t_1} I(t) dt}$$

where $t_0 = 0$ and t_1 is the time value where the luminescence intensity reaches the background. Using this procedure,

lifetime values ranging from 0.26 to 0.91 ms (see Fig. 5) were extracted. These τ values are similar or even longer than some reported for Eu-doped sol-gel matrices^{28,29} and europium organic complexes embedded in sol-gel hosts,^{30–33} which corroborates the potential of these samples as photonic materials. The non-single exponential behavior of the curves could be attributed to the disorder affecting the Eu environment, which agrees well with the inhomogeneous broadening of the emission bands.

The lifetime value obtained for the raw S1 sample ($\tau = 0.91$ ms) is longer than that of the S2 one ($\tau = 0.69$ ms). Since both samples contain OH groups and organic matter, and CdS is not crystallized, this behavior could be explained by the microstructure of the samples. In Fig. 6 the expected

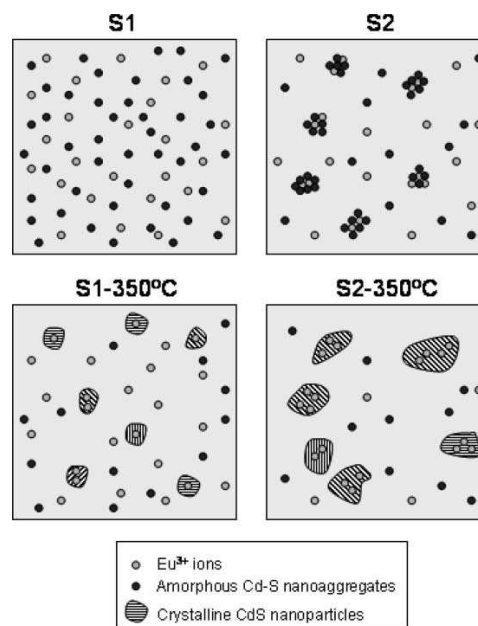


Fig. 6 Schematic representation of the structure expected for the samples.

distribution of the different elements in the materials is represented.

In S1, Eu^{3+} ions are presumably randomly distributed in the homogeneous nanocomposite, whereas in S2, as Eu^{3+} ions were heated for 2 days with the Cd–S adduct, most of them should be retained inside the amorphous nanoaggregates, leading to a high Eu^{3+} local concentration. As a consequence, the probable existence of Eu–Eu interactions could be responsible for the shorter lifetime value found in S2 than in S1.

After heat treatment, the lifetime values significantly decrease. This effect is the opposite of the expected one after thermal treatment which removes luminescence killer species such as OH groups. However, the shorter lifetime observed after heating could be associated to the Eu–CdS interaction (see Fig. 5). The $\text{Eu} \rightarrow \text{CdS}$ energy transfer evidenced in the excitation spectra presented in Fig. 2 induces a shortening of the Eu lifetime. The lifetime diminution is quite important in both samples but it presents a major effect in sample S2. This could again be explained by the structure of the material. After heat treatment, even if thermal diffusion allows CdS nucleation and crystallization in both samples, it is reasonable to think that interactions between CdS and Eu in S2-350 °C (sample showing nanoaggregates in the raw monolith) are stronger than in S1-350 °C.

Other authors who studied the optical properties of Eu-doped silica films after impregnation with CdS sols¹⁵ observed an enhancement of the europium luminescence with the presence of CdS. In their samples, a $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}$ transfer must enhance the Eu^{3+} optical response. However, in our samples a double $\text{CdS} \leftrightarrow \text{Eu}$ transfer giving a negative effect in the rare earth luminescence has been demonstrated from excitation spectra and decay curves. The explanation may reside in the short Eu–CdS distance which controls the electronic and optical interactions between the rare earth specie and the semiconductor nanocrystal.

Owing to the very low oscillator strength of the $\text{Eu}^{3+} 4f^6-4f^6$ transitions, the Judd–Ofelt method cannot be used to calculate the intensity parameters Ω_i ($i = 2, 4, 6$) and then the spontaneous radiative rate of the ${}^5\text{D}_0$ emitting level. However, from the ratio of the intensity of forced electric dipole transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4$) to the magnetic dipole allowed one ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, it is possible to extract Ω_2 and Ω_4 . Indeed, the emission rate of a transition $i \rightarrow j$ is expressed as:

$$A_{ij} = \frac{64e^2}{3h\lambda_{ij}^3} \frac{1}{(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] \sum_{i=2,4,6} \Omega_i |\langle U^i \rangle|^2$$

where λ_{ij} is the average wavelength of the transition $i \rightarrow j$, n the refractive index at λ_{ij} , Ω_i the intensity parameters and $|\langle U^i \rangle|^2$ the doubly reduced matrix elements of the unit tensor operator connecting states i and j . In the case of Eu^{3+} , Ω_i calculation from emission spectrum is possible since A_{02} , A_{04} and A_{06} only depend on Ω_2 , Ω_4 and Ω_6 respectively.

The radiative emission rates A_{0J} are deduced following:

$$A_{0J} = A_{01} \frac{I_{0J} \nu_{01}}{I_{01} \nu_{0J}}$$

where $J = 2, 4, 6$, A_{01} is the magnetic dipole transition rate assumed constant and equal to 50 s^{-1} ,³⁴ I_{0J} and ν_{0J} the

Table 1 Intensity parameters, spontaneous emission rate, radiative decay ($\tau_0 = A_{\text{rad}}^{-1}$), experimental decay and quantum efficiency of the Eu-doped CdS– SiO_2 samples (S1 and S2) before and after heat treatment

Sample	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	τ_0/ms	$\tau_{\text{exp}}/\mu\text{s}$	η (%)
S1	6.20	1.39	243.2	4.11	913	22
S1-350 °C	7.37	2.10	288.0	3.47	450	13
S2	6.98	1.31	264.3	3.78	691	18
S2-350 °C	6.16	2.56	266.3	3.76	256	7

emission intensity and the average frequency of the transition $0 \rightarrow I$ respectively.

The total spontaneous emission rate is calculated by summing over A_{0J} radiative emission rates ($A_{\text{rad}} = \sum J A_{0J}$). The intensity parameters and A_{rad} calculated following this procedure are summarized in Table 1.

It should be noted that the main uncertainty arises in the local field term $[n(n^2 + 2)^2/9]$ which requires the precise knowledge of the refractive index. In the case of composite materials (the case of glasses with semiconductor nanoparticles), reliable values of the refractive index are difficult to obtain so we used an effective refractive index as suggested by Meltzer *et al.*²⁷ The contribution of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ transition can be neglected since $|\langle U^6 \rangle|^2$ is very weak. The radiative decay τ_0 and the quantum efficiency η are calculated as usual: $\tau_0 = A_{\text{rad}}^{-1}$, $\eta = \tau_{\text{rad}}/\tau_0$. These values underline the better dispersion of Eu ions in the S1 system and the back transfer $\text{Eu} \rightarrow \text{CdS}$ occurring after crystallization of CdS at 350 °C.

Conclusions

A “One-pot” sol–gel method has been employed to synthesize transparent Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals embedded in SiO_2 amorphous matrices. Variations in the synthesis conditions have allowed the modification of the lanthanide and CdS distribution in the amorphous silica. The structural features have been studied by transmission electron microscopy but the extent of the interactions between Eu^{3+} ions and CdS has been underlined by an accurate analysis of the optical response of the emitting centers. The absorption and excitation spectra showed important changes in their profiles after crystallization of CdS by annealing at 350 °C. These results, together with the steady-state and time-resolved luminescence of the Eu^{3+} species revealed the existence of an energy transfer $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ and a back transfer from the Eu^{3+} ions to CdS nanoparticles, which resulted in a global decrease of the luminescence intensity.

Acknowledgements

This research was supported by the Spanish Government (Ministerio de Educación y Ciencia: MAT-2005-00541) and Bancaixa Foundation-Universitat Jaume I (P1-1B2003-27) Projects. B. Julián specially thanks MEC for her postdoctoral grant, respectively. Furthermore, B. Julián and C. Sanchez are grateful to FAME European Network of Excellence for financial support.

References

- 1 A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5457.
- 2 A. Henglein, A. Fojtik and H. Weller, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 441.
- 3 L. Spanhel, M. Haase and H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5649.
- 4 M. Haase, H. Weller and A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 4706.
- 5 X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A. P. Alivisatos, *Nature*, 2000, **404**, 59.
- 6 M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A. P. Alivisatos, *Science*, 1998, **281**, 2013.
- 7 R. Reisfeld, New Materials for nonlinear optics, in *Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Applications (Structure and Bonding)*, vol. 85, ed. R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, Springer-Verlag Telos, New York, 1996, p. 99.
- 8 A. I. Ekimov, A. L. Efros and A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.*, 1981, 56.
- 9 R. Reisfeld, Nanoparticles in amorphous solids and their non-linear properties, in *Non-linear Spectroscopy of Solids. Advances and Applications, NATO ASI Series*, vol. 339B, ed. B. di Bartolo and B. Bowlby, Plenum Press, New York, 1994, p. 491.
- 10 H. Minti, M. Eyal, R. Reisfeld and G. Berkovic, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **183**, 277.
- 11 L. Spanhel, E. Arpac and H. M. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **147**(148), 657.
- 12 M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen and R. Tenne, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 2541.
- 13 E. Cordoncillo, P. Escibano, G. Monrós, M. A. Tena, V. Orea and J. Carda, *J. Solid State Chem.*, 1995, **118**, 1.
- 14 E. Cordoncillo, J. B. Carda, M. A. Tena, G. Monros and P. Escibano, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997, **8**(1/2/3), 1043.
- 15 S. T. Selvan, T. Hayakawa and M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **291**, 137.
- 16 T. Hayakawa, S. T. Selvan and M. Nogami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2000, **19**, 779.
- 17 T. Hayakawa, S. T. Selvan and M. Nogami, *J. Lumin.*, 2000, **87-89**, 532.
- 18 R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer and M. Zelner, *Mater. Lett.*, 2000, **45**, 154.
- 19 M. Nogami and A. Nakamura, *Phys. Chem. Glasses*, 1993, **34**, 109.
- 20 C. K. Jorgensen and R. Reisfeld, *J. Less-Common Met.*, 1983, **93**, 107.
- 21 D. Levy, R. Reisfeld and D. Avnir, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **109**(6), 593.
- 22 C. Sanchez, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1990, **1328**, 40.
- 23 M. Nogami, T. Enomoto and T. Hayakawa, *J. Lumin.*, 2002, **97**, 147.
- 24 E. Cordoncillo, P. Escibano, F. J. Guaita, C. Philippe, B. Viana and C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2002, **24**, 155.
- 25 B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escibano, B. Viana and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3337.
- 26 B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escibano, B. Viana and C. Sanchez, *Nanotechnology*, 2005, **16**(11), 2707.
- 27 R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Feofilov, M. J. Dejneka, B. Tissue and H. B. Yua, *J. Lumin.*, 2001, **94-95**, 217.
- 28 H. You and M. Nogami, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12003.
- 29 R. Gonçalves, Y. Messaddeq and M. Atik, *Mater. Res.*, 1999, **2**, 11.
- 30 R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Pietraszkiewicz and S. Lis, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **349**, 266.
- 31 M. Tan, Z. Ye, G. Wang and J. Yuan, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2494.
- 32 R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Gaft, M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz and S. Bianketti, *Opt. Mater.*, 2003, **24**, 1.
- 33 X. L. Ji, B. Li, S. Jiang, D. Dong, H. J. Zhang, X. B. Ping and B. Z. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **275**, 52.
- 34 C. Mello-Donaga, S. Alves Jr and G. F. Sá, *J. Alloys Compd.*, 1997, **250**, 422.

Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol–gel synthesis for obtaining novel photonic materials†

José Planelles-Aragó,^{*,a} Beatriz Julián-López,^{*,a} Eloisa Cordoncillo,^a Purificación Escribano,^a Fabienne Pellé,^b Bruno Viana^b and Clément Sanchez^b

Received 2nd June 2008, Accepted 13th August 2008

First published as an Advance Article on the web 3rd October 2008

DOI: 10.1039/b809254k

Silica glasses containing both ZnS quantum dots (QDs) and luminescent lanthanide ions are attractive candidates to develop new lighting displays, sensor devices or laser emitters. This work reports an easy sol–gel method to prepare Eu³⁺-doped and Eu³⁺,Mn²⁺-codoped ZnS nanocrystals dispersed in a transparent silica matrix. Semiconductor nanocrystals with an average size of 5–6 nm and exhibiting both cubic and hexagonal phases were obtained at low temperature. The luminescent interactions between ZnS QDs, Eu³⁺ and Mn²⁺ ions provided materials with different optical responses but also gave information about the organization of the different species in the nanocomposite. Indeed, Eu ions were found to be both dispersed within the silica and located at the surface of the nanochalcogenide, the latter providing a ZnS → Eu³⁺ energy transfer. Incorporation of Mn²⁺ into the ZnS lattice induced the appearance of defect states that enhance the blue luminescence of the nanocomposite. These results underline the sensitivity of optical processes to the nature and organization of the active species, which is of vital importance for the design of photonic materials.

Introduction

The synthesis and optical studies of inorganic and hybrid nanostructured materials have become a major interdisciplinary area of research over the past 20 years.^{1,2} Semiconductor nanoparticles (NPs) play a major role in several new technologies, the intense interest in this area derives from their unique chemical, physical and electronic properties, which give rise to their potential uses in the fields of displays, lighting, sensors and lasers, as well as other areas.

Zinc sulfide (ZnS) as an important wide-bandgap (3.6 eV) semiconductor has been used as a key material for ultraviolet light-emitting diodes and injection lasers,³ flat-panel displays,⁴ electroluminescent devices and infrared windows.⁵

In recent years, some unique characteristics of ZnS nanocrystals different from bulk crystals have enlarged the range of applications. Among the wide-bandgap semiconductors, ZnS has a large exciton binding energy (40 meV) and a small Bohr radius (2.4 nm) which make it an excellent candidate for exploring the intrinsic recombination processes in dense excitonic systems.

Furthermore, ZnS nanocrystals or quantum dots, having sizes comparable to that of the bulk Bohr exciton radius, exhibit discrete electron energy levels with high oscillator strength

and strong luminescence due to the well known quantum confinement effects. Thus, the study of this nanosized semiconductor is of considerable importance and great efforts have been focused on their synthesis and physical properties.⁶ As one of the most important semiconductors, ZnS has been known for a long time as a versatile and excellent phosphor host material: when doped with appropriate ions, a variety of photoluminescent, cathodoluminescent,⁷ electroluminescent,⁸ and thermoluminescent⁹ properties can be achieved. The luminescence characteristics of impurity-activated ZnS nanocrystals differ markedly from those of bulk ZnS. Yang *et al.*¹⁰ give two reasons for this behavior: first, the high degree of dispersion in the nanocrystalline system; second, the size-dependent properties of semiconductor nanoparticles. It is well known that rare earth (RE) elements are effective luminescent centres for RE-doped semiconductors, because the excitation of the RE ions can occur by the recombination of photogenerated carriers confined in the semiconductor, and subsequent energy transfer to the RE ions.¹¹

In a previous work¹² we reported the synthesis and optical study of Eu³⁺-doped CdS nanocrystals embedded in silica matrices. Lanthanide doped CdS nanoparticles confined and randomly dispersed in highly transparent silica glasses were prepared by an easy one-pot sol–gel methodology that provides excellent optical properties.¹³ An accurate spectroscopic study revealed the existence of energy transfer processes between CdS nanocrystals and europium ions when these species are spatially close. However, very short distances between the active species led to back-transfer processes and a reduction of the luminescence. When CdS nanocrystals are replaced by ZnS, a more extended, useful and less toxic semiconductor, important changes in the optical properties of the material are expected. Since the ionic radius of the Cd²⁺ ion is larger than that of the

^aDepartamento de Química Inorgánica y Orgánica, ESTCE, Universitat Jaume I, 12071, Castellón, Spain. E-mail: jplanell@qio.uji.es; julian@qio.uji.es; Fax: +34 964 728214; Tel: +34 964 728234

^bLaboratoire de Chimie de la Matière Condensée, CNRS-UMR 7574, 75231, Paris, France. E-mail: bruno-viana@enscp.fr; Fax: +33 146347489; Tel: +33 153737933

† Electronic supplementary information (ESI) available: ATR-FTIR spectra of as-synthesized and fired EZS samples. See DOI: 10.1039/b809254k

Zn²⁺ ion (0.78 and 0.60 Å respectively in four-fold coordination for blende-type structures),¹⁴ it is expected that Eu³⁺ ions (with an ionic radius of 1.07 Å for eight-fold coordination) are not able to be incorporated in the ZnS network and could be located at the nanoparticle surface. In this situation, the ZnS → Eu³⁺ energy transfer could be more efficient (*i.e.* Eu³⁺ ions are incorporated more easily in CdS than in ZnS and therefore a weaker Eu³⁺ → ZnS back-transfer process should occur). Furthermore, in order to facilitate energy transfer to Eu³⁺ centers upon excitation of the ZnS host, Mn²⁺ ions can be introduced in these materials. Mn-doped ZnS nanocrystals have been widely studied⁹ showing a good degree of Mn²⁺ incorporation in the ZnS host and an efficient ZnS → Mn²⁺ energy transfer phenomenon that gives rise to a characteristic orange luminescence attributed to the spin forbidden electronic transition of Mn²⁺ ions in a tetrahedral site. On the other hand, efficient Mn²⁺ → Ln³⁺ energy transfer processes (where Ln³⁺ is a lanthanide ion) have been observed in a variety of rare-earth doped Mn containing crystals such as MnF₂ and RbMnF₃.¹⁵ Due to the similar energies of the transitions ⁴T₁ → ⁶A₁ of Mn²⁺ and ⁵D₀ → ⁷F_J (*J* = 0–6) of Eu³⁺ ions (see Fig. 1), an energy transfer Mn²⁺ → Eu³⁺ is expected when ZnS NPs are excited.

This work presents the structural and optical study of Eu³⁺-doped and Eu³⁺,Mn²⁺-codoped ZnS nanoparticles trapped in an amorphous and transparent silica matrix. These multicomponent nanomaterials have been prepared by a one pot sol-gel technique, where nanocrystals are generated by thermal treatment. Structural characterization of the nanocomposites is performed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The optical features of each system, as well as energy transfer between semiconductor nanoparticles and the doping ions, are analyzed by UV-visible spectrophotometry, excitation and emission spectra and time-resolved luminescence.

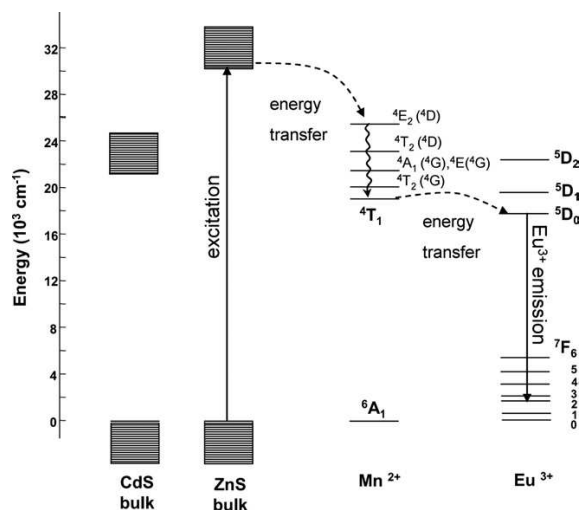


Fig. 1 Optical mechanism suggested for Eu³⁺,Mn²⁺-codoped ZnS nanocrystals. The Mn²⁺ ions provide energy transfer to Eu³⁺ centers upon excitation of ZnS nanocrystals.

Experimental

Sample preparation

Highly transparent and colorless silica monoliths containing Eu³⁺-doped and Eu³⁺,Mn²⁺-codoped ZnS nanoparticles were prepared using a modification of a previously reported sol-gel methodology.^{12,13} In our procedure ZnS nanocrystals are generated by decomposition of Zn²⁺-DMSO (DMSO = dimethylsulfoxide) complexes formed in solution and their growth is restricted by the sol-gel silica medium avoiding undesired particle aggregation processes. The role of DMSO is two-fold: it acts as a solvent and as a sulfur source, thus avoiding the use of H₂S in the synthesis of ZnS. After a mild heat treatment, highly transparent glasses containing crystalline Eu³⁺-doped ZnS and Eu³⁺,Mn²⁺-codoped nanoparticles are obtained providing interesting optical properties.

The Eu³⁺-doped ZnS sample, labelled as EZS, is prepared as follows: solutions of zinc nitrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O, 98%, Strem) and europium nitrate (Eu(NO₃)₃·6H₂O, 99.9%, Strem), dissolved in the minimum amount of DMSO (dimethyl sulfoxide, (CH₃)₂SO, Panreac), are mixed and left stirring for 30 min. The resulting solution is added to a mixture of TEOS (tetraethoxysilane, (Si(OC₂H₅)₄, Strem, 99%), DMSO, and water to obtain a molar composition of 1 TEOS : 44.4 DMSO : 0.025 Zn(II) : 7.182 × 10⁻³ Eu(III) : 10.5 H₂O. After stirring for 30 min at room temperature, the resulting solution is heated at 80 °C for a week. Finally, different amounts of the final sol are poured into vessels and allowed to dry by means of infrared lamps. After drying, transparent and colorless xerogels are fired in a furnace at 500 °C for 30 min with a heating rate of 5 °C min⁻¹. This treatment was chosen according to the results of differential thermal analysis and thermogravimetry.

The Eu³⁺,Mn²⁺-codoped ZnS sample, labelled as EMZS, is prepared as described for the EZS sample, but using manganese(II) acetylacetonate (Mn(CH₃COCHC(O)CH₃)₂, 95%, Strem) as Mn²⁺ precursor. The resulting molar composition of EMZS sample is 1 TEOS : 44.4 DMSO : 0.025 Zn(II) : 8.587 × 10⁻³ Mn(II) : 3.591 × 10⁻³ Eu(III) : 10.5 H₂O. As references for optical measurements, non-doped ZnS nanoparticles in SiO₂ (ZS), Eu³⁺-doped SiO₂ (ES) and pure SiO₂ (S) samples were also prepared following the same experimental procedure.

Characterization techniques

The characterization by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was carried out on a Philips CM20 (200 kV) microscope (CME, Orleans University, France). For this analysis, the ground samples were dispersed in ethanol and a drop was deposited onto a carbon-coated copper grid.

The chemical compositions of the materials were determined by X-ray fluorescence (XRF) measurements using a Siemens SRS 3000 wavelength dispersive XRF spectrophotometer.

Absorption spectra were recorded in a Cary 5 Varian spectrophotometer using an attenuator in order to avoid saturation of the absorption signal. Excitation and emission spectra were recorded using an Eclipse (Varian) spectrofluorimeter, containing a Xe lamp source. Time-resolved luminescence measurements were performed with λ_{exc} = 280 nm and λ_{em} = 617 nm (⁵D₀ decay) and lifetime values were extracted from decay

profiles. All optical measurements were carried out at room temperature.

The Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded between 4000 and 400 cm^{-1} (resolution of 4 cm^{-1}) on a Equinox 55 Bruker spectrometer (ESI+). The spectra were obtained on bulk samples using an ATR (attenuated total reflection) instrument equipped with a ZnSe monocrystal. The advantage of measuring with the ATR device is to detect the presence of hydroxyl groups inside the sol-gel material.

Results and discussion

Microstructural characterization

The first characterization of the EZS and EMZS samples was performed by X-ray diffraction. The patterns of raw and fired monoliths exhibited the typical vitreous halo characteristic of the amorphous silica matrix. In order to observe nanocrystallization inside the amorphous silica glass we used high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). HRTEM micrographs evidence the crystalline nature of the nanoaggregates in annealed samples. Fig. 2 shows a typical spherical 6 nm ZnS particle embedded in the amorphous silica medium. The selected area electron diffraction (SAED) pattern of these nanocrystallites is shown in the inset of Fig. 2. As expected, in the case of nanocrystals, the electron diffraction pattern shows a set of rings instead of spots due to the random orientation of the nanocrystallites, corresponding to the diffraction from different atomic planes of the nanocrystallites.¹⁶

Higher magnification TEM pictures of individual crystallites were recorded in order to resolve the lattice planes. The d interplanar distances obtained from the HRTEM micrographs, and shown in Table 1, are similar to those included in JCPDS files for cubic and hexagonal ZnS polymorphs (JCPDS: 5-566 and 79-2204). These data suggest that for the nanometer-sized particles of ZnS, the equilibrium temperature for the cubic-to-

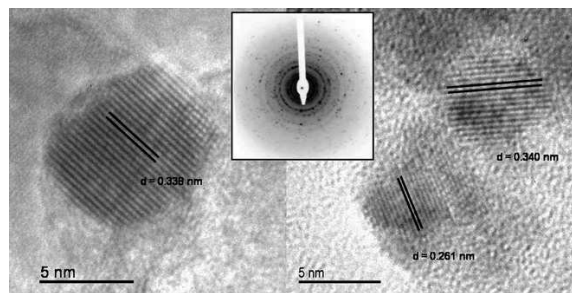


Fig. 2 HRTEM micrographs and EDX pattern (inset) of EZS sample after firing at 500 °C.

Table 1 d -Spacing of the crystalline ZnS NPs measured from HRTEM micrographs

d -Spacing/Å	(hkl) values	Phase assignment
3.3	(100)	hexagonal
3.1	(002)/(111)	hexagonal/cubic
2.6	(200)	cubic

Table 2 Chemical compositions of EZS and EMZS samples

	Si	Zn	Mn	Eu
EMZS	92.0573%	5.6779%	1.3301%	0.9347%
EZS	92.4897%	5.6691%	—	1.8412%

hexagonal transition is significantly reduced from the bulk value.¹⁷ Therefore, we can find both ZnS phases coexisting in our samples. This result is consistent with the observations of Goldstein *et al.*¹⁸ who observed the melting temperature of nanoparticles of CdS to be substantially reduced over the bulk value.

Energy dispersive X-ray (EDX) analyses were performed in order to determine the composition of the aggregates but their size was smaller than that of the detection area and no reliable conclusions could be extracted. No information about doping ions localization (both Eu^{3+} and Mn^{2+} ions) could be obtained because of the low molar percentage of these elements in our samples. However, XRF analysis will shed some light on the content of these ions within the material. Table 2 details the chemical compositions of EZS and EMZS samples determined by XRF measurements. One can see from the XRF data that the Zn, Eu and Mn contents are very close to those in the precursor DMSO solutions.

UV-Visible spectroscopy

The UV-visible absorption spectra of annealed samples are illustrated in Fig. 3. The spectrum of the reference S sample (pure silica) reveals the good optical quality of the glasses since it is completely transparent in the 250–700 nm range. Upon incorporating ZnS nanoparticles into the silica matrix (ZS), the resulting spectrum shows an absorption edge at ~ 314 nm (3.95 eV, value obtained from the first derivative method used to determine the edge position in all samples). The corresponding bandgap energy for the ZnS nanocrystallites is larger than that observed in bulk ZnS (3.7 eV, 335 nm). This blue shift toward higher energy can be explained as a quantum size effect, due to the electron-hole confinement in a small volume.¹⁹ Indeed,

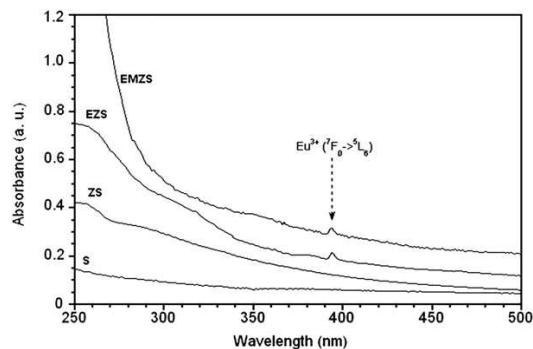


Fig. 3 UV-Visible optical absorption spectra of Eu^{3+} -doped and $\text{Eu}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ -codoped ZnS samples, EZS and EMZS respectively. As references, non-doped ZnS nanoparticles in SiO_2 (ZS) and silica matrix (S) absorption spectra have been included. The acronym a.u. in the y axis refers to absorbance units.

particle sizes of ZnS were found to be around 5 nm, according to a calibration curve presented by Rossetti *et al.*²⁰ This curve following the Brus model is based on variational calculations of the cubic ZnS lowest excited state energy as a function of nanoparticle diameter.²¹ These particle size calculations are in good agreement with our HRTEM observations.

Regarding ZnS nanocrystals in EZS and EMZS samples, they exhibit similar absorption edges to the ZS sample. These profiles are also analogous to those corresponding to Eu³⁺-doped ZnS nanoparticles obtained by other synthesis methods and reported previously.²² Some studies indicate that addition of the doping ions cannot change the average size of the nanocrystals,²³ but it can increase the size distribution significantly, modifying the shape of absorption curves. In our curves, only slight contributions due to the presence of Eu³⁺ and Mn²⁺ doping ions can be observed. The presence of Eu³⁺ ions increases the absorption intensity in the UV region, which can be attributed to the Eu–O charge transfer. Furthermore, absorption bands corresponding to the forbidden 4f–4f transitions are usually weak and only a small absorption located at 394 nm is detected and attributed to the ⁷F₀ → ⁵L₆ transition.⁷

Photoluminescence: excitation

Photoluminescence excitation spectra of annealed Eu³⁺ containing samples (ES, EZS and EMZS) performed monitoring the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition (615 nm) are presented in Fig. 4. For the ES sample, the excitation spectrum exhibits the bands associated with the Eu³⁺ 4f–4f transitions at 362 nm (⁷F₁ → ⁵D₄), 380 nm (⁷F₀ → ⁵G₃), 394 nm (⁷F₀ → ⁵L₆), 414 nm (⁷F₀ → ⁵D₃), 465 nm (⁷F₀ → ⁵D₂), 526 nm (⁷F₀ → ⁵D₁) and 534 nm (⁷F₁ → ⁵D₁). If ZnS nanocrystals are present and spatially close to Eu³⁺ ions, an energy transfer from semiconductor nanoparticles to Eu³⁺ centers should be expected according to our previous studies on Eu³⁺-doped CdS nanocrystals.¹² The excitation spectrum of the Eu³⁺ emission suggests the existence of ZnS → Eu³⁺ energy

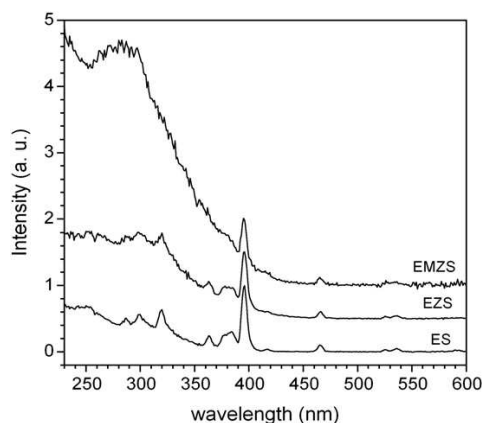


Fig. 4 Excitation spectra of Eu³⁺-doped and Eu³⁺,Mn²⁺-codoped ZnS samples, EZS and EMZS respectively, the emission of Eu³⁺ was monitored at 615 nm (⁵D₀ → ⁷F₂ transition). As a reference, the Eu³⁺-doped SiO₂ (ES) spectrum has been included. Spectra have been normalized to the 394 nm band and then shifted along the y-axis (in arbitrary units, a.u.) with the aim of facilitating their visibility.

transfer process in Eu³⁺-doped ZnS samples. Thus, when the ZnS absorption band is present in the excitation spectrum ZnS → Eu³⁺ transfer occurs. Although the excitation spectrum of the Eu³⁺-doped ZnS sample (EZS) is dominated by the intra-configurational 4f–4f transitions, it shows a slight ZnS excitation band in the range 250–350 nm showing an inefficient ZnS–Eu³⁺ energy transfer. Due to the poor incorporation of Eu³⁺ ions in nanocrystalline ZnS, the interaction between ZnS nanoparticles and Eu³⁺ ions is indeed expected to be weak. There are several reasons for the problematic incorporation of lanthanide ions in ZnS nanocrystallites.²⁴ First, the ionic radius of the lanthanide ions is generally larger than that of Zn²⁺ ions (Eu³⁺ and Zn²⁺ radii are 0.95 and 0.74 Å respectively for coordination number 6).¹⁴ For a Eu³⁺ ion on a Zn²⁺ lattice site, the ZnS lattice should be strongly distorted, which is energetically unfavourable. Besides, due to the large ionic radius, Eu³⁺ cations indeed prefer high coordination number sites (typically six or higher). In ZnS, however, the coordination number of the cation lattice site is only four, which is very unfavorable for Eu³⁺. In addition, the trivalent charge of the Eu ion has to be compensated in the lattice, so it is therefore questionable if trivalent europium can be incorporated in a sulfide compound. A divalent state is expected to be more suitable in terms of charge but the Eu²⁺ size prevents the insertion (1.17 Å for coordination number 6).¹⁴

In order to improve the interaction between ZnS nanoparticles and Eu³⁺ centers, Mn²⁺ was introduced in our samples. Mn²⁺ is more easily incorporated in the ZnS lattice and efficient ZnS → Mn²⁺ energy transfer has been demonstrated previously.¹¹ As shown in Fig. 4, the excitation spectrum of the EMZS sample indicates a more efficient ZnS → Eu³⁺ energy transfer phenomenon.

In this spectrum, Eu³⁺ excitation bands are drastically reduced in intensity in comparison to the broad absorption band clearly observed below 350 nm. These results could be attributed to an energy transfer from ZnS particles to Eu³⁺ centers. The proposed mechanism for this transfer process, in the presence of Mn²⁺, can be illustrated as shown in Fig. 1. In the process, upon ZnS excitation, the energy can be transferred from ZnS to Mn²⁺ and these ions, in turn, can transfer to Eu³⁺ centers, giving rise to the characteristic ⁵D₀ → ⁷F₂ emission (transition targeted in the excitation spectra). We suggest that this Mn²⁺ → Eu³⁺ transfer can occur due to the closeness between the excited states ⁴T₁ and ⁵D₀ corresponding to Mn²⁺ and Eu³⁺, respectively.

Photoluminescence: emission

Emission spectra of the samples were recorded upon excitation at 280 nm, which corresponds to the semiconductor absorption onset detected in the UV-visible spectra, in order to study the energetic interaction between ZnS nanocrystals and Eu³⁺ and Mn²⁺ doping ions. Fig. 5 depicts the luminescence spectra recorded for the samples EZS and EMZS together with those of the references ES and ZS, after annealing at 500 °C. They have been normalized to the host independent band located at ~590 nm (parity-allowed magnetic dipole ⁵D₀ → ⁷F₁ transition) with the aim of comparing the relative intensities of the bands.

The features of Eu³⁺ radiative relaxation in Eu-doped silica glass are first studied from the emission spectrum of the reference ES (in grey). It exhibits the main emission bands characteristic of

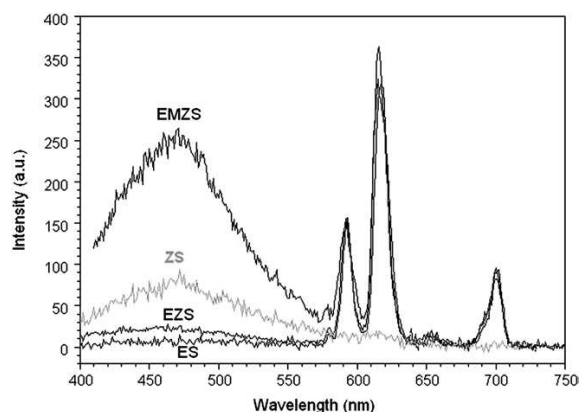


Fig. 5 Emission spectra of Eu^{3+} -doped (EZS) and $\text{Eu}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ -codoped (EZMS) ZnS-SiO_2 samples, together with those of Eu^{3+} -doped SiO_2 (ES) and ZnS-SiO_2 (ZS) references, annealed at 500°C upon excitation at 280 nm . They are normalized according to the host independent $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ emission (590 nm). The intensity scale of the ZS spectrum has been multiplied in order to stand out the large emission band centred at 475 nm . The acronym a.u. in the y axis refers to arbitrary units.

the transitions from the $^5\text{D}_0$ levels to the $^7\text{F}_J$ multiplets ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4) at $579, 593, 617, 656$ and 701 nm , respectively. The broadening of the bands indicates that Eu^{3+} ions are distributed in different environments. This behaviour, usually found in lanthanide-doped glasses,^{25–27} is explained by the inhomogeneous dispersion of the active centres within the amorphous silica matrix as a consequence of its low solubility (the ionic radii of Si^{4+} and Eu^{3+} are 0.26 \AA and 1.07 \AA respectively for their typical coordination numbers 4 and 8).¹⁴ Actually, europium species are expected to be aggregated in small clusters randomly distributed within the silica glass.

On the other hand, the spectrum (shown in Fig. 5) of the reference ZS sample shows a broad blue emission at 470 nm . For most semiconductor nanocrystals, emission bands related to excitonic luminescence and to impurities/defects luminescence can appear in the fluorescence spectrum. Since the former are sharp and located at the absorption edge, we can attribute the detected blue emission to the electron–hole recombination through shallow surface trap states of ZnS nanocrystals with lattice defects.²⁸

When the compounds are doped with Eu^{3+} ions (EZS), both contributions from Eu ions and ZnS nanocrystals are detected in the emission spectrum. Both radiative paths for energy relaxation are observed, but lanthanide emission is predominant. The low intensity of the surface state emission suggests a low defect density in ZnS nanoparticles, similar to that observed for the ZS sample (note that on Fig. 5 the emission spectrum of ZS has been amplified). This fact indicates that the presence of Eu-doping ions in the sol–gel synthesis does not affect significantly the processes of nucleation and growth of ZnS nanocrystals within the silica matrix. Another interesting feature in the spectrum is the broadness exhibited by the Eu^{3+} emission peaks, revealing different surroundings for lanthanide cations. Going deeper in this topic, we analysed the ratio between the areas of the “hypersensitive” electric $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and the magnetic dipolar $^5\text{D}_0$

$\rightarrow ^7\text{F}_1$ transitions, which is considered as a parameter to measure the “asymmetry” in the vicinity of Eu^{3+} ions and Eu-O covalency. It has been established that this ratio increases when the lattice environment is distorted due to the odd parity crystal field parameters. After deconvolution of the spectra, we found that the asymmetry parameter for EZS is slightly higher than for ES ($\text{ratio}_{\text{EZS}} = 3.2, \text{ratio}_{\text{ES}} = 2.7$). These values well agree with those typically found in sol–gel derived materials.^{29–31} However, the difference can be associated to the change in chemical surroundings of Eu^{3+} in different media. If we bear in mind that Eu ions cannot enter the ZnS lattice and substitute for the Zn^{2+} ions, the more distorted local environment of Eu sites as well as the more covalent Eu-O bond in EZS can be related to some interaction of Eu^{3+} ions with ZnS nanoparticles, which must be spatially close. This proximity also explains the possibility of $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer detected in excitation spectra. However, it is very difficult to know exactly the Eu location and the extent of this interaction (chemically or physically adsorbed at the surface, co-occupying the zenith of the ZnS lattice by the multi- ZnS crystals, *etc.*).

The activation of the nanocomposite with Mn^{2+} ions (sample EMZS) leads to a significant increase of the blue emission (13 times more intense than in EZS) in comparison to the Eu^{3+} emission. The first conclusion is that the extent of lattice defects in ZnS nanocrystals is much higher than in EZS and ZS. The intensity of the radiative emission from defects is consistent with the formation of a solid solution $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$, since Mn^{2+} ions with a ionic radius 10% larger than Zn^{2+} would be occupying Zn positions and creating distortions in the crystalline structure.^{32–34} In this sample, Eu^{3+} ions would be, as well, spatially close to $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$ nanocrystals because of the $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer detected in the excitation spectrum, however the main energy relaxation pathway is through defect center emission. Mn^{2+} luminescence in Mn-doped materials should present a characteristic red emission at around 590 nm which is not observed here. It is reported that the emission intensity decreases when the Mn^{2+} concentration increases.³⁵ The absence of Mn^{2+} emission in the present compounds suggests high local concentrations of Mn^{2+} ions in the nanocrystals, which is expected due to their small size. Due to the low loading of Mn^{2+} ions in these materials, uniform doping of ZnS nanoparticles might be difficult. It is likely that only a fraction of the ZnS nanocrystals would actually be doped or in contact with Eu^{3+} or Mn^{2+} . In the case of the EMZS sample, mixed regions could exist in combination with others rich in Eu^{3+} or in Mn^{2+} ions. Another possibility would be the existence of an efficient $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer because of the good resonance between the energy corresponding to the $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ (Mn^{2+}) and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (Eu^{3+}) transitions. This transfer should enhance the Eu photoluminescence, but this is not the case, even if we can notice some reduction of the emission (not visible in Fig. 5 because of the normalization). This result is not surprising since the reduction of luminescence in highly defective structures has already been pointed out by Sun *et al.*²² A possible explanation for this quenching could be that the presence of Mn^{2+} produce a significant surface modification and crystal defects acting as recombination centers, which increase the non-radiative relaxation paths. These observations underline the potential of optical measurements to give structural information that is difficult to be identify

by HRTEM for instance. Regarding the asymmetry parameter, the deconvolution of the EMZS spectrum gave a ratio of 2.6. This value which is close to the ES one reveals a more symmetric vicinity of Eu^{3+} ions than in the EZS sample, and may be associated to a higher number of Eu^{3+} ions inside Eu aggregates. This effect is certainly due to the presence of Mn which hinders the interaction between Eu ions and ZnS crystals.

Time resolved luminescence

Fluorescence decay profiles were measured monitoring the Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition at 617 nm. Decay curves display non-single exponential behaviour. This could be attributed to the strong disorder for Eu surroundings (Eu aggregates). This agrees well with the inhomogeneous broadening of the emission bands. Mean lifetime values were calculated using the equation:

$$\tau = \frac{\int_{t_0}^{t_1} I(t)dt}{\int_{t_0}^{t_1} I(t)dt}$$

where $t_0 = 0$ and t_1 is the time where the luminescence intensity reaches the background. The lifetime values are reported in Table 3.

Lifetime values vary between 435 and 511 μs before annealing, in accordance with other similar Eu-doped sol-gel glasses.³⁶⁻³⁸ One can notice a reduction of the lifetime values after thermal treatment which is in contrast to the usual results in case of Eu-doped silica compounds. To explain this behavior, different factors must be analyzed. The first parameter that usually plays an important role in the decay rate is the presence of CH- and OH- groups in the Eu^{3+} environment. These groups are well-known quenchers of the luminescence³⁹ since they absorb near Eu emission, favouring non-radiative relaxation phenomena. The heat treatment should reduce these groups, providing longer lifetime values, but this behaviour does not agree with the experimental results. FTIR measurements have been performed in order to verify the absence of OH and CH groups (see ESI†). Therefore, another parameter dominates the deexcitation processes in our samples: the dispersion/aggregation degree of active ions. It is known that, even with low doping content, a high local concentration of Eu ions facilitates the non-radiative processes. Thus, the values in Table 3 indicate some extent of Eu aggregation in the three samples (EZS, EMZS and ES). This point was previously suggested from emission spectra. Furthermore, the decrease of the values with temperature corresponds to the migration of the active ions towards a more stable coordination. Since lanthanide ions require high coordination numbers, the better accommodation in ZnS-SiO₂ materials is to be segregated as nano-oxodomains. Thus, Eu clustering has been evidenced from emission decay measurements, but probably

Table 3 Lifetime values of the samples before and after annealing

	$\tau/\mu\text{s}$		
	EZS	EMZS	ES
Before annealing	435	435	511
After annealing	291	342	284

there are still some dispersed europium ions which can interact with ZnS nanocrystals, as shown in the excitation and emission spectra. Therefore, the optical behavior depends not only on the active elements concentration in nanocomposites, but most probably on their distribution within the media also. These points are key parameters to design efficient photonic materials.

Conclusions

This work reports an easy sol-gel method to prepare Eu^{3+} -doped and $\text{Eu}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ -codoped ZnS nanocrystals dispersed in a transparent and amorphous silica matrix. Structural characterization showed that nanocrystals, with average diameters of 6 nm, exhibit both cubic and hexagonal ZnS phases. The reduction of the cubic-to-hexagonal transition temperature can be due to quantum confinement effects, as evidenced in the UV-visible absorption spectra. Combination of excitation, emission and time-resolved decay measurements allowed us to explain the luminescent interactions between ZnS nanocrystals, Eu^{3+} and Mn^{2+} ions, and provided information about the distribution of the different species in the nanocomposite. Eu cannot enter the ZnS lattice but the $\text{ZnS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer is demonstrated, indicating spatial proximity. Indeed Eu^{3+} is likely located at the surface of the nanochalcogenide. Incorporation of Mn^{2+} in the system distorts the ZnS lattice, generating a large number of defect states that enhances the blue luminescence of the nanocomposite. The existence of Eu segregated domains was also evidenced by fluorescence decay measurements. These results underline the sensitivity of optical processes to the structure of the nanocomposite and surface defects. Therefore, the control of the active ions location is of vital importance for the design of photonic materials.

Acknowledgements

This research was supported by the Spanish Government (MEC: MAT-2005-00541) and Bancaixa Foundation-Universitat Jaume I (P1 1B2007-47) projects. J. Planelles and B. Julián specially thank MEC for their PhD fellowship and “Ramon y Cajal” program, respectively.

References

- 1 P. Escribano, B. Julián-López, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, B. Viana and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 23.
- 2 Special Issue on Photonic Crystals: *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 369.
- 3 T. Yamamoto, S. Kishimoto and S. Iida, *Physica B*, 2001, **308**, 916.
- 4 M. Bredol and J. Merikhi, *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**, 471.
- 5 R. Vacassy, S. M. Scholz, J. Dutta, H. Hofmann, C. J. G. Plummer, G. Carrot, J. Hilborn and M. Akine, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1998, **501**, 369; P. Calandra, M. Goffredi and V. T. Liveri, *Colloids Surf., A*, 1999, **160**, 9.
- 6 Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. Y. Xie, C. S. Lee and S. T. Lee, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 323; C. Ma, D. Moore, J. Li and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 228; Z. W. Wang, L. L. Daemen, Y. S. Zhao, C. S. Zha, R. T. Downs, X. D. Wang, Z. L. Wang and R. J. Hemley, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 922; Y. F. Hao, G. W. Meng, Z. L. Wang, C. H. Ye and L. D. Zhang, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 1650.
- 7 L. Ozawa, *Cathodoluminescence: Theory and Applications*, Kodansha, VCH, Tokyo, Weinheim, 1990; *Phosphor Handbook*, ed. S. Shionoya and W. M. Yen, CRC, Boca Raton, FL, 1999.
- 8 J. Valenta, D. Guennani, A. Manar, B. Honerlage, T. Cloitre and R. L. Aulombard, *Solid State Commun.*, 1996, **98**, 695; Y. Yamada,

- T. Yamamoto, S. Nakamura, T. Taguchi, F. Sasaki, S. Kobayashi and T. Tani, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 88.
- 9 W. Chen, Z. G. Wang, Z. J. Yin and L. Y. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**, 1465.
- 10 P. Yang, M. K. Lü, D. R. Yuan, C. F. Song, S. W. Liu and X. F. Cheng, *Opt. Mater.*, 2003, **24**, 497.
- 11 R. Bhargava and R. Gallagher, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**, 416; W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, X. Q. Zhang and Z. G. Wang, *J. Cryst. Growth*, 2005, **282**, 179; S. Arora and S. Sundar, *Solid State Commun.*, 2007, **144**, 319; G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, F. Beclin, Ph. Boy, S. Turrell and M. Bouazaoui, *Opt. Mater.*, 2008, **30**, 1595.
- 12 B. Julián, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, P. Escribano, P. Aschehoug, C. Sanchez, B. Viana and F. Pellé, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4612.
- 13 E. Cordoncillo, P. Escribano, G. Monrós, M. A. Tena, V. Orera and J. Carda, *J. Solid State Chem.*, 1995, **118**, 1; E. Cordoncillo, J. Carda, M. A. Tena, G. Monros and P. Escribano, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997, **8**, 1043.
- 14 *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. D. R. Lide, CRC, Boca Raton, FL, 2007.
- 15 B. Di Bartolo, J. Danko and D. Pacheco, *Phys. Rev. B*, 1987, **35**, 6386.
- 16 J. Nanda, S. Sapra, D. D. Sarma, N. Chandrasekharan and G. Hodes, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1018.
- 17 S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray and B. R. Ratna, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**, 9191.
- 18 A. N. Goldstein, C. M. Echer and A. P. Alivisatos, *Science*, 1992, **256**, 1425.
- 19 R. Bhargava, D. Gallagher and T. Welker, *J. Lumin.*, 1994, **60**, 275.
- 20 R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 552.
- 21 L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4403.
- 22 L. Sun, C. Yan, C. Liu, C. Liao, D. Li and J. Yu, *J. Alloys Compd.*, 1998, **275**, 234; D. D. Papakonstantinou, J. Huang and P. Lianos, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17**, 1571.
- 23 A. A. Khosravi, M. Kundu, L. Jatwa, S. K. Deshpande, U. A. Bhagwat, M. Sastry and S. K. Kulkarni, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**, 2702.
- 24 A. Bol, R. van Beek and A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1121.
- 25 A. Femandes, M. C. Goncalves, V. de Zea Bermudez, R. A. Ferreira, L. D. Carlos, A. Charas and J. Morgado, *J. Alloys Compd.*, 2008, **451**, 510.
- 26 D. Levy, R. Reisfeld and D. Avnir, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **109**, 593.
- 27 B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3337.
- 28 W. Chen, Z. Wang, Z. Lin and L. Lin, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**, 3111.
- 29 C. Sanchez, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1990, **1328**, 40.
- 30 M. Nogami, T. Enomoto and T. Hayakawa, *J. Lumin.*, 2002, **97**, 147.
- 31 B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana and C. Sanchez, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 2707.
- 32 W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, X. Q. Zhang and Z. G. Wang, *J. Cryst. Growth*, 2005, **282**, 179.
- 33 K. Sooklal, B. S. Cullum, S. M. Angel and C. J. Murphy, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4551.
- 34 L. Sun, C. Yan, C. Liu, C. Liao, D. Li and J. Yu, *J. Alloys Compd.*, 1998, **275**, 234.
- 35 S. Kar, S. Biswas and S. Chaudhuri, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.*, 2006, **36**, 193.
- 36 E. Pecoraro, R. A. Sá Ferreira, C. Molina, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq and L. D. Carlos, *J. Alloys Compd.*, 2008, **451**, 136.
- 37 H. You and M. Nogami, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12003.
- 38 R. Gonçalves, Y. Messaddeq and M. Atik, *Mater. Res.*, 1999, **2**, 11.
- 39 R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Feofilov, M. J. Dejneka, B. Tissue and H. B. Yua, *J. Lumin.*, 2001, **94**, 217.

Synthesis, characterization and optical studies on lanthanide-doped CdS quantum dots: new insights on CdS \rightarrow lanthanide energy transfer mechanisms†

José Planelles-Aragó,^{*a} Eloisa Cordoncillo,^a Rute A. S. Ferreira,^b Luís D. Carlos^b and Purificación Escribano^{*a}

Received 23rd September 2010, Accepted 27th October 2010

DOI: 10.1039/c0jm03188g

Eu³⁺-Doped CdS hexagonal nanocrystals (NCs), with an average size of \sim 4 nm, have been prepared through a simple methodology based on the direct precipitation of CdS NCs using 1-thioglycerol as a capping molecule. Steady-state and time-resolved photoluminescence studies (14–300 K) reveal an effective CdS NCs-to-Eu³⁺ energy transfer process involving surface localized states and mediated by a thermally activated exchange mechanism. Furthermore, the analysis of the optical data also points out the presence of two distinct Eu³⁺ local coordination sites with different relaxation kinetics and attributed to lattice-bound and surface-bound centres. The ³D₀ lifetime values are longer than those reported previously for sol-gel derived Eu³⁺-doped CdS NCs.

1 Introduction

In the last decades, the synthesis of nanometre-sized materials has become a highly important research field in nanotechnology.¹ The emphasis has been mainly on the preparation of semiconductor nanoparticles belonging to II–VI and III–V groups, which show significant quantum confinement effects.² Due to these effects, the electrical and optical properties of semiconductor nanocrystals (NCs) vary significantly with their size. This ability to tune the physical properties of semiconductor NCs makes them an important category of materials that have attracted much interest from academia and industry. Therefore, semiconductor NCs have multiple potential applications such as biosensors,³ photovoltaic devices,⁴ light-emitting devices,⁵ memory devices,⁶ and so on. Independently, doping of bulk semiconductors has also proven to be yet another effective approach to tune properties of such materials,⁷ where the excitation takes place in the host semiconducting material, whereas the deexcitation involves the dopant energy levels *via* an energy transfer between the host and the dopant site. This has stimulated similar efforts to dope semiconductor NCs in order to control the final properties of these materials by combining two independent routes to functionalizing semiconductors, namely by tailoring the size of NCs tuning their band gap suitably and doping diverse ions to introduce atom-like sharp levels into a variety of semiconductors.⁸ Thus, doping semiconducting NCs with transition/rare earth ions (which act as activators) can tune the photoluminescence and electroluminescence at energies even

lower than the band gap of the bulk material,⁹ whereas quantum size effects can tune the excitation energy with the size of the NCs without having a significant change in the energy of the activator related emission.

Cadmium sulfide (CdS) with a wide band gap of 2.4 eV (in bulk) is a very important technological semiconductor material which has been studied for decades.¹⁰ Using CdS NCs as host materials, unique optical properties are expected when doping them with lanthanide ions. Among them, Eu³⁺ has a simple energy level structure, which allows the absorption and emission spectroscopy in the visible range. Several authors report that luminescence of Eu³⁺ ions can be highly enhanced by interaction with CdS NCs due to the existence of energy transfer phenomena between NCs and Eu³⁺ ions.¹¹ In previous works, we reported the synthesis and optical characterization of Eu³⁺-doped CdS¹² and ZnS¹³ NCs confined and randomly dispersed in silica matrices obtained by a one-pot *sol-gel* methodology. In this procedure CdS and ZnS NCs were generated by thermal decomposition of Cd²⁺ and Zn²⁺-DMSO (dimethylsulfoxide) complexes, formed in solution, during the heating treatment (350–500 °C) of the *xerogels*.¹⁴ In the case of Eu³⁺-doped CdS NCs, an accurate spectroscopic study revealed the existence of an effective CdS \rightarrow Eu³⁺ energy transfer process when these species are spatially close. However, due to the low solubility of Eu³⁺ ions within the amorphous silica matrix, there was an inhomogeneous dispersion of these active ions, forming segregated nanodomains. This fact contributed to the shortening of Eu³⁺ lifetime observed in this material, favouring non-radiative relaxation pathways.

Colloidal chemistry has been widely used as a developed methodology in order to have a control over the particle size, shape and specially surface, which is critical for obtaining high luminescence quantum yields by minimizing non-radiative decay pathways associated with NCs surface defects.¹⁵ One of the crucial objectives in this method is the preparation of mono-disperse particles in a solution or polymer matrix. The formation and stabilization of nanosized colloidal particles demand careful attention to the preparation conditions. The fabrication of

^aDepartamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, Avenida Vicente Sos Baynat s/n, E-12071 Castellón, Spain. E-mail: jplanell@qio.uji.es; cordonci@qio.uji.es; escribano@qio.uji.es; Fax: +34 964728214; Tel: +34 964728247

^bDepartment of Physics, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal. E-mail: lcarlos@ua.pt; rferreira@ua.pt; Fax: +351 234378197; Tel: +351 234 370946

† Electronic supplementary information (ESI) available: Emission spectra in the temperature interval 14–300 K (Fig. S1). See DOI: 10.1039/c0jm03188g

nanoparticles doped with lanthanide ions, however, remains problematic, largely owing to the difficulties of achieving higher concentration and stabilization.

In this report, we describe the synthesis of Eu^{3+} -doped CdS NCs at room temperature through a methodology based on the direct precipitation of CdS NCs in the presence of 1-thioglycerol which acts as a capping agent, previously reported by Sarma *et al.*¹⁶ This synthetic approach (shown in Fig. 1) has been adopted with the aim of obtaining a better degree of lanthanide dispersion within CdS NCs, which leads to an improvement of the luminescence of the material by minimizing Eu^{3+} aggregation processes.

We make use of X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED) and energy dispersive analysis of X-rays (EDX) to characterize Eu^{3+} -doped CdS NCs. Furthermore, the optical properties of this material, as well as energy transfer between CdS NCs and Eu^{3+} ions, are fully analyzed by ultraviolet-visible (UV-visible) absorption, emission, excitation and time-resolved photoluminescence spectroscopies.

2 Experimental

2.1 Sample preparation

Eu^{3+} -Doped CdS NCs were easily prepared by the method adopted by Sarma *et al.*¹⁶ to prepare Mn^{2+} -doped CdS NCs. In a typical synthesis 0.7 mmol of $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 99%), 0.04 mmol of $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Strem, 99.9%) and 5 mmol of 1-thioglycerol (Alfa Aesar, 90%) were dissolved in 40 mL of dimethylsulfoxide (DMSO, Panreac). The resulting solution was degassed and heated to 60 °C, while being stirred rapidly, then 5 mL of 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution (Aldrich, 20 wt% in H_2O), freshly prepared in deionized water, were added dropwise to the DMSO solution over a period of 5 minutes. The reaction mixture was maintained at 60 °C and refluxed overnight under a continuous N_2 flow. After the reaction, 45 mL of acetone (Baker) were added to precipitate out the NCs. The reaction mixture was then centrifuged to collect the NCs followed by washing with methanol (Baker) 3 times. The precipitate was easily redispersible in DMSO, leading to a transparent yellowish solution that remained stable for hours. As a reference, undoped CdS NCs were also prepared by the same method.

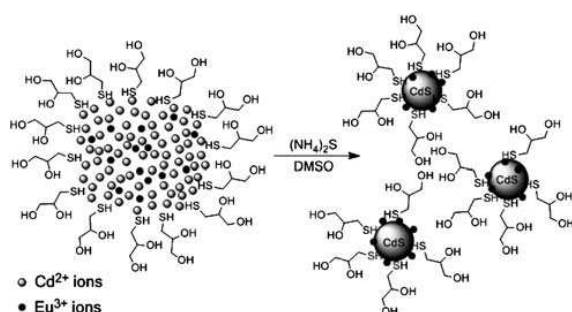


Fig. 1 Schematic illustration of the Eu^{3+} -doped CdS NCs preparation using 1-thioglycerol as a capping agent.

2.2 Characterization techniques

Powder X-ray diffractograms on the dried precipitate were recorded using a SIEMENS D5000 diffractometer having a Cu K_α source. Samples were prepared by sprinkling the precipitate over pre-greased glass slides. Data were collected by step-scanning from 20° to 70° 2θ with a scan rate of 2 s per step (0.05°). The goniometer was controlled by the “SIEMENS DIFFRACT plus” software, which also determined diffraction peak positions and intensities. The instrument was calibrated by using an external Si standard.

A Jem-2100 LaB6 (Jeol) microscope, at an accelerating voltage of 200 kV, coupled with an INCA Energy TEM 200 (Oxford) energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) was used for transmission electron microscopy, electron diffraction and microanalysis. Samples were prepared by drying a droplet of the DMSO dispersion (used for UV-vis absorption measurements) on a carbon-coated copper grid.

UV-vis absorption spectra were performed, in the transmission mode, on a Cary 5 Varian spectrophotometer in the 300–800 nm range. An attenuator was used in order to avoid a saturation of the absorption signal. As mentioned above, samples were prepared by redispersing the dried precipitate in DMSO obtaining a transparent, stable and yellow coloured solution.

Emission spectra in steady-state mode were recorded between 14 K and room-temperature on a Fluorolog®-3 2-Triax, Horiba Scientific, with a modular double grating excitation spectrometer (fitted with a 1200 grooves mm^{-1} grating blazed at 330 nm) and a TRIAX 320 single-emission monochromator (fitted with a 1200 grooves mm^{-1} grating blazed at 500 nm, reciprocal linear density of 2.6 nm^{-1}), coupled to a R928 Hamamatsu photomultiplier, using the front face acquisition mode. The excitation source was a 450 W Xe arc lamp. The emission spectra were corrected for detection and optical spectral response of the spectrofluorimeter. The steady-state spectra were performed using a He closed cycle cryostat and the temperature was increased, using a Lakeshore 330 autotuning temperature controller with a resistance heater.

Excitation and emission spectra, in phosphorescence mode, were both performed in an Eclipse (Varian) spectrofluorimeter, containing a Xe lamp source. Excitation spectra were performed monitoring the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition (at 615 nm) and emission spectra were recorded upon excitation at 345 nm and 535 nm. A delay time (*i.e.* the time that elapses between the last flash and the beginning of the data collection) of 100 μs was used in order to selectively monitor the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,4}$ emission bands of Eu^{3+} , removing the emission from the CdS NCs and from $^5\text{D}_1$ and $^5\text{D}_2$ levels of Eu^{3+} , whose time scale is smaller than that of the $^5\text{D}_0$ excited state. The $^5\text{D}_0$ emission decay curves (carried out at room temperature) were monitored at 615 nm with an excitation wavelength of 345 nm and the lifetime values were determined fitted the experimental data to a bi-exponential function.

3 Results and discussion

3.1 Structural characterization

In order to confirm the formation of CdS NCs and its crystalline phase, an X-ray diffractogram (shown in Fig. 2A) was recorded

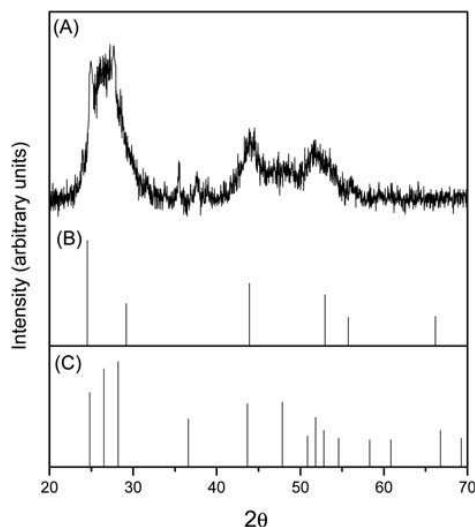


Fig. 2 (A) Powder X-ray diffractogram for the Eu^{3+} -doped CdS NCs. Zinc blende (JCPDS file 80-19) and wurtzite patterns (JCPDS file 41-1049) of bulk CdS are also shown in (B) and (C) respectively.

for the dried Eu^{3+} -doped CdS powder. As shown in Fig. 2A, the obtained XRD pattern exhibits a set of three major peaks, centred at 2θ values of 26.4° , 44.1° and 51.8° , that are considerably broadened when compared to those of the bulk CdS due to the finite size of these crystallites. Using the Scherrer equation,¹⁷ that relates crystal size to broadness of the DRX peaks, the average particle diameter of the CdS NCs was estimated to be 3.7 nm. CdS may crystallize in both zinc blende (cubic) and wurtzite (hexagonal) structures, whose XRD patterns, for bulk CdS, are presented in Fig. 2B and C respectively. As a reference, an X-ray diffractogram was recorded for the undoped CdS exhibiting identical results to those obtained for the Eu^{3+} -doped CdS. Unfortunately, the large peak broadening, due to the small crystal size, and the overlapping of cubic and hexagonal XRD patterns make it difficult to obtain unambiguous crystal structure information from the XRD pattern of these doped CdS NCs. However, an accurate study combining HRTEM and SAED will shed light on the crystalline structure of the NCs.

It is reported that Eu^{3+} can be introduced as a guest ion into the crystal lattice of CdSe NCs, thus Eu^{3+} ions are statistically distributed between the core and the surface of the NC as a substitutional impurity.¹⁸ Since the ionic radius of Eu^{3+} ion (0.95 \AA) is close to that of the Cd^{2+} ion (0.98 \AA)¹⁹ for the same coordination environment, it is expected that Eu^{3+} ions can be incorporated into CdS NCs forming a solid solution with random ion displacement of the Cd^{2+} cation site. A very small shift of the diffraction peaks (to higher 2θ values) is expected for the doped Eu^{3+} -doped CdS, nevertheless this shift cannot be measured due to the low percentage of dopant ions and the width of the diffraction peaks which is strongly broadened due to the small size of the crystallites.

3.2 Microstructural characterization

Fig. 3A shows a low-magnification TEM image of the synthesized Eu^{3+} -doped CdS NCs. In the micrograph, the particles

appear to be relatively monodisperse, though there is evidence of agglomeration on the TEM grid. From this micrograph, the average diameter of these nearly spherical particles is estimated to be $3.5 \pm 0.5 \text{ nm}$, which matches quite well with that estimated from XRD. Fig. 3B shows EDX microanalysis of Eu^{3+} -doped CdS. The results of the microanalysis indicate that while cadmium and sulfur are in the 1 : 1 stoichiometric atomic ratio, only a third of the initial Eu^{3+} amount has been introduced in our material, showing cadmium and europium to be in a 1 : 0.02 atomic ratio respectively. Moreover, although europium is clearly detected (as shown in the inset of Fig. 3B), no segregation of Eu^{3+} -rich particles has been observed by HRTEM, which suggests that Eu^{3+} ions are incorporated into CdS NCs. Since the optical properties developed by a material depend not only on the active elements concentration but most probably on their distribution, the dispersion of the lanthanide within the media will have an important effect on the optical properties exhibited by this nanomaterial. Because of the low molar percentage of Eu^{3+} in our samples, no information about its localization has been obtained. However, optical characterization will shed some light on the distribution of this element within the material.

Higher magnification TEM micrographs of individual crystallites have been also recorded, thus being able to observe the resolved lattice planes, as illustrated in Fig. 3C–E. Careful observation of these lattice-resolved planes showed two sets of spacings, one having a d spacing of 3.1 \AA and the other having a d value of 1.9 \AA . These spacings typically correspond to the (101) and (103) planes, respectively, of the hexagonal CdS phase (JCPDS 41-1049). A selected area electron diffraction of the CdS NCs is presented in Fig. 4. As expected, in the case of nanocrystallites, the SAED pattern shows a set of rings instead of spots due to the random orientation of the crystallites, corresponding to diffraction from different planes of the nanocrystal. The SAED pattern shows principally 8 rings which are ascribed to (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) and (203) planes, respectively, of the hexagonal CdS phase. To determine the lattice spacings of the NCs, the camera constant of the electronic microscope was determined accurately by calibrating with a gold-coated grid. The lattice spacings are in agreement with the wurtzite (hexagonal) structure of CdS (JCPDS file 41-1049).

3.3 Optical characterization

The UV-visible optical absorption spectrum of the synthesized Eu^{3+} -doped CdS NCs, shown in Fig. 5, was recorded by dispersing the precipitated NCs in DMSO and was measured in the transmission mode. The absorption spectrum exhibits an absorption onset at 436 nm (2.85 eV) followed by an excitonic peak centred at 416 nm (2.98 eV) and a long absorption tail above 450 nm that appears as a result of the scattering by the particles in the sol. The absorption onset was determined from the dip in the first derivative (marked with a circle in Fig. 5) and the excitonic peak was obtained by fitting the absorption curve to two Gaussian bands²⁰ (plotted with dashed lines). Due to the quantum confinement effect in the nanometric size regime, there is an increase in the band gap energy value (2.85 eV), estimated from the absorption onset, compared to the bulk CdS band gap²¹ (2.42 eV). The excitonic peak is ascribed to the characteristic transition for the first excitonic state ($1S(e) \rightarrow 1S_{3/2}(h)$) of

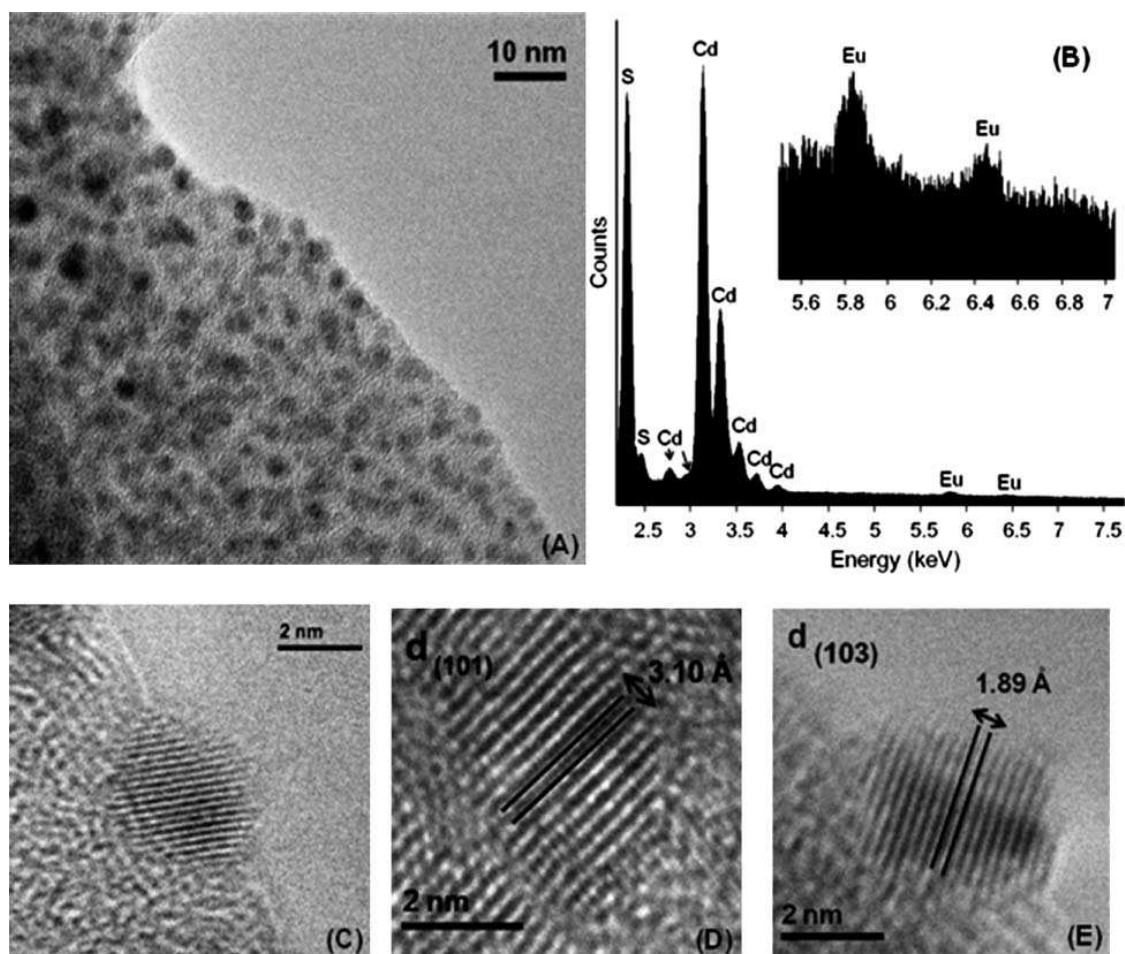


Fig. 3 (A) Low magnification TEM image of Eu^{3+} -doped CdS NCs. (B) EDX microanalysis showing the detection of Eu^{3+} in CdS NCs. (C) Magnified single CdS nanocrystallite showing lattice-resolved planes. (D and E) High resolution pictures of NCs exhibiting two sets of d spacings that correspond to (101) and (103) planes of the hexagonal CdS phase respectively.

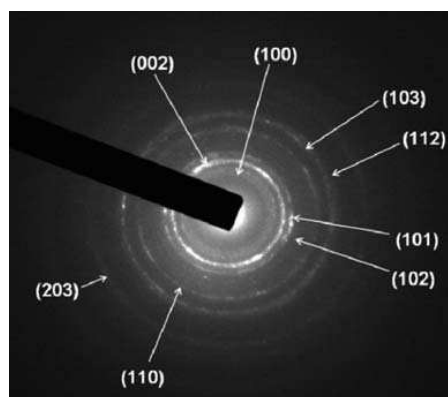


Fig. 4 Selected area electron diffraction (SAED) of Eu^{3+} -doped CdS NCs. The rings correspond to specific lattice planes of the hexagonal CdS phase (JCPDS file 41-1049).

size-quantized CdS NCs and can be used to estimate the diameter of the crystal according to the tight binding model.²² Thus, the size of our CdS NCs was calculated to be 3.9 nm, which is in good agreement with the average size observed from HRTEM micrographs and with the value calculated from XRD data (using the Scherrer equation). With regard to Eu^{3+} ions, no absorption bands ascribed to the forbidden $4f-4f$ transitions are detected, probably due to the low lanthanide percentage introduced in the material.

Fig. 6 shows the room temperature emission spectra of the Eu^{3+} -doped NCs under different excitation wavelengths. The spectra are mainly composed of a broad band in the blue spectral region (around 440 nm, see inset in Fig. 6) and a second large broad band, in the orange-red region (around 650 nm), superimposed on a series of yellow-red straight lines ascribed to the Eu^{3+} intra- $4f^6$ transitions, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,4}$. The first band, close to absorption onset (436 nm) and blue shifted from bulk CdS (500–700 nm) due to quantum confinement, has been already observed in doped²³ and undoped²⁴ CdS NCs and may be

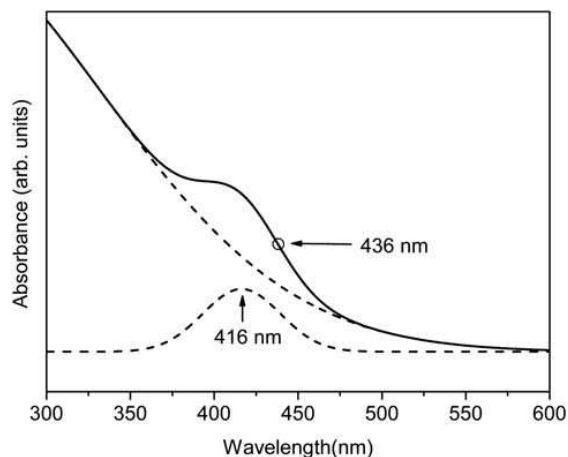


Fig. 5 UV-visible absorption spectrum of Eu^{3+} -doped CdS NCs (solid line) fitted to two Gaussian bands (dashed line) to locate the excitonic peak (416 nm). The circle in the experimental spectrum indicates the absorption onset (436 nm).

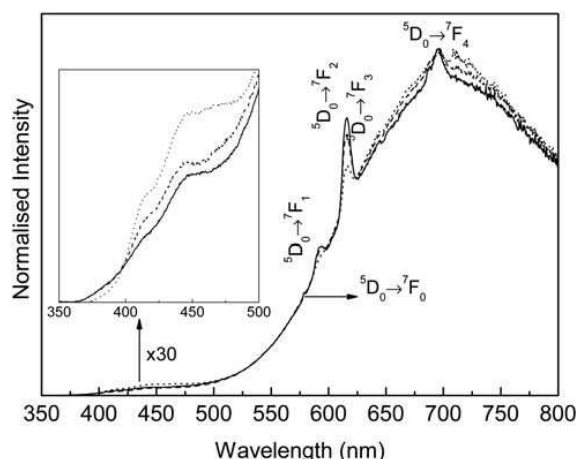


Fig. 6 Room temperature emission spectra of the Eu^{3+} -doped CdS NCs excited at (solid line) 280 nm, (dotted line) 307 nm, and (dashed line) 345 nm. The inset shows a magnification of the band-edge emission of CdS NCs.

ascribed to radiative band-band electron-hole recombination processes (the band-edge emission). Conversely, the second broad band (650 nm), that dominates the emission spectra and overlaps the Eu^{3+} emission lines, can be associated to recombination *via* surface localized states (the trap state emission).¹⁰

It is reported that upon excitation of the CdS host, the energy from non-radiative recombination of electron-hole pairs can be transferred to the high lying energy levels of the Eu^{3+} ; these excited levels decay non-radiatively to the long-lived $^5\text{D}_0$ level and characteristic Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ emission takes place (see Fig. 7).¹² Thus, if the Eu^{3+} ions are indeed incorporated in the CdS NCs, it is expected that upon excitation of the CdS host, efficient energy transfer to the Eu^{3+} centres may occur. A crucial test for the incorporation is an excitation spectrum of the Eu^{3+}

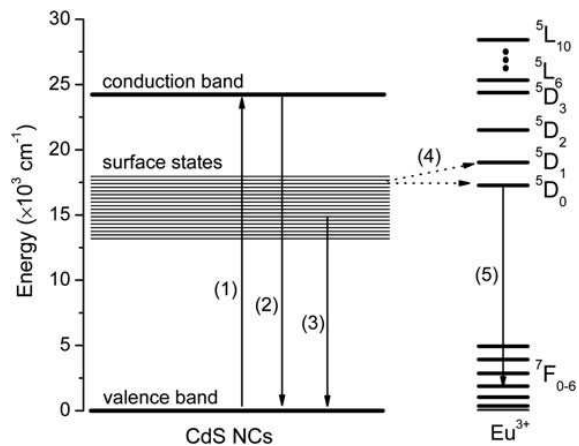


Fig. 7 Partial scheme of the Eu^{3+} energy levels (intra- $4f^6$) and CdS NCs band structure. The main photophysical processes that take place in this material are presented: (1) CdS NCs absorption, (2) CdS NCs band-edge emission, (3) CdS NCs trap state emission, (4) possible CdS \rightarrow Eu^{3+} energy transfer paths mediated by the exchange mechanism and (5) characteristic Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ emission.

emission; if the CdS absorption is present in the excitation spectrum, energy transfer from the CdS nanoparticle to the lanthanide ion occurs and it is clear that Eu^{3+} ions are incorporated in the CdS NCs.²⁵

Fig. 8A presents the excitation spectrum for the Eu^{3+} -doped CdS monitored within the $^3\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} ion (615 nm) acquired in the phosphorescence mode with a time delay of 100 μs . The spectrum was normalized to the $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ band (535 nm) since this transition is dipolar magnetic, so its intensity is independent of the host lattice and, besides, this transition is out of the absorption range of CdS NCs. As a reference, the excitation spectrum of pure Eu_2O_3 , recorded

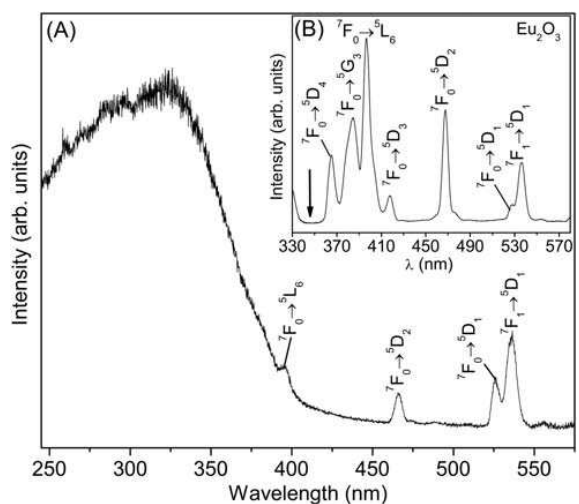


Fig. 8 Room temperature excitation spectra of Eu^{3+} -doped CdS NCs (A) and pure Eu_2O_3 (B), monitored at 615 nm recorded using a delay time of 100 μs .

under identical conditions, has also been included (Fig. 8B). It exhibits a series of sharp lines assigned to transitions between the ${}^7F_{0-1}$ levels of the ground multiplet and the excited states of Eu^{3+} transitions located at 364 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$), 380 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$), 396 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 416 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$), 468 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), 527 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) and 535 nm (${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$). The corresponding excitation spectrum for the Eu^{3+} -doped CdS (Fig. 8A) is mainly composed of a large broad band centred at 345 nm, ascribed to CdS absorption that overlaps the former intra-4f⁶ lines. Furthermore, all the Eu^{3+} excitation lines lying in the absorption range of CdS NCs (<436 nm) drastically decrease in intensity (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) and even vanish (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$). We should note that the excitation spectrum in Fig. 8A was monitored at 615 nm which included emission from the Eu^{3+} 5D_0 level and from the CdS NCs-related broad band as they are spectrally overlapped (Fig. 6). Therefore, the excitation spectrum in Fig. 8A is not selective for the 5D_0 excited state. Nevertheless, these results show that the Eu^{3+} excitation pathway in the presence of CdS NCs is different from that without them (Fig. 8B).

The observation of the CdS absorption band (centred at 345 nm) in the excitation spectrum of Eu^{3+} is in good agreement with the existence of an effective energy transfer process between CdS NCs and the Eu^{3+} ions. Further arguments supporting the presence of an effective interaction between the Eu^{3+} ions and the CdS NCs can be found in the emission spectra obtained under distinct excitation wavelengths (Fig. 6). Besides, the presence of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ transitions in the emission spectrum obtained upon host lattice excitation at 345 nm (see Fig. 6, dashed line) is also in agreement with the existence of CdS \rightarrow Eu^{3+} energy transfer, since the 340–355 nm range does not excite the Eu^{3+} ions as can be observed in Fig. 8B (pointed with an arrow).

The CdS \rightarrow Eu^{3+} energy transfer mechanisms may be further exploited through the variation of the steady-state emission

spectra in the temperature interval 14–300 K, Fig. S1†. Fig. 9 shows such emission features excited at 280 nm for selected temperature values. In the temperature range 14–200 K, the emission spectra are dominated by the CdS NCs band at 650 nm with a minor contribution from the band at 440 nm and the Eu^{3+} intra-4f⁶ lines. Increasing the temperature up to 300 K it is observed an enhancement in the relative intensity of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ transitions with respect to that of CdS emission components, pointing out the presence of a thermally activated non-radiative mechanism for the CdS NCs-related emission. The inset in Fig. 9 shows the dependence of the emission integrated intensity of the CdS NCs-related component in the temperature interval 14–300 K. In the presence of non-radiative channels these intensity (I) variations with the temperature (T) can be described by the following equation:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right)} \quad (1)$$

where I_0 stands for the emission intensity at $T = 0$, K_B is the Boltzmann constant, A represents the ratio between non-radiative and radiative transitions at $T = 0$ and ΔE is the energy gap between the energy level of the CdS NCs and the de-excitation states. These model well describes the temperature dependence of the CdS NCs-related emission intensity (inset in Fig. 9), yielding a ΔE value of $404.4 \pm 64.4 \text{ cm}^{-1}$. The energy level and full width at half maximum (fwhm) of the CdS surface localized states were determined from a single Gaussian function to the emission spectra in Fig. 9 yielded $15116.4 \pm 3.2 \text{ cm}^{-1}$ and $3507.4 \pm 8.7 \text{ cm}^{-1}$, respectively. Taking into account the fwhm values, the top lying energy states are resonant with the 5D_0 level and very close to that of the 5D_1 state. Therefore, the CdS \rightarrow Eu^{3+} energy transfer mechanisms involving the surface localized states are easily thermally activated as depicted in Fig. 7.

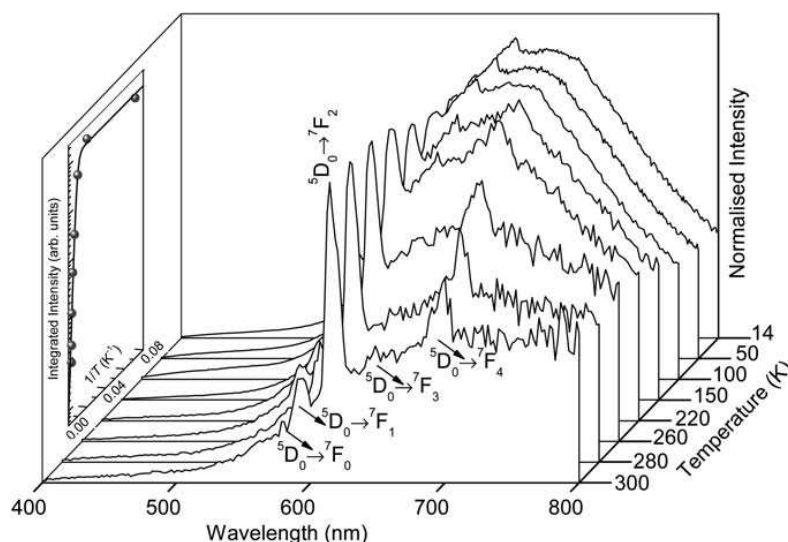


Fig. 9 Emission spectra of Eu^{3+} -doped CdS NCs excited at 280 nm in the temperature interval 14–300 K. The intensity values were normalized to render easier the visualization. The inset shows the emission integrated intensity dependence on the temperature (14–300 K). The solid line corresponds to the data best fit ($R > 0.99$) using eqn (1).

The energy transfer processes occur essentially *via* the multipolar and exchange mechanisms.²⁶ The selection rules are $J + J' \geq \Delta J \geq |J - J'|$ ($J = J' = 0$ excluded), for the multipolar mechanism, and $\Delta J = 0, \pm 1$, for the exchange mechanism, with J and J' being the total angular momenta of the initial and final state between which the intra-4f transition occurs. In accordance with these J -selection rules, the energy transfer from the CdS surface localized states to the Eu^{3+} levels (namely to ${}^5\text{D}_{0,1}$) occurs mainly *via* the exchange mechanism. The multipolar mechanism could be active for band-edge levels to the higher- J intra-4f⁶ states (e.g. ${}^3\text{D}_2$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{G}_6$ and ${}^5\text{D}_4$).

Energy transfer phenomena take place when species are spatially close; therefore the observation of this phenomenon in our materials suggests that Eu^{3+} ions could be incorporated into CdS lattice. Bol *et al.*²⁵ pointed out several reasons for the poor incorporation of lanthanide ions in II–VI semiconductor NCs, based on differences in ionic radii, electric charge and coordination numbers. Thus, an inefficient CdS \rightarrow Eu^{3+} transfer process, due to the weak interaction between NCs and Eu^{3+} ions, is expected when the incorporation of the dopant ions into the lattice does not occur. In the latter case the characteristic ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ emission that is observed results exclusively from the Eu^{3+} ions adsorbed at the surface of CdS NCs and no host lattice (CdS) absorption is detected in the excitation spectra that only display intra-4f⁶ Eu^{3+} bands, showing that dopant ions are not incorporated in the NCs. Although it is known that lanthanide ions can be incorporated in bulk II–VI semiconductors, high synthesis temperatures are needed to accomplish this.²⁷ The synthesis conditions used here for the preparation of Eu^{3+} -doped CdS NCs are very mild compared to those employed in the preparation of Eu^{3+} -doped bulk CdS and, according to our photoluminescence measurements in steady-state and time-resolved modes (14–300 K), enable to introduce Eu^{3+} as a guest ion into the crystal lattice of CdS NCs.

In order to study the Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ lines in greater detail, emission spectra were recorded using a delay time of 100 μs , hence removing the CdS host emission. Fig. 10A shows the room temperature emission spectra of Eu^{3+} -doped CdS NCs under direct excitation into intra-4f⁶ levels (${}^5\text{D}_1$, 535 nm) and *via* host excitation (345 nm). The spectra were normalized to the band associated to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition (593 nm) since the probability of this parity-allowed magnetic dipole transition is host independent and therefore it can be considered as a reference. The emission spectra exhibit a series of bands located at 579, 593, 617, 652 and 697 nm, which correspond to the radiative emissions from the ${}^5\text{D}_0$ level to the ${}^7\text{F}_{0-4}$ states, respectively. These emission bands, in particular the energy, fwhm and relative intensity, are dependent on the excitation wavelength. In our material, the most notorious changes are related with variations in the relative intensity of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ bands, changing from direct intra-4f⁶ excitation to excitation *via* CdS NCs. In particular, under direct intra-4f⁶ excitation (535 nm) it is observed an increase in the relative intensity of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,4}$ bands, whereas no significant changes are detected for the remaining transitions, relative to those in the emission spectrum excited *via* CdS (345 nm). This result points out the presence of, at least, two distinct Eu^{3+} local environments in our material, which is a common behaviour to other wide band gap materials with wurtzite structure.²⁸ Furthermore, this is also supported by the

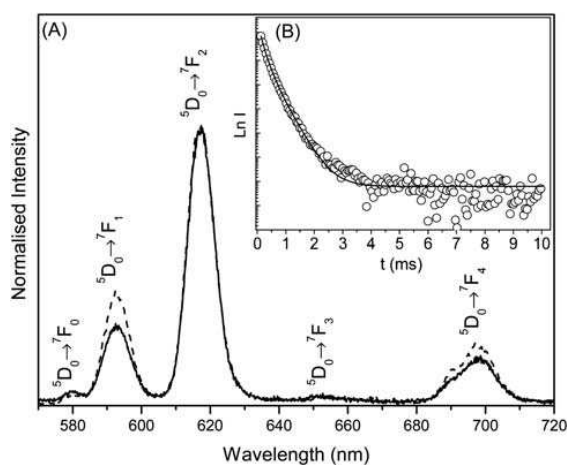


Fig. 10 (A) Room temperature emission spectra of Eu^{3+} -doped CdS NCs excited at (solid line) 345 nm and (dashed line) 535 nm, recorded using a delay time of 100 μs . (B) Room temperature decay profile of the Eu^{3+} -doped CdS NCs monitored at 615 nm and excited at 345 nm. The solid line corresponds to the data best fit ($R > 0.999$) using a bi-exponential function.

inhomogeneous broadening observed in the emission bands, which also indicates a large distribution of the Eu^{3+} coordination sites. From the following and in accordance with the spectra in Fig. 10A, the Eu^{3+} local environment favoured by excitation *via* CdS host will be designated as Eu1 and the other Eu^{3+} site, favoured intra-4f⁶ excitation, will be termed as Eu2.

Due to its peculiar spectroscopic characteristics, Eu^{3+} ion serves as a powerful local probe for the knowledge of the site symmetry in which it is situated.²⁹ The ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition is a magnetic-dipole transition, while the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ one is a hypersensitive forced electric-dipole transition being allowed in local symmetries with no inversion centre. Besides, the ratio between the intensities of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transitions measures the asymmetry in the vicinity of Eu^{3+} ions, *i.e.* the lower the ratio, the closer is the local symmetry around Eu^{3+} of an inversion centre (in a Eu^{3+} local site symmetry with an inversion centre only the magnetic-dipole ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition is strictly allowed). From the fact that the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition is the strongest one in the emission spectra of the Eu^{3+} -doped NCs, we can exclude the hypothesis that Eu^{3+} ions are located in sites whose local symmetry group is characterised by an inversion centre. Also relevant is the presence of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ line which is only allowed if the Eu^{3+} ions are located in a coordination sphere with a low symmetry group such as those of C_s , C_n ($n = 1-6$) or $C_{2v,4v,6v}$.³⁰

The ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ integrated intensities were extracted and the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ratio was calculated, yielding values of 4.17 and 2.97 for the spectra excited *via* CdS NCs (345 nm) and under direct intra-4f⁶ excitation (535 nm), respectively. These values are similar to those reported by other authors, in which Eu^{3+} ions are mainly located inside or at the surface of several nanoparticles.³¹ The different values found for the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ratio clearly indicate differences in the Eu^{3+} surroundings that can be explained through a different location

of the dopant ions within the material. From these results it is clear that Eu^{3+} ions occupying Eu2 sites (favoured by intra- $4f^6$ excitation) are located more close to an inversion centre (a more symmetric local environment) than those occupying Eu1 sites (favoured by excitation *via* CdS host). According to these optical results, we hypothesize that the dopant Eu^{3+} ions are dispersed between the core (Eu1 centres) and the surface (Eu2 centres) of the CdS NCs. The Eu1 centres can be activated upon excitation of the CdS host (345 nm) according to the mechanism proposed (Fig. 7), by which after band to band excitation of the host, the energy can be significantly transferred from CdS NCs to Eu1 centres, leaving them in the excited state that results in luminescence. On the other hand, the fraction of Eu^{3+} ions located at the surface of CdS NCs (designated as Eu2) undergoes a coordination with higher symmetry and its interaction with the surrounding CdS lattice becomes weaker in comparison with those located inside the NCs (Eu1). Besides, Eu2 emitting centres can be most efficiently excited internally in the Eu^{3+} , *i.e.* under direct excitation into intra- $4f^6$ levels (5D_1 , 535 nm).

The 5D_0 emission decay curves were monitored within the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition under different excitation wavelengths: 345 nm (host excitation) and 535 nm (direct excitation into Eu^{3+} 5D_1 level). Both decay curves were well reproduced by a two-exponential function, revealing the presence of two decay components ascribed to Eu1 and Eu2 centres. A good quality fit was obtained ($R > 0.999$) using a bi-exponential function (Fig. 10B), yielding two lifetime values: 0.332 ± 0.009 and 0.63 ± 0.03 ms, when the sample is excited *via* CdS host; and 0.335 ± 0.007 and 0.57 ± 0.03 ms, under direct excitation into 5D_1 level. We may speculate that the fast component (lower lifetime value) can be due to surface-bound Eu^{3+} ions, deposited onto the surface of CdS (Eu2 emitting centres), whereas the slow component (higher lifetime value) can be related to a fraction of Eu^{3+} population which is located inside the core of the CdS NCs (Eu1 centres), based on the following arguments. The presence of hydroxyl ($-\text{OH}$) groups (*e.g.* from water molecules) in the Eu^{3+} first coordination shell has an important influence on the luminescence properties. These groups, which can modify the symmetry of the Eu^{3+} coordination shell, are well known quenchers of the luminescence, since they absorb near the Eu^{3+} emission, favouring non-radiative relaxation phenomena. In the case of Eu2 centres, which present the most symmetric environment for Eu^{3+} , this behaviour can be related to the existence of OH groups in the first coordination shell, favouring non-radiative pathways and reducing Eu^{3+} lifetime. With regard to Eu1 emitting centres, located inside CdS NCs in a more distorted environment, the interaction between Eu^{3+} ions and OH groups from water molecules is efficiently hindered, providing longer lifetime values.

In order to compare the lifetime values found in the present study with those reported previously for Eu^{3+} -doped CdS NCs in SiO_2 matrices prepared by *sol-gel* methods,¹² an average lifetime value $\langle \tau \rangle$ was calculated from eqn (2):³²

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_{t_0}^{t_1} I(t) dt}{\int_{t_0}^{t_1} I(t) dt} \quad (2)$$

where $t_0 = 0$ and t_1 is the time value where the luminescence intensity reaches the background. Thus, when the sample is excited *via* CdS host (345 nm) an average lifetime of 0.75 ms is obtained, monitoring the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ emission, which is longer than those reported for the Eu^{3+} -doped CdS prepared using *sol-gel* techniques (0.45 and 0.26 ms (ref. 12)) obtained under identical conditions. It is known that, even with low doping content, a high local concentration of Eu^{3+} ions facilitates non-radiative pathways, due to Eu–Eu interactions, leading to a shortening in Eu^{3+} lifetimes. Due to the low solubility of Eu^{3+} ions within the amorphous silica matrix, there was an inhomogeneous dispersion of these active ions, forming segregated nanodomains and providing shorter lifetime values. Therefore, the optical behaviour depends not only on the active elements concentration in nanocomposites, but most probably on their distribution within the media also. The analysis of the lifetime values found in the present study permits us to conclude that a more efficient and homogeneous dispersion of Eu^{3+} ions is achieved by using this alternative synthetic approach based on the precipitation of thiol-capped Eu^{3+} -doped CdS NCs.

4 Conclusions

Eu^{3+} -Doped CdS NCs has been prepared by an easy precipitation route, using 1-thioglycerol as a capping agent. The structural features of this material have been studied by XRD and HRTEM revealing the formation of CdS hexagonal NCs with an average size of 4 nm. The UV-vis absorption, emission and excitation spectra evidence a strong quantum confinement effect in the CdS NCs and an effective CdS \rightarrow Eu^{3+} energy transfer in the relaxation process. The CdS \rightarrow Eu^{3+} transfer mechanisms have been further studied through the variation of the emission spectra in the temperature range 14–300 K revealing the presence of a thermally activated non-radiative mechanism for the CdS NCs-related emission. Thus, energy can be significantly transferred from CdS NCs to Eu^{3+} centres, involving surface localized states, *via* an exchange mechanism. Steady-state and time-resolved luminescence analysis points out the presence of, at least, two distinct Eu^{3+} local coordination sites with different relaxation kinetics: Eu1 and Eu2, attributed to lattice-bound and surface-bound Eu^{3+} centres respectively.

Acknowledgements

This research was supported by the Spanish Government (MAT-2008-03479) and Bancaixa Foundation—Universitat Jaume I (P1 1B2007-47) projects. J. Planelles-Aragó specially thanks Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación for a FPU fellowship.

References

- 1 E. L. Wolf, in *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2006.
- 2 R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 552; L. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 2555; A. Henglein, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1861; Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 525.
- 3 W. C. W. Chan and S. Nie, *Science*, 1998, **281**, 2016; M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A. P. Alivisatos, *Science*, 1998, **281**, 2013.

- 4 W. U. Huynh, J. J. Dittmer and A. P. Alivisatos, *Science*, 2002, **295**, 2425; A. A. R. Watt, D. Blake, J. H. Warner, E. A. Thomsen, E. L. Tavenner, H. Rubinsztein-Dunlop and P. Meredith, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**, 2006; R. Plass, S. Pelet, J. Krueger and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **106**, 7578.
- 5 V. L. Colvin, M. C. Schlamp and A. P. Alivisatos, *Nature*, 1994, **370**, 354; S. Coe, W. K. Woo, M. G. Bawendi and V. Bulovic, *Nature*, 2002, **420**, 800; N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan and U. Banin, *Science*, 2002, **295**, 1506; L. S. Li and A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 408; M. Achermann, M. A. Petruska, S. Kos, D. L. Smith, D. D. Koleske and V. I. Klimov, *Nature*, 2004, **429**, 642.
- 6 D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos and P. L. Mceuen, *Nature*, 1997, **389**, 699.
- 7 J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**, R29.
- 8 R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong and A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**, 416; A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, **271**, 933; M. Z. Malik, P. O'Brien and N. Revaprasadu, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2382; K. M. Hanif, R. W. Meulenber and G. F. Strousse, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11495; S. Sapra, D. D. Sarma, S. Sanvito and N. A. Hil, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 60; S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy and D. J. Norris, *Nature*, 2005, **436**, 91; Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer and C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12428.
- 9 R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund and W. R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121; H. Yang and P. H. Holloway, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 9705.
- 10 L. Spanhel, M. Haase, H. Weller and A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5649; T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 7665; N. Chestnoy, D. Harris, R. Hull and L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3393.
- 11 S. T. Selvan, T. Hayakawa and M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **291**, 137; T. Hayakawa, S. T. Selvan and M. Nogami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2000, **19**, 779; T. Hayakawa, S. T. Selvan and M. Nogami, *J. Lumin.*, 2000, **87–89**, 532; R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer and M. Zelner, *Mater. Lett.*, 2000, **45**, 154.
- 12 B. Julián, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, P. Escribano, P. Aschehoug, C. Sanchez, B. Viana and F. Pellé, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4612.
- 13 J. Planelles-Aragó, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Pellé, B. Viana and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5193.
- 14 E. Cordoncillo, P. Escribano, G. Monrós, M. A. Tena, V. Orera and J. Carda, *J. Solid State Chem.*, 1995, **1**, 118; E. Cordoncillo, J. Carda, M. A. Tena, G. Monrós and P. Escribano, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1997, **8**, 1043.
- 15 S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami and M. Möller, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7441; M. Nogami, T. Enomoto and T. Hayakawa, *J. Lumin.*, 2002, **97**, 147; T. S. Armadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein and M. A. El-Sayed, *Science*, 1996, **272**, 1924; Q. Xiao, C. Xiao and L. Ouyang, *J. Lumin.*, 2008, **128**, 1942.
- 16 A. Nag, S. Sapra, C. Nagamani, A. Sharma, N. Pradhan, S. V. Bhat and D. D. Sarma, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3252.
- 17 A. Guinier, in *X-Ray Diffraction*, Freeman, San Francisco, 1st edn, 1994.
- 18 O. E. Raola and G. F. Strouse, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1443.
- 19 *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. D. R. Lide, CRC Press, Boca Raton, 74th edn, 1993.
- 20 J. He, W. Ji, G. H. Ma, S. H. Tang, H. I. Elim, W. X. Sun, Z. H. Zhang and W. S. Chin, *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**, 6381.
- 21 C. Kittel, in *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 8th edn, 2004.
- 22 P. E. Lippens and M. Lannoo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, **39**, 10935.
- 23 P. S. Chowdhury and A. Patra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1329.
- 24 S. Sadhu, P. S. Chowdhury and A. Patra, *J. Lumin.*, 2008, **128**, 1235.
- 25 A. A. Bol, R. van Veen and A. Meijerink, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1121.
- 26 G. F. De Sá, O. L. Malta, C. De Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. Da Silva, Jr, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 165; P. P. Lima, S. S. Nóbrega, O. Freire, S. A. Júnior, R. A. S. Ferreira, U. Pischel, O. L. Malta and L. D. Carlos, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17267.
- 27 *Phosphor Handbook*, ed. W. M. Yen and S. Shionoya, CRC Press, Boca Raton, 1999, ch. 3, pp. 254–255.
- 28 M. Peres, A. Cruz, S. Pereira, M. R. Correia, M. J. Soares, A. Neves, M. C. Carmo, T. Monteiro, A. S. Pereira, M. A. Martins, T. Trindade, E. Alves, S. Nobre and R. A. Sá Ferreira, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2007, **88**, 129.
- 29 L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez and J. L. S. Ribeiro, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 509.
- 30 L. D. Carlos and A. L. L. Videira, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **49**, 11721; K. Binnemans and C. Gorller-Walrand, *J. Rare Earths*, 1996, **14**, 173.
- 31 B. Julián, R. Corberán, E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3337.
- 32 *Phosphor Handbook*, ed. W. M. Yen and S. Shionoya, CRC Press, Boca Raton, 1999, ch. 14, pp. 712–713.