

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Facultad de Ciencias

Departamento de Física Aplicada



Tesis Doctoral

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

Rosa Martín Rodríguez

Santander, Noviembre de 2010

D. Rafael Valiente Barroso, Profesor Titular de Física Aplicada

INFORMA:

Que el trabajo que se presenta en esta memoria, titulado SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE MATERIALES NANOCRISTALINOS Y MICROCRISTALINOS, ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Cantabria, y emite su conformidad para que dicha memoria sea presentada y tenga lugar, posteriormente, la correspondiente lectura y defensa.

Santander, Noviembre de 2010

Fdo.: Rafael Valiente Barroso

Table of Contents

Table of Contents	i
Acknowledgements	v
List of Abbreviations	vii
Resumen	1
1 Introduction	5
2 Theory	9
2.1 Introduction	9
2.2 Interest of nanoparticles	9
2.3 Insulating materials. Optical properties	11
2.3.1 Doped insulators	11
2.3.2 Ions in a static crystalline environment	11
2.3.3 The configurational coordinate diagram	12
2.3.4 Light absorption and emission processes	14
2.3.5 Non-radiative transitions	15
2.3.6 Dimers	17
2.4 Raman Spectroscopy	17
2.5 Upconversion	19
2.6 Rare-earth ions	21
2.7 Transition metal ions	23
2.8 Semiconductor nanostructures	25
2.9 Interband absorption in semiconductors	26
2.9.1 Introduction	26
2.9.2 Band edge absorption in direct gap semiconductors	27
2.9.3 Band edge absorption in indirect gap semiconductors	28
2.10 Structural phase transitions. Equations of state	29
Bibliography	31

3	Synthesis	37
3.1	Introduction	37
3.2	Mechano-chemical processes in a planetary ball mill	37
3.2.1	Er ³⁺ , Yb ³⁺ co-doped Y ₂ O ₃	39
3.2.2	Er ³⁺ , Yb ³⁺ co-doped NaYF ₄	39
3.2.3	Pure and Yb ³⁺ -doped CdS	40
3.3	Combustion reaction	41
3.4	Pechini's method (sol-gel)	42
3.5	Nanoparticles coating	43
3.6	Precipitation method	44
3.7	Colloidal semiconductor nanocrystals	45
	Bibliography	47
4	Experimental Methods	51
4.1	Introduction	51
4.2	Structural characterization	51
4.2.1	X-ray diffraction	51
4.2.2	Transmission electron microscopy	54
4.3	Spectroscopy	55
4.3.1	Absorption	55
4.3.2	Luminescence and excitation	57
4.3.3	Lifetime and time resolved spectroscopy	59
4.3.4	Raman	61
4.4	Temperature dependence	62
4.5	High pressure measurements	63
4.5.1	Diamond anvil cells	63
4.5.2	Pressure calibration and transmitting media	67
4.6	Spectra correction	67
4.6.1	Wavelength correction	68
4.6.2	Intensity correction	68
	Bibliography	70
5	Insulating materials. Luminescent properties	73
5.1	Introduction	73
5.2	Rare-earth ions doped nanoparticles	73
5.2.1	Er ³⁺ , Yb ³⁺ co-doped Y ₂ O ₃	75
5.2.2	Er ³⁺ , Yb ³⁺ co-doped NaYF ₄	89
5.2.3	Tb ³⁺ or Eu ³⁺ and Yb ³⁺ co-doped Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ and Y ₃ Al ₅ O ₁₂	97
5.3	Rare-earth and transition-metal ions co-doped systems	112
5.3.1	Mn ²⁺ , Yb ³⁺ co-doped LaMgAl ₁₁ O ₁₉	113
5.4	Transition-metal ions doped nanoparticles	129
5.4.1	Cr ³⁺ -doped Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	130

Bibliography	140
6 Semiconductor nanoparticles. Optical spectroscopy at high pressure	149
6.1 Introduction	149
6.2 CdS nanoparticles	150
6.2.1 Synthesis and characterization	150
6.2.2 Optical properties and X-ray diffraction under high pressure	152
6.2.3 Conclusions	159
6.3 Colloidal nanocrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$	160
6.3.1 Synthesis and characterization	160
6.3.2 Optical properties under high pressure	163
6.3.3 Conclusions	174
Bibliography	176
7 Conclusiones	185
List of Publications	189

Acknowledgements

Esta tesis es hoy una realidad gracias a la ayuda de mucha gente, por ello, antes de nada, me gustaría dedicar unas pocas líneas de agradecimiento a todas aquellas personas que tanto en el ámbito científico como en el personal han contribuido a este trabajo.

Mi director de tesis, Rafael Valiente, por haberme dado la oportunidad y la confianza necesarias para la realización de este trabajo, por sus buenas ideas, por su ayuda en el laboratorio y por enseñarme gran parte de lo que he aprendido en este tiempo.

Fernando Rodríguez, quién me introdujo en esto de la investigación, por estar siempre ahí cuando se le necesita.

Jesús González, por el entusiasmo que demuestra y transmite a quién le rodea y porque ha sido una suerte contar con su apoyo en la parte final de esta tesis.

Todos los miembros de los departamentos de Física Aplicada y CITIMAC, por estar siempre dispuestos a echar una mano y porque han contribuido a crear un ambiente realmente agradable. Un recuerdo especial a Fernando Aguado, por su ayuda con los rayos X bajo presión, Jose I. Espeso, Toño, Luis Echeandía, José Manuel, Nieves y Rosa.

Carmen Blanco, Carmen Pesquera y Fernando González del Dpto. de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la UC por su ayuda en mis inicios en la síntesis química de nanopartículas de Y_2O_3 .

Marco Bettinelli dell'Università di Verona e tutti i membri del suo gruppo, in particolare Adolfo Speghini, Fabio Piccinelli e Erica Viviani per il loro aiuto durante il mio soggiorno a Verona e per l'interesse dimostrato per il mio lavoro. Nel suo laboratorio sono stati sviluppati i campioni di YAG, GGG and LMA raccolti in questa tesi.

Daniel R. Gamelin from the University of Washington for all the opportunities he offered me during my stay in Seattle and all the members of his research group, especially Mike White, for his help in the preparation and characterization of ZnO colloidal nanoparticles.

El servicio de Microscopía Electrónica de Transmisión (SERMET) de la UC por las imágenes TEM de mis muestras nanocristalinas.

Valentín García Baonza así como David Santamaría e Ignacio López, de la Universidad Complutense de Madrid por su ayuda con las medidas de difracción de rayos X bajo presión.

Alfredo Segura y Gloria Almonacid de la Universidad de Valencia por la colaboración en las medidas de absorción bajo presión en el ZnO.

Joaquín Fernández, Rolindes Balda, y Sara García-Revilla, de la Universidad del País Vasco por su colaboración en las medidas del tiempo de vida del Yb^{3+} .

Todos los becarios, compañeros de Aplicada y CITIMAC, que saben mejor que nadie lo que esto supone y que sin duda han contribuido a que estos años estén llenos de buenos y divertidos recuerdos. Me gustaría destacar a Susana, Diego, Braulio, Eva, Marta, Álvaro, Pablo, Carlos, Cristina, Omar, María . . . y muchos más teniendo en cuenta los que ya no están en la UC y los estudiantes extranjeros con los que también hemos compartido este tiempo.

El resto de mis amigos, los de la infancia, los de la facultad, los nuevos, los que están lejos . . . por ser también de alguna manera partícipes de esto.

Toda mi familia, especialmente Pili que es como una hermana para mí, y Mónica por su ayuda con el inglés, así como Carlos y Lines.

Y por último, las personas más importantes de mi vida. Mis padres, porque me lo han dado todo, me han apoyado siempre, me han enseñado lo realmente importante y porque lo que soy se lo debo a ellos. Y Guille, por estar siempre a mi lado con una sonrisa en los buenos momentos y en los que no lo son tanto, y porque todo lo que hago tiene más sentido porque puedo compartirlo con él. Seguiremos cumpliendo objetivos juntos. A ellos tres, les dedico este trabajo.

Esta tesis doctoral ha sido elaborada gracias a una beca de investigación dentro del Programa de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia (Ref. BES-2006-13359).

List of Abbreviations

AP Ambient pressure

CA Citric acid

CB Conduction band

CCD Charge-coupled device

CR Cross-relaxation

CW Continuous wave

DAC Diamond anvil cell

DMSO Dimethyl sulfoxide

DMSs Diluted magnetic semiconductors

e-h Electron-hole

ESA Excited-state absorption

ESCO Excited-state crossover

ETU Energy transfer upconversion

G/N Glycine-to-nitrates ratio

GGG $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

GSA Ground-state absorption

IR Infrared

LA Longitudinal acoustic

LD Laser-diode

LO Longitudinal optic

LMA $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

LMnA $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$

MIR Medium infrared

NIR Near infrared

ODE Octadecene

OPO Optical parametric oscillator

PEG Polyethylene glycol

PMT Photomultiplier

PTFE Polytetrafluoroethylene

QDs Quantum dots

RE Rare earth

RS Rock-salt

RT Room temperature

TA Transverse acoustic

TEM Transmission electron microscopy

TEOS Tetraethyl orthosilicate

TM Transition metal

TO Transverse optic

TOPO Trioctylphosphine oxide

UC Upconversion

UV Ultraviolet

VB Valence band

W Wurtzite

XRD X-ray diffraction

YAG $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

ZB Zinc-blende

ZPL Zero phonon line

Resumen

El trabajo resumido en esta tesis se ha llevado a cabo dentro del grupo de Altas Presiones y Espectroscopia de la Universidad de Cantabria y tiene dos objetivos principales. Por un lado, se han estudiado las propiedades ópticas de distintos iones de metales de transición y tierras raras en diversas redes aislantes. Se han realizado medidas experimentales de luminiscencia, absorción, tiempo de vida y espectroscopia resuelta en tiempo. Concretamente, uno de los objetivos principales ha sido establecer los mecanismos responsables de la luminiscencia de *upconversion* (UC) de los materiales estudiados, y los requerimientos estructurales para aumentar su eficiencia. Para ello se han comparado diversos métodos de síntesis así como diferentes concentraciones de impurezas. Asimismo, se han investigado transiciones de fase a alta presión en semiconductores con tamaño de partícula en el rango de los nanómetros mediante absorción óptica, espectroscopia Raman y difracción de rayos X.

Los procesos de UC permiten obtener luz visible de forma eficiente tras la excitación en el infrarrojo (IR). El estudio de materiales que presentan luminiscencia de UC atrae un gran interés por sus posibles aplicaciones tales como materiales láser, marcadores biológicos, fósforos o para mejorar la eficiencia de células solares.

La mayoría de los estudios de UC involucran combinaciones de iones de tierras raras, en particular, el Yb^{3+} es un excelente candidato para inducir UC en otros iones. En este trabajo se han caracterizado estructural y espectroscópicamente nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, así como nanocristales de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) co-dopados con $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ preparadas usando diversos métodos de síntesis. Los procesos de UC en los materiales dopados con iones que poseen niveles de energía resonantes, tales como Er^{3+} e Yb^{3+} , se han asignado a mecanismos de

absorción de estado excitado (GSA/ESA) y transferencia de energía (GSA/ETU). Por el contrario, la luminiscencia de UC en los sistemas con $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ o $\text{Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ se ha explicado de acuerdo con el mecanismo de sensitización cooperativa.

Al contrario que las transiciones f-f en las tierras raras, las transiciones d-d de los metales de transición son mucho más sensibles al entorno, por ejemplo, el Mn^{2+} puede emitir desde la región azul hasta la roja del espectro, dependiendo del campo cristalino generado por la red en la que se encuentre. Por ello, la combinación de iones de lantánidos y metales de transición extiende las posibilidades de sintonización de la luminiscencia de UC a través de cambios en las energías de los estados involucrados. La emisión de UC en sistemas mixtos metal de transición-lantánido fue observada por primera vez en CsMnCl_3 y RbMnCl_3 dopados con Yb^{3+} sólo a bajas temperaturas. En este trabajo se ha observado por primera vez luminiscencia verde de UC en el sistema $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (LMA): Mn^{2+} , Yb^{3+} hasta 650 K. Asimismo se ha llevado a cabo un estudio espectroscópico exhaustivo de este material analizando la dependencia de sus propiedades de UC con la concentración de impurezas y la temperatura.

Las técnicas de alta presión pueden modificar la simetría y la fuerza del campo cristalino de un material, por ello resultan muy útiles a la hora de obtener información acerca de las propiedades ópticas de un ión, especialmente en el caso de los metales de transición. En este trabajo se han investigado las propiedades ópticas de nanopartículas de GGG impurificadas con Cr^{3+} en función de la temperatura (en el rango 25-300 K) y de la presión (hasta 20 GPa). Este sistema resulta particularmente interesante debido a que el Cr^{3+} se encuentra cerca del punto de cruzamiento de estados excitados ${}^4T_2\text{-}{}^2E$ y el estado desde el que tiene lugar la emisión es una mezcla de ambos estados excitados.

Por último, se han estudiado las propiedades ópticas y estructurales de nanopartículas de CdS y $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ a alta presión. Las propiedades de los semiconductores nanocristalinos pueden ser muy distintas de las del material masivo (*bulk*). En particular, se ha demostrado anteriormente un aumento de la presión de transición así como una disminución de la temperatura de fusión al disminuir el tamaño de partícula. En este estudio, se ha visto que las nanopartículas de CdS presentan una transición de fase zinc-blenda (ZB) \rightarrow NaCl en torno a 6 GPa. En el caso de ZnO impurificado con Co^{2+} se han estudiado

los efectos de la transición de fase empleando el Co^{2+} como sonda local. La transición de fase irreversible wurtzita (W) \rightarrow NaCl en nanocristales de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ tiene lugar progresivamente y se completa a 14-15 GPa.

Chapter 1

Introduction

Since the famous talk by R. Feynman in 1959, *There's plenty of room at the bottom*, a huge number of research works have been devoted to the fundamental understanding and possible applications of materials with sizes in the nanometer regime. Spectroscopy deals with the study of the absorption, reflection, emission or scattering of electromagnetic radiation by matter. The first spectroscopic study can be attributed to I. Newton's observation of the sunlight containing all the colors of the rainbow in 1672. The double-slit experiment carried out by T. Young in 1801 demonstrated the wave nature of radiation. Moreover, the concept of photon was developed by A. Einstein to explain some experimental results which did not fit the wave model. Since the appearance of quantum mechanics, many spectra of atoms, molecules and solids have been correctly interpreted. Nowadays, optical spectroscopy represents a powerful and non-destructive tool to understand solid state physics, this is, to investigate all kind of materials, in particular, nanocrystalline materials.

The aim of this thesis is two-fold; firstly, this work has been devoted to the study of the microscopic origin of the optical properties of diverse transition metal (TM) and rare-earth (RE) ions in different insulating host lattices. Concretely, one of the main goals has been to establish the mechanisms responsible for the upconversion (UC) luminescence properties of the studied materials, as well as the structural requirements to increase their quantum efficiency. Different synthesis methods and impurity concentrations have been compared. Secondly, phase transitions under high pressure in semiconductor nanocrystals or quantum dots (QDs) have been studied by means of optical absorption, Raman spectroscopy and

X-ray diffraction (XRD).

This work has been performed within the High Pressure and Spectroscopy group at the University of Cantabria. Our research group has a wide experience in the study of absorption, excitation, luminescence and Raman phenomena as well as in the use of low temperature and high pressure complementary techniques. Besides, different crystal growth methods such as the Bridgman technique had been previously implemented in our laboratories. Nevertheless, this thesis work has been the first one within our research group involved in the synthesis and optical characterization of nanocrystalline systems. In this sense, a big effort has been made in order to develop the methods to synthesize nanoparticles, including different scientific short stays in other research groups, and also in order to overcome some problems and changes in properties related to the increase of the surface-to-volume ratio with decreasing size. It is important to point out that synthesizing the samples ourselves instead of obtaining them from other laboratories allows us to have a better control of the materials under investigation.

This report is divided in seven chapters. After the Introduction, in Chapter 2 the relevant theoretical aspects in order to understand the observed optical phenomena are detailed. The similarities and differences of RE and TM ions and the transitions responsible of their spectra are outlined. Besides, the quantum confinement effects with decreasing particle size observed in semiconductor nanocrystals are described. In Chapter 3 the different synthesis methods utilized for the preparation of the nanocrystalline and microcrystalline samples are exhaustively explained. In Chapter 4 the experimental techniques and setups used for the structural characterization of the samples as well as for the study of their optical properties are presented. Chapters 5 and 6 show the most relevant results and discussion of the systems object of this study. Concretely, Chapter 5 is devoted to the study of insulating materials doped with RE and TM ions. UC luminescence phenomena has been observed and characterized in diverse RE³⁺-doped nanoparticles such as Er³⁺-Yb³⁺ co-doped Y₂O₃ and NaYF₄, or Tb³⁺-Yb³⁺ and Eu³⁺-Yb³⁺ co-doped Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG) and Y₃Al₅O₁₂ (YAG). The optical properties of LaMgAl₁₁O₁₉ (LMA) co-doped with Mn²⁺ and Yb³⁺ microcrystalline powders have also been explored. The effects of temperature and Mn²⁺ and Yb³⁺ concentrations on UC luminescence properties

have been studied. Finally, the dependence of GGG: Cr³⁺ nanoparticles luminescence on pressure and temperature has been analyzed. In Chapter 6 absorption and Raman spectra as well as XRD patterns have been studied under high pressure in CdS and Zn_{1-x}Co_xO QDs. CdS nanoparticles show a zinc-blende (ZB) to rock-salt (RS) phase transition at around 6 GPa, while the phase transition of wurtzite (W) Zn_{1-x}Co_xO nanocrystals to the RS structure takes place gradually and is completed at ca. 14-15 GPa. Finally, the main conclusions are summarized in Chapter 7.

