

Contractor: INCDFM
Cod fiscal : RO9068280

anexa la procesul verbal de avizare interna nr.

De acord,
DIRECTOR GENERAL
Dr. Ionut Enculescu

Avizat,
DIRECTOR DE PROGRAM
Dr. Lucian Pintilie

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr.: 10N/10.03.2016

Proiectul PN16480102: Sinteza si caracterizarea materialelor nanostructurate, straturilor subtiri si heterostructurilor

Faza nr. 8: Sinteza, caracterizare morfologica si proprietati luminescente ale heterostructurilor de BaFBr-Er³⁺@SiO₂

Termen: 12.08.2016

1. Obiectivul proiectului:

Prezentul proiect isi propune sa desfasoare studii detaliate privind sinteza materialelor multifunctionale, a nanomaterialelor si nanocompozitelor, a straturilor subtiri si heterostructurilor precum si caracterizari aprofundate privind proprietatile lor structurale, electrice, magnetice, optice, etc. cu scopul declarat de a identifica potentiale aplicatii de interes economic sau societal.

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

Scopul este de a obtine noi cunostinte si de a dezvolta noi aplicatii in domenii de interes ridicat cum ar fi industriile de inalta tehnologie (electronica, optoelectronica, telecomunicatii, spatiu si securitate, senzoriala, auto, etc.), energetica (in special surse regenerabile si stocare) si medicina. Avand la dispozitie o infrastructura diversificata pentru depuneri de straturi subtiri, multistraturi si compozite complexe (PLD, pulverizare RF, diverse metode chimice, MAPLE, CVD, SPS), proiectul isi propune sa combine diverse materiale functionale, sub forma de straturi subtiri sau nano-obiecte, in arhitecturi complexe care sa duca la caracteristici imbunatatite sau la noi functionalitati derivate din diferite tipuri de cuplaje la interfete. Dintre materialele functionale se au in vedere cele cu proprietati semiconductoare, dielectrice/ feroelectrice/ multiferoice/ piroelectrice/piezoelectrice si supraconductoare. Un accent aparte va fi pus pe anduranta in exploatare, cost redus, flexibilitate, abundenta naturala a elementelor constitutive si amprenta redusa asupra mediului inconjurator

3. Obiectivul fazei:

Obiectivul studiului se refera la sinteza heterostructurilor de tip BaFBr:Er³⁺@SiO₂ si caracterizarea proprietatilor luminescente (de tip de „up-conversie”)

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

Pentru atingerea obiectivului se vor prepara nanostructurilor luminescente (tip placheta) BaFBr dopate cu Er³⁺ urmate de acoperirea cu SiO₂ si se vor caracteriza folosind masuratori structurale (difracție de radiatii X) si morfologice (microscopie electronica SEM). Se va urmări influenta concentratiei dopantului si a acoperirii cu SiO₂ asupra proprietatilor de luminescenta (de tip “up-conversie”).

5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

Nanofluorurile dopate cu pamanturi rare (Er, Ho, Tm) etc) ce prezinta fenomenul de „up-conversie” (adica conversia radiatiei infrarosii in domeniul vizibil deschid noi alternative in ceea ce priveste markerii fluorescente pentru bioimagistica si biodetectie atât vitro și aplicații vivo [1] sau ca agenti antimicrobieni [2]. Comparativ cu markerii cu coloranti aceste materiale prezinta maimulte avantaje, printre care stabilitatea chimică superior, toxicitate mai scăzută, si raport semnal/zgomot bun. Indiferent de natura ionului RE, pentru aplicații biologice solubilitatea în apă a nanocristalelor este foarte importantă și, prin urmare, diferite strategii au fost încercate pentru obținerea acestora cu proprietăți de hidrofilitate. Cea mai populara și mai simplă cale este acoperirea a nanocristalelor cu un înveliș de SiO₂ care au ca rezultat într-un compozit heterostructura de tip „core-shell” [3]. Acoperirea îmbunătățește stabilitatea chimică și reduce rata de creștere a particulelor de bază în procesul de fabricare și se poate face într-un mod controlabil într-o morfologie sferica la dimensiuni in domeniul nanometrice [4].

5.1. Sinteza nanoparticulelor de BaFBr:Er³⁺ si a heterostructurilor BaFBr:Er³⁺/SiO₂

Pentru sinteza nanoparticulelor de BaFBr:Er³⁺ (1%) am folosit metoda coprecipitarii pornind de la BaBr₂·2H₂O, ErBr₃·9H₂O si NH₄F·HF. O solutie obtinuta din dizolvarea amestecului de bromuri in H₂O:ethanol = 1:3 (raport volumetric) a fost amestecata la temperatura camerei cu solutia obtinuta prin dizolvarea NH₄F·HF in H₂O:ethanol = 1:4. Precipitatul obtinut a fost separat de solvent prin centrifugare, apoi spalata consecutiv cu etanol si metanol si uscat la temperatura de 60°C timp de 5h. Heterostructuri (de tip “core-shell”) BaFBr:Er³⁺/SiO₂ au fost preparate prin acoperirea particulelor de BaFBr:Er³⁺ cu un strat de SiO₂ gel (folosind metoda Stöber [5]). Nanoparticulele de BaFBr:Er³⁺ au fost dispersate prin ultrasonare timp de ½ h într-o solutie de 2-propanol si apa distilata (2M). Peste aceasta suspensie incalzita la 40°C si mentinuta la un pH~9 a fost adaugat TEOS amestecand continuu. Grosimea stratului de siliciu format in jurul particulelor de BaFBr:Er³⁺ depinde de vascozitatea suspensiei, temperatura si timpul procesului de gelifiere (in cazul nostru gelul a fost obtinut dupa 4 h). Heterostructuri (de tip “core-shell”) BaFBr:Er³⁺/SiO₂ au fost acoperite cu siliciu si separate de mediul lichid prin centrifugare la 4000rpm, spalare cu etanol si uscare la 80 °C timp de 3h. Pentru cristalizarea heterostructurilor BaFBr:Er³⁺/SiO₂ pudra a fost calcinata la 700°C in aer, timp de 1h.

5.2. Caracterizare structurala si morfologica.

Masuratorile microscopie electronica (SEM) au evidentiat prezenta nanostructurilor de tip „placheta” aglomerate sub forma de plachete cu dimensiuni de ordinul zecilor de nm (Figura 1) si grosimi de aprox. 75-80nm. Ulterior acestea au fost acoperite cu SiO₂, grosimea stratului fiind mai mica de 100nm. Natura acestora a fost determinata folosind masuratori de difractometrie (XRD) ce au aratat prezenta fazei cristaline BaFBr (Figura 2- dreapta). In urma calcinarii nanoparticulele de BaFBr se aglomeraza si cresc in dimensiuni pana la 150-200nm. In cazul heterostructurii (de tip “core-shell”) BaFBr:Er³⁺/SiO₂ acest lucru nu se intampla: acestea pastreaza morfologia si dimensiunile initiale ale nanoparticulelor de BaFBr datorita faptului ca acoperirea cu SiO₂ inhiba procesele de agregare dar in acelasi timp imbunatateste proprietile luminescente (mai jos).

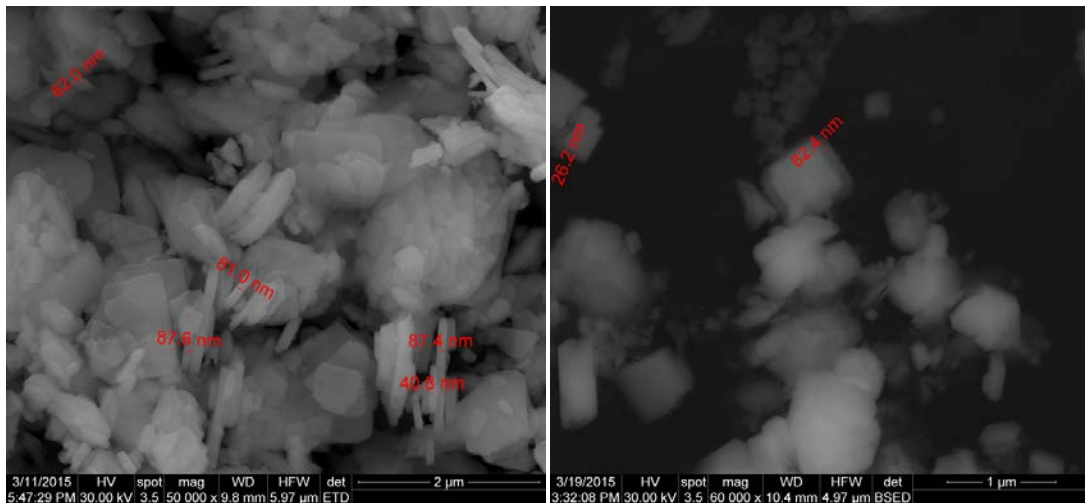


Figura 1. Imagini de microscopie electronica (SEM) ale nano-fosforului BaFBr:Eu²⁺ (stanga) si heterostructurilor BaFBr:Er³⁺/SiO₂ “as-prepared” (dreapta)

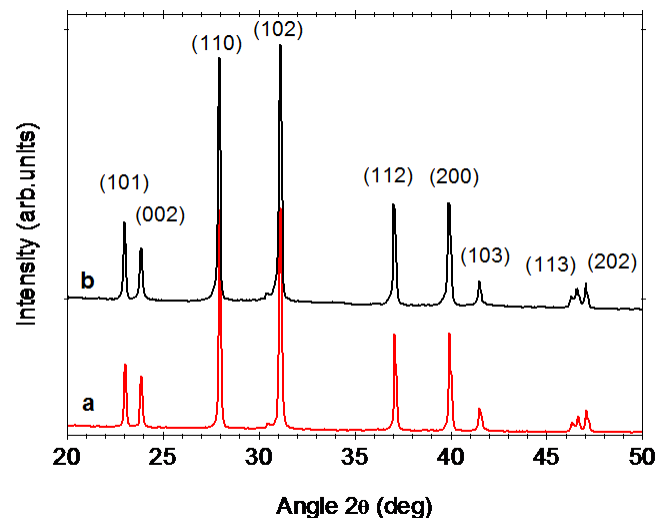


Figura 2. Difractogramele (XRD) corespunzatoare heterostructurilor BaFBr:Er³⁺/SiO₂ “as-prepared” (curba a) si dupa calcinare (curba b) impreuna cu atribuirea maximelor BaFBr conform JCPDS Card No. 24-0090 (dreapta).

5.3. Fotoluminescenta si timpi de viata ai luminescentei

In Figura 4 sunt reprezentate spectrele de fotoluminescenta inregistrate pe heterostructuri BaFBr:Er³⁺/SiO₂ "as-prepared" si calcinate la 700C timp de 1h. Spectrele prezinta luminescentele ionului dopant Er³⁺: la 525 si 545nm („verde”) asociata tranzitiei (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2})→⁴I_{15/2} si alta foarte slaba la ap.rox. 665 asociata tranzitiei ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}; intensitatea spectrului creste considerabil in urma calcinarii (cu aprox. un ordin de marime).

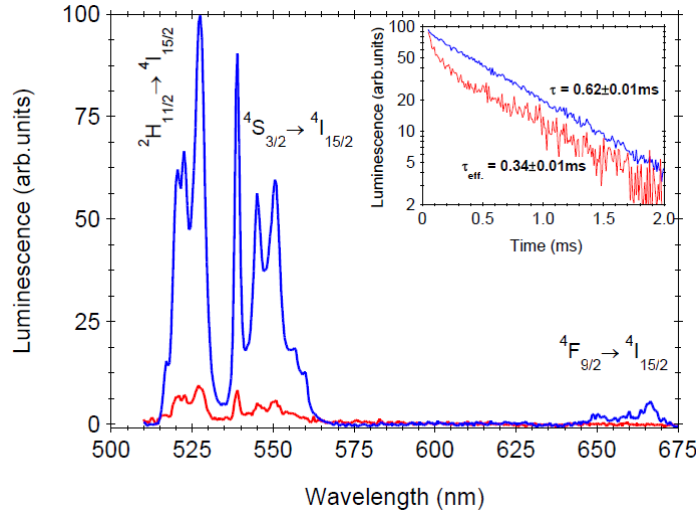


Figura 4. Spectrele de fotoluminescenta inregistrate pe heterostructuri BaFBr:Er³⁺/SiO₂ "as-prepared" si calcinate la 700C timp de 1h; in inset sunt reprezentate curbele de stingere a luminescentei de la 550nm in cele doua cazuri.

In probele "as-prepared" luminescenta este slaba datorita proceselor de dezexcitare neradiativa ce pot fi puse in evidenta din masuratorile de stingere a luminescentei de la 550nm ((²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}) → ⁴I_{15/2}) (Figura 4 – inset). In probele preparate profilul temporal al acestei luminescente nu este exponential si am calculat un timp de viata efectiv de 0.34±0.01ms. Dupa calcinare dependenta este exponentiala cu un timp caracteristic de 0.62±0.01ms.

Se stie ca timpul de viata masurat (τ_m) este legat de rata tranzitiei radiative ($1/\tau_R$) si rata de relaxare neradiativa (W_{NR}) prin urmatoarea relatie:

$$1/\tau_m = 1/\tau_R + W_{NR}$$

Daca presupunem aceeasi inconjurare in probele preparate si cele calcinate atunci rata tranzitiei radiative este aceasi in cele doua cazuri. Deoarece timpul de viata masurat creste in urma calcinarii rezulta ca rata de relaxare neradiativa (W_{NR}) scade in urma tratamentului termic.

In probele preparate gruparile silanol (Si-O-H) si hydroxil (-OH) se comporta ca centri de stingere ai luminescentei („luminescence quenchers") [6]. Aceste grupari provin din radicalii OH- legati de Si care nu au participat la recatiile de condensare-polimerizare din timpul procesului de acoperire sol-gel cu SiO₂. In probele calcinate concentratia acestor grupari descreste si astfel se observa intensificarea semnalului de luminescenta [7,8]. Pe langa aceasta procesele de „cross-relaxare" datorate perechilor de ioni Er³⁺ pot contribui deasemenea la cresterea ratei proceselor ne-radiative.

5.4. Masuratori de luminescenta excitata in IR („Up-conversion”)

Fenomenul de „up-conversion” este procesul de absorbtie succesiva a doi sau mai multi fotoni ce conduce la emisie de luminescenta cu lungime de unda mai mica decat a fotonilor incidenti. Ionul de Er^{3+} este cel mai important ion activator pentru aplicatii ce se bazeaza pe fenomenul de „up-conversion”; materialele dopate cu Er^{3+} supuse iluminarii cu radiatie la 810nm emit luminescenta (de tip „up-conversion”) in domeniul verde (${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) si rosu (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) – Figura 5.

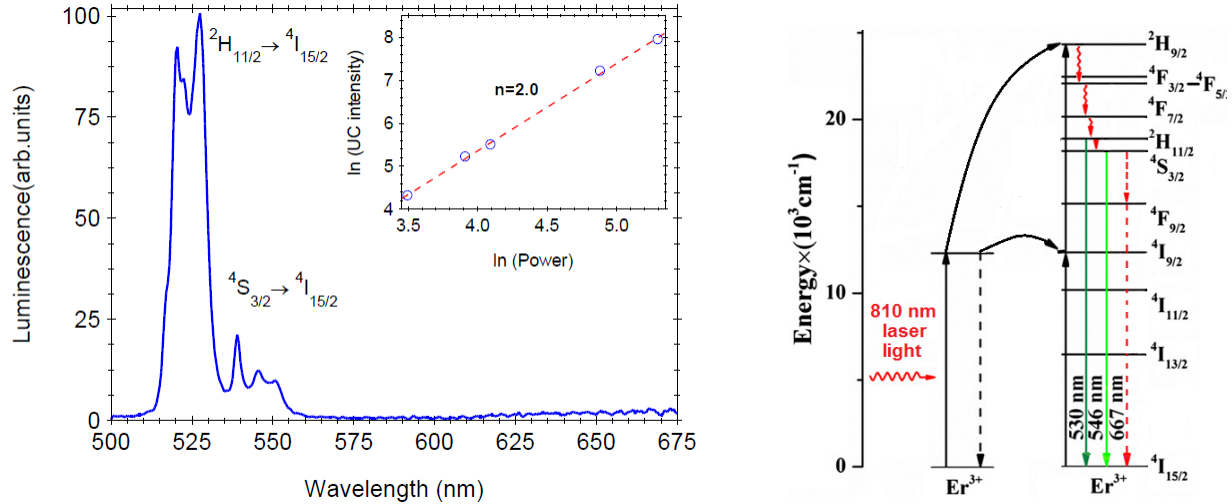
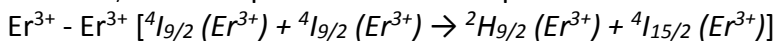


Fig. 5. Spectrele de luminescenta (de tip „up-conversion”) excitate cu radiatie laser la 810nm si reprezentarea in scara dublu-logaritmica a intensitatii luminescentei UC functie de puterea radiatiei laser incidente (stanga); schema de nivele a ionului Er^{3+} ce prezinta nivelele implicate in fenomenul de tip „up-conversion” (dreapta)

Pentru investigarea fenomenului de luminescenta (de tip „up-conversion”) am masurat dependenta de puterea fascicului laser. Se stie ca pentru conditia de nesaturare intensitatea luminescentei UC este proportionala cu exponentul „n” al puteri radiatiei laser incidente, unde „n” reprezinta numarul de fotoni necesari pentru excitarea ionului Er^{3+} de pe starea fundamentala pe starea excitata [9]. In Figura 5 (inset) se observa ca reprezentarea in scara dublu-logaritmica a intensitatii luminescentei UC functie de puterea radiatiei laser incidente este o dreapta cu panta n=2. Aceasta indica faptul ca in mecanismul UC sunt implicati doi fotoni.

In Figura 6 este reprezentata schema de nivele a ionului Er^{3+} ce prezinta nivelele implicate in fenomenul de tip „up-conversion”. Presupunem ca procesul dominant responsabil pentru aparitia luminescentei (de tip „up-conversion”) este transferul de energie dintre doi ioni de Er^{3+} separati spatial [10]. Transferul de energie dintre doi ioni de Er^{3+} excitati (de catre radiatia laser) pe starea ${}^4\text{I}_{9/2}$ va duce pe unul din acestia pe starea excitata ${}^2\text{H}_{9/2}$:



Acest proces este urmat rapid de tranzitia multi-fonica pe nivele mai joase ${}^4\text{S}_{3/2}$ si ${}^4\text{F}_{9/2}$ urmat de dezexcitarea luminescenta „verde” (${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Luminescenta in domeniul „rosu” nu se observa deoarece numarul fotonilor necesari pentru relaxarea neradiativa dintre

$^4S_{3/2}$ si $^2F_{9/2}$ (diferenta de energii de 2800 cm^{-1}) este de aprox. 9-10 si deci rata de dezexcitare neradiativa este mica.

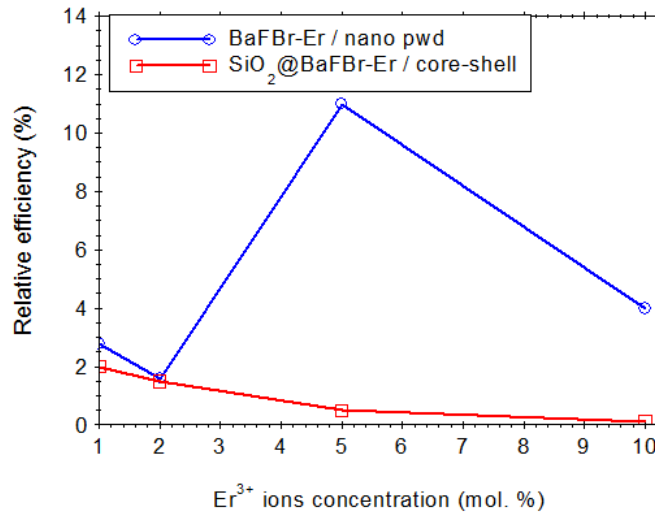


Fig. 6. Dependenta eficientei luminescentei UC relative la luminoforul $\text{NaYF}_4(\text{Er}18\%)$

S-au urmarit dependenta eficientei luminescentei UC (relative la luminoforul $\text{NaYF}_4:\text{Er}(18\%)$) atat pentru pulberile calcate cat si pentru $\text{BaFBr}:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$. S-a observat ca in cazul nanoparticulelor aceasta creste cu concentratia si are un maxim la aprox. 5% dar in cazul $\text{BaFBr}:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$ s-a observat o scadere continua cu concentratia.

6. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului

S-au sintetizat pentru prima data nanoparticule de $\text{BaFBr}:\text{Er}^{3+}$ prin metoda precipitarii si heterostructuri “core-shell” $\text{BaFBr}:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$. S-a dovedit utilitatea acoperirii acestor nanoparticule cu SiO_2 pentru evitarea aglomerarii si mentinerea/imbunatatirea stabilitatii chimice si a proprietatilor luminescente.

S-a observat ca la pompaj cu radiatie laser 800nm atat nanoparticulele de $\text{BaFBr}:\text{Er}^{3+}$ cat si heterostructurile “core-shell” $\text{BaFBr}:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$ prezinta fenomenul de luminescenta de tip UC (“up-conversion”) asociat ionului Er^{3+} in care sunt implicati doi fotoni; eficienta relativa in ultimul caz fiind de aprox. 2%. Nu este

Obiectivele prezentei faze a fost atinse si se propune continuarea cercetarilor in directia intelegerii rolului jucat de concentratia Er^{3+} si imbunatatirii proprietatilor optice (de “up-conversion”) ale acestor prin co-dopare cu Yb^{3+} .

Lucrari:

1. „Synthesis and up-conversion luminescence properties of $\text{BaFBr}:\text{Er}^{3+}/\text{SiO}_2$ core/shell phosphor heterostructures”

C. E. Secu, M. Secu and M. Cernea, manuscris trimis la Materials Chemistry and Physics

Bibliografie

- [1] Mader H S, Kele P, Saleh S M and Wolfbeis O S 2010 *Curr. Opin. Chem. Biol.* **14** 582–596
- [2] Lellouche J, Friedman A, Lellouche J P, Gedanken A and Banin E 2012 *Nanomed-Nanotechnol.* **8** 702–11
- [3] Yanez-Vilar S, Sanchez-Andujar M, Castro-Garcia S and Senaris-Rodriguez M A 2006 *Nanotechnology* **17**
- [4] Stöber W, Fink A and Bohn E 1968 *J. Colloid Interface Sci.* **26** 62-9
- [5] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62-69.
- [6] T. Liu, W. Xu, X. Bai, H. W. Song, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 064312.
- [7] M. Secu, M. Cernea, C.E. Secu, B.S. Vasile, *Mater. Chem. Phys.* 151 (2015) 81-86.
- [8] V. V. Potapov, L. T. Zhuravlev, *Glass Phys. Chem.* 31 (2005) 661–670.
- [9] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel. *Phys. Rev. B* 61 (2000) 3337-3346.
- [10] Y. Wang, J. Ohwaki, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 1272-1278.

Responsabil proiect

Dr.Adrian Crisan

Responsabil faza

Dr Corina Secu

Dr. Mihai Secu