

Raport științific

privind implementarea proiectului în perioada ianuarie – decembrie 2012

(max 5 pagini)

Titlul proiectului: “**Procese de upconversie infraroșu-infraroșu și infraroșu-ultraviolet în fosfori dopați cu ioni de pământuri rare**”

Etapa: ianuarie-decembrie 2012. În cadrul acestei etape au fost studiate proprietățile de luminescență ale fosforilor dopați cu Er^{3+} și codopați cu Yb^{3+} și o posibilă aplicare în depoluarea apelor reziduale.

Introducere

Pentru fosforii cu conversie superioară (upconversie) emisia fotonilor are loc de pe nivele energetice situate mai sus decât energia fotonilor de pompaj. Sistemul $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ este unul dintre cele mai eficiente pentru emisia în vizibil (verde și roșu) la pompaj în IR. În cadrul acestei etape am extins domeniul de investigare la studiul emisie în UV și violet.

În Fig. 1 sunt prezentate principalele procese de conversie superioară într-un sistem dopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} care duc la emisie în IR (tranziția $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) roșu ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), verde ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), violet ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) și UV ($^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Pompajul s-a făcut la 980 nm, radiația de pompaj fiind absorbită în principal de Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) și transferată Er^{3+} .

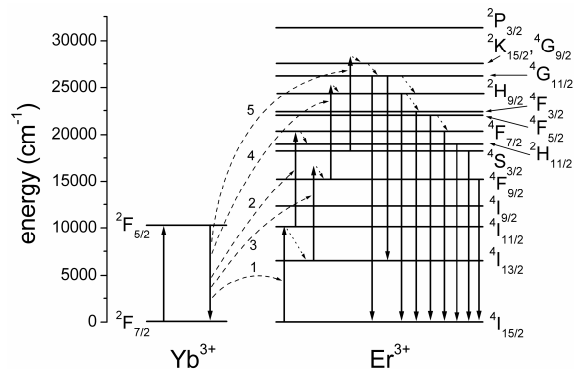


Fig. 1. Schemele de nivele de energie ale Er^{3+} și Yb^{3+} și principalele procese de transfer de energie (săgeți curbe). Săgețile întrerupte reprezintă procese multifononice. ([L2], în lista de lucrări publicate sau acceptate spre publicare).

1. **Sinteza și caracterizarea structurală a fosforilor.** Au fost utilizate următoarele metode de sinteză:

(1.1) *Metoda Pechini sol-gel.* Metoda a fost utilizată pentru sinteza nanopulberilor de langasit ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – LGS) dopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} și langasit dopat cu Eu^{3+} precum și pentru LaGaO_3 dopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} . Etapele metodei, în cazul sintezei LGS:Eu, sunt prezentate în diagrama din Fig. 2. Azotații de lantan, europiu și galiu sunt dizolvați în etilen glycol (EG). Se adaugă acid citric și se amestecă până se obține o soluție omogenă și transparentă. În această metodă, acidul citric este agent de chelare iar EG este solvent și agent de poliesterificare. După dizolvarea completă a acidului citric se adaugă TEOS (tetra-ethyl-ortho-silicate) ca sursă de siliciu. După hidroliza TEOS, are loc poliesterificarea (10 ore la 135°C). Urmează ‘arderea’ la 400°C și tratamente termice (5 ore în aer) la 750°C , 800°C , 900°C și 1000°C . Menționăm ca sinteza prin metoda sol-gel a nanopulberilor de LGS nu a mai fost raportată până acum în literatură.

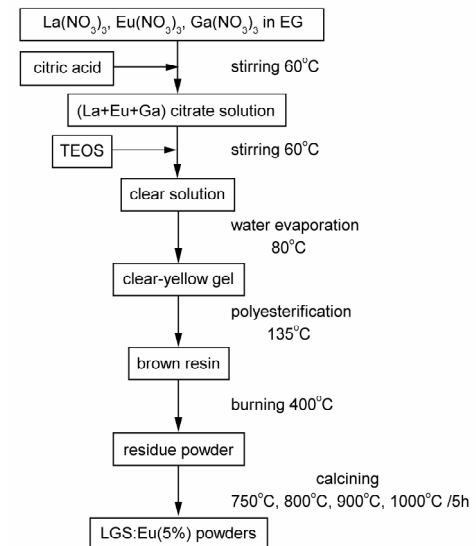


Fig. 2. Deasfășurarea procesului de sinteză a nanoLGS:Eu (va fi publicat).

(1.2) *Reacție în fază solidă.* În acest caz, se pornește de la oxizii metalelor. Se amestecă într-un mojar de agat și se tratează termic la temperaturi apropiate de temperature de topire. În cazul langatului ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ – LGT), tratamentul termic a avut loc în aer, timp de 35 ore, la 1350°C .

(1.3) *Metoda hidrotermală.* Această metodă a fost folosită pentru sinteza nanocristalelor de NaYF_4 dopate cu Er^{3+} și Yb^{3+} . Ca agenți de chelare s-au folosit EDTA (acid etilendiamintetraacetic), acid citric și citrat de sodiu. Materialele folosite au fost azotații de yttriu, erbiu și ytterbiu și fluorura de sodiu (NaF). Soluția apoasă de azotați a fost amestecată cu soluția apoasă de agent de chelare până la obținerea unui complex alb. S-a adăugat apoi soluția apoasă de NaF și s-a amestecat o oră. Soluția rezultată a fost introdusă într-o autoclavă placată cu Teflon, încălzită până la 155°C cu $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$, menținută la această temperatură 48 ore și răcită cu $0.08^\circ\text{C}/\text{min}$. Precipitatul obținut a fost separat prin centrifugare, spălat cu apă deionizată și uscat la 40°C .

Pentru caracterizarea structurală am folosit difracția de raze X și spectroscopia FTIR (Fourier Transform InfraRed).

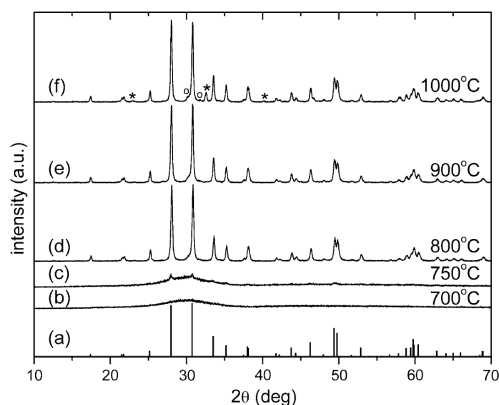


Fig. 3. Difractograme de raze X pentru nanopulberi de LGS:Er:Yb tratate termic în aer, la diferite temperaturi, comparate cu tiparul standard pentru LGS (ICCD 72-2249). [L1].

1.5. *Spectroscopia FTIR.* În Fig. 4 sunt prezentate spectrele de absorbție în IR pentru nanopulberile de LGS:Eu sintetizate prin metoda Pechini sol-gel și tratate termic la diferite temperaturi precum și al precursorului. Spectrul precursorului este dominat de benzile de vibrație ale grupurilor $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$ și OH provenite din sinteza umedă. Pentru pulberile tratate termic este caracteristică apariția benzilor de vibrație ale legăturilor metal-oxigen, la energii mai mici de 965 cm^{-1} . Crescând temperatura de tratament termic, aceste benzi se intensifică denotând îmbunătățirea cristalinității, în timp ce benzile caracteristice resturilor organice, diminuează.

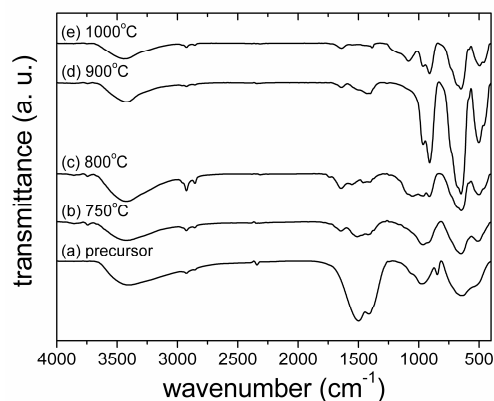


Fig. 4. Spectrele FTIR ale nanopulberilor de LGS:Eu tratate termic la diferite temperaturi și ale precursorului, pulberi sintetizate prin metoda sol-gel. (S. Georgescu et al., va fi publicat).

2. Investigarea caracteristicilor de emisie. Au fost folosite următoarele metode de investigare:

(2.1). *Reflectanța difuză.* În cazul materialelor sub formă de pulberi, nu pot fi măsurate spectrele de absorbție, dar unele informații (prezența dopanților, poziția și mărimea benzilor de absorbție) pot fi obținute din spectrele de reflectanță difuză. În Fig. 5a este dat spectrul de reflectanță difuză pentru o probă ceramică de LGT:Er(1 at.):Yb(3 at.) iar în Fig. 5b sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză pentru nanopulberi de LGS:Eu (Pechini sol-gel) tratate termic la diferite temperaturi. Pe lângă prezența și pozițiile liniilor de absorbție caracteristice, se mai observă și înclinarea curbelor către lungimi de undă mici, datorită prezenței centrilor de culoare. Înclinarea cea mai mare se observă în Fig. 5b, pentru materialul de volum (bulk).

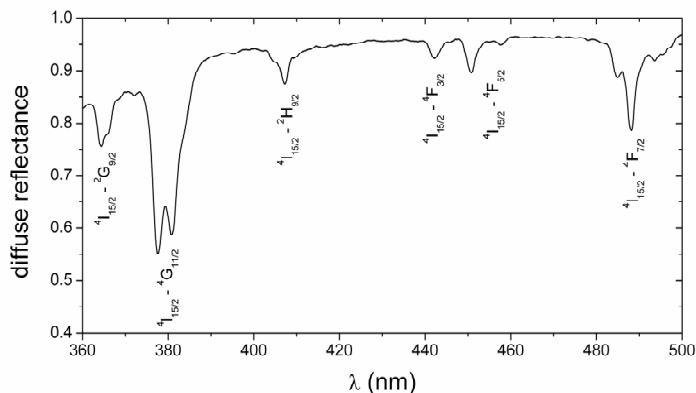


Fig. 5a. Spectrul de reflectanță difuză pentru LGT:Er:Yb (ceramic). Sunt identificate benzile de absorbție din albastru ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2, 5/2, 7/2}$), violet, ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$) și UV ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}, ^2G_{9/2}$). [L2].

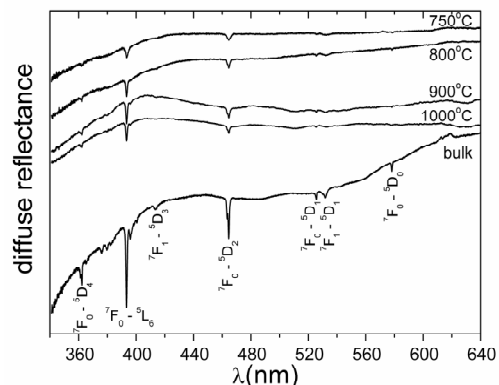


Fig. 5b. Spectrele de reflectanță difuză ale nanopulberilor de LGS:Eu tratate termic la diverse temperaturi și în materialul de volum (bulk). (S. Georgescu et al., va fi publicat).

(2.2). *Luminescența*. Spectrele de luminescență (atât pentru excitare directă cât și pentru excitare prin conversie superioară) oferă informații privind procesele care au loc (transfer de energie, dezexcitare radiativă și ne-radiativă) și informații privind eficiența sistemului luminescent studiat.

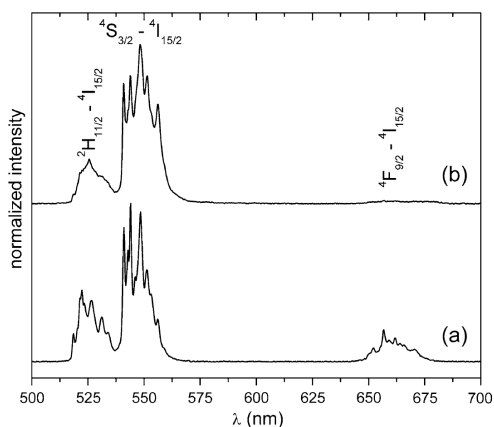


Fig. 6. Spectrele de luminescență ale nanopulberilor de LGS:Er:Yb excitată la 973 nm (a) și la 365 nm (b). [L1].

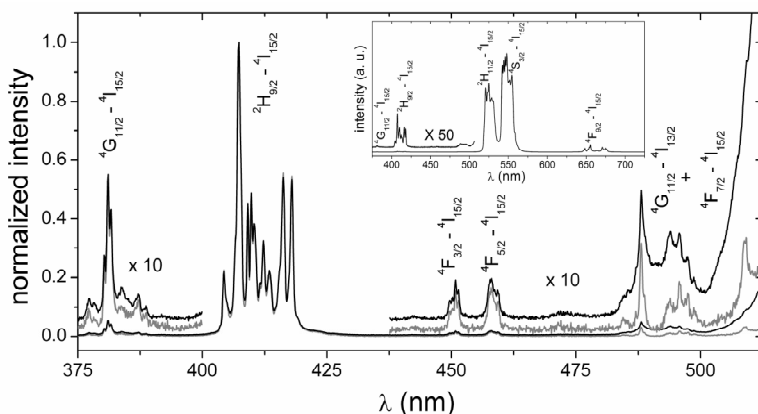


Fig. 7. Luminescență excitată prin upconversie în LGT:Er:Yb ceramic în domeniul UV-albastru. Linia neagră: spectrul 'integral' în domeniul albastru-UV. Linie gri: emisia intensă în verde (în dreapta figurii) a fost anulată prin alegerea convenabilă a fazei amplificatorului lock-in (vezi Ref [L2]). În medalion: spectrul de luminescență extins din UV până în roșu.

Pompajul la 365 nm (Fig. 6 (b)) corespunde tranziției $Er^{3+} \ ^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}, ^2G_{9/2}$ (Fig. 1). Prin tranziții multifononice, excitația ajunge pe nivelele termalizate $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ care emit în verde. Nivelul $^4F_{9/2}$ (responsabil cu emisia în roșu) este alimentat prin tranzițiile multifononică și radiativă $^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ și se dezexcită neradiativ pe $^4I_{9/2}$ (Fig. 1). Întrucât dezexcitarea este mai puternică decât alimentarea (legea gap-ului), luminescența roșie este foarte slabă. În cazul excitării la 973 nm, prin upconversie, atât Er^{3+} (tranziția $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) cât și Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) absorb radiația de pompaj, secțiunea de absorbție a Yb^{3+} fiind mult mai mare. Nivelele $^2H_{11/2}$ și $^4S_{3/2}$ sunt populate prin procesele (1) și (2) din Fig. 1 iar nivelul $^4F_{9/2}$, prin procesele (1) și (3). Procesul (3), mai intens la concentrații mari de Yb^{3+} , este cel care intensifică luminescența (roșie) a nivelului $^4F_{9/2}$.

În Fig. 7. este prezentat spectrul de luminescență pentru LGT:Er:Yb ceramic pentru excitare la 973 nm. Întrucât luminescența în UV și violet este produsă de procese de trei fotoni, ea este mai slabă decât cea în verde, produsă de procese de doi fotoni. Pentru a o pune mai bine în evidență, am 'anulat' (linia gri în Fig. 7) luminescența verde.

Informații despre procesele care au loc la generarea luminescenței în vizibil și UV pentru pompaj în IR se obțin din dependența intensității luminoase de intensitatea pompajului, reprezentată în scală dublu logaritmică ('log-log'). În Fig. 8 prezentăm o astfel de dependență în cazul luminescenței în UV, violet, verde și roșu produsă de LGT:Er:Yb ceramic pentru pompaj la

973 nm. În această reprezentare, panta dreptelor reprezintă ordinul procesului de conversie superioară. Diferența de pantă pentru nivelele $^4S_{3/2}$ și $^2H_{11/2}$ (termalizate) se datorează încălzirii locale în timpul pompajului. Din valoarea pantelor se deduce că nivelele ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) și $^4F_{9/2}$ sunt populate prin procese de doi fotoni pe când nivelele $^2H_{9/2}$ și $^4G_{11/2}$ – prin procese de trei fotoni (Fig. 1). Mai mult, se poate face o corelație: nivelul $^4G_{11/2}$ este alimentat de pe nivelul ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) iar nivelul $^2H_{9/2}$ este alimentat, în principal, de pe $^4F_{9/2}$ (în ambele cazuri diferența de pantă este $0.9 \approx 1$ – un foton în plus).

În cazul nanopuberilor dopate cu erbiu și ytterbiu sintetizate prin sol-gel (metodă umedă) intensitatea luminescenței depinde de temperatura de tratament termic. Prin tratamentul termic se înlătură o parte din impuritățile adsorbite pe cristalite, impurități care duc la extincția luminescenței.

2.3. Cinetica nivelurilor metastabile.

În figurile 9a-c sunt reprezentate curbele de cinetica a luminescenței pentru nivele metastabile ale Er^{3+} în nanopulberile de LGS:Er:Yb sintetizate prin metoda Pechini sol-gel, în funcție de temperatura de tratament termic [L1]. Comportarea cineticii cu temperatura de tratament termic variază în funcție de nivelul metastabil examinat, influența impurităților adsorbite depinzând de gapul între nivelul emițător și nivelul imediat următor.

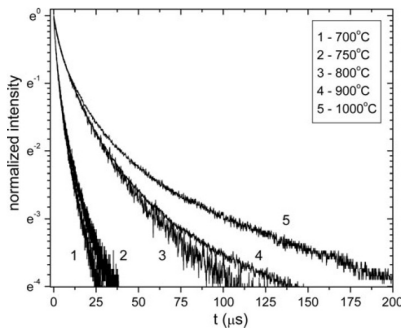


Fig. 9a. Cinetica nivelului $^4S_{3/2}$ al Er^{3+} în nanoLGS în funcție de temperatura de tratament termic.

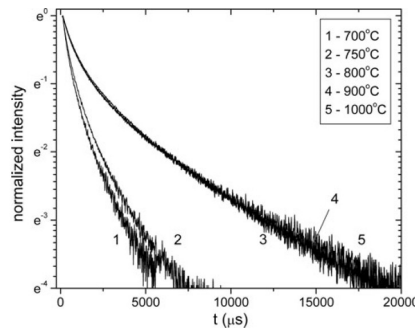


Fig. 9b. Cinetica nivelului $^4I_{13/2}$ al Er^{3+} în nanoLGS în funcție de temperatura de tratament termic.

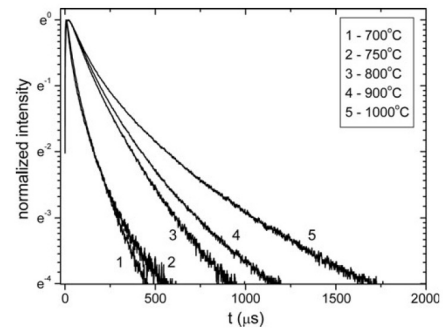


Fig. 9c. Cinetica emisiei la $1 \mu m$ ($^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) + $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+})) în nanoLGS în funcție de temperatura de tratament termic.

3. Proiectarea și obținerea unor nanoparticule hibride nanofosfori-QDs pentru aplicații în tratarea apelor reziduale.

În vederea utilizării nanofosforilor de $NaYF_4:Yb,Er$ în degradarea fotochimică a coloranților organici poluanți s-a conceput un sistem hibrid care conține nanoparticule cu conversie superioară și nanoparticule semiconductoare (quantum dots - QDs) de tip CdSe. S-au ales nanoparticule de CdSe cu un conținut scăzut de atomi de S pentru a obține proprietăți optice complementare nanofosforilor. În Fig. 10, absorbția QDs preparați corespunde, în zona de 500 nm, cu emisia nanofosforilor, permițând utilizarea nanoparticulelor hibride ca sistem în care are loc un transfer de energie de la particulele de $NaYF_4:Yb,Er$ la nanoparticulele semiconductoare. S-a pornit de la particule de $NaYF_4:Yb,Er$ preparate anterior și stabilizate cu acid citric care s-au cuplat ulterior cu nanoparticule CdSe stabilizate cu ligand octilamină. Sistemul hibrid preparat prin atașarea QDs pe particulele de $NaYF_4:Yb,Er$ prezintă stabilitate bună în soluție, modificarea pH-ului neafectând legăturile formate, fapt demonstrat și de măsurătorile de dimensiuni de particule în sistemele hibride. Emisia de fluorescență a sistemelor hibride este prezentată în Fig. 11.

S-au testat preliminar sisteme hibride cu diverse proporții de nanofosfori și nanoparticule semiconductoare pentru activitatea fotocatalitică de descompunere a unor coloranți organici ca

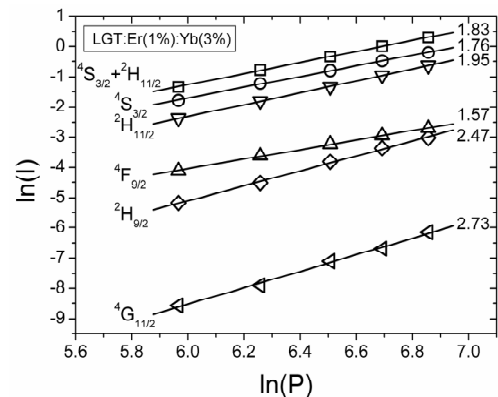


Fig. 8. Reprezentare dublu logaritmică a intensității luminoase în funcție de intensitatea pompajului [L2].

model de poluanți (Albastru de metilen și Rhodamina B). S-a verificat transferul de energie între nanofosfori și QDs prin producerea de specii de oxigen activ măsurând apariția fluorescenței în soluții de acid tereftalic în prezența sistemelor hibride iradiate la 973 nm (Fig. 12).

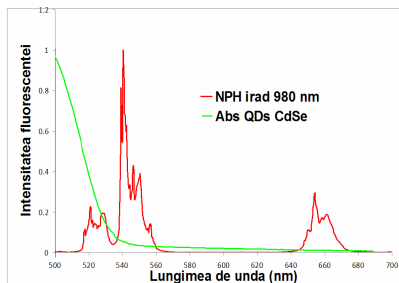


Fig. 10.

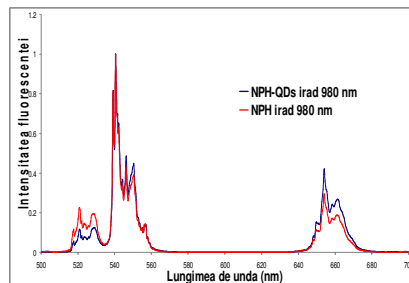


Fig. 11.

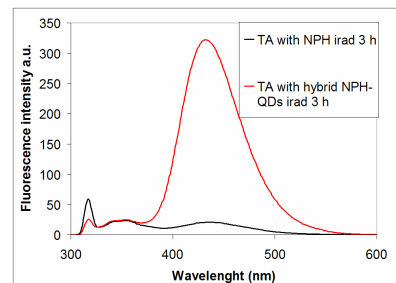


Fig. 12.

Diseminarea rezultatelor

Lucrări publicate sau acceptate spre publicare

- [L1] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, S. Năstase, C. Matei, D. Berger, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, "Upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped nanolangasite synthesized by a modified Pechini route", J. Sol-Gel Sci. Technol., DOI 10.1007/s10971-012-2900x.
- [L2] **S. Georgescu**, A. M. Voiculescu, C. Matei, A. G. Stefan, O. Toma, "Violet and near-ultraviolet in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ", (acceptată spre publicare în Physica B).
- [L3] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, C. Matei, A. G. Stefan, L. Gheorghe, A. Achim, F. Voicu, "Infrared-excited red, green, violet and UV luminescence from langasite crystal doped with erbium and ytterbium", Romanian J. Phys. (sub tipar).

Lucrări prezentate la conferințe internaționale

- [C1] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, S. Năstase, C. Matei, A. Stefan, "Synthesis and characterisation of langasite nanopowders doped with erbium and ytterbium", The 8th General Confernece of Balkan Physical Union, 5-7 July 2012, Constanța (poster SP-P11)
- [C2] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, A. Stefan, "Infrared-excited red, green, violet, and UV luminescence from langasite crystal doped with ebium and ytterbium", The 3rd Internat. Conf. on the Physics of Optical Materials and Devices, ICOM 2102, 3-6 September 2012, Belgrad (poster, Book of Abstracts ISBN: 978-86-7306-116-0, pag. 145).
- [C3] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, O. Toma, S. Năstase, "Properties of luminescence for nanopowders compounds from langasite family doped with erbium and ytterbium", International Conference on Nanosciences + Technology, July 23-27 2012, Paris (poster PO3-21, Europhysics Conf. Abstract, Vol. 36D, ISBN No 2-914771-77-0, pag. 97)
- [C4] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, S. Năstase, O. Toma, C. Matei, A. Stefan, "Upconversion processes in langasite nanopowders doped with with erbium and ytterbium", 8th International Conference of f-elements, August 26-31, 2012, Udine, Italy (poster OPT 32P)
- [C5] **S. Georgescu**, A. M. Voiculescu, C. Matei, A. G. Stefan, O. Toma, "Upconversion luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ", Internat. Conf. on Optics "Micro-to-Nanophotonics III", September 3-6 2012, Bucharest, (oral presentation I.I.6)
- [C6] C. Matei, **S. Georgescu**, A. M. Voiculescu, S. Nastase, "Synthesis by Pechini method of Eu^{3+} : nanolangasite", Physics Conf. TIM-12, Timisoara, 27-30 noiembrie 2012 (poster).
- [C7] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, C. Matei, S. Nastase, "Upconversion lumiescence of nanolangasite doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ", Physics Conf. TIM-12, Timisoara, 27-30 noiembrie 2012 (prezentare orală).

Director proiect,
Dr. Șerban Georgescu