

SCATTERING RAMAN DE ALTAS PRESIONES EN COMPUESTOS AB_2X_4



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Grupo de Altas Presiones - UPV

**R. Vilaplana¹, O. Gomis¹, F. J. Manjón², P. Rodriguez-Hernandez³,
E. Pérez-González³, A. Muñoz³, D. Errandonea⁴, J. Ruiz-Fuertes⁵, A. Segura⁵,
D. Santamaria-Pérez⁶, M. Fuentes-Cabrera⁷, I. M. Tiginyanu⁸ and V. V. Ursaki⁸**

¹*Centro de Tecnologías Físicas: Acústica, Universidad Politécnica de Valencia*

²*Instituto de Diseño para la Fabricación y Producción Automatizada, Universidad Politécnica de Valencia*

³*Departamento de Física Fundamental II. Instituto de Materiales y Nanotecnología Universidad de La Laguna*

⁴*Fundación General de la Universidad de Valencia*

⁵*Departamento de Física Aplicada-ICMUV*

⁶*Departamento de Química Física I, Universidad Complutense de Madrid*

⁷*Center for Nanophase Materials Sciences, USA*

⁸*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova*

- **Objetivos**
- **Introducción**
- **Estrategia a seguir**
- **Resultados de las medidas de espectroscopía Raman bajo presión**
 - **CdGa_2Se_4 y HgGa_2Se_4**
 - **ZnGa_2Se_4 y $\text{tt-ZnGa}_2\text{Se}_4$**

- **Papel de las vacantes y cationes en las transiciones de fase de estos compuestos.**
- **Evidenciar qué ocurre en una segunda subida en presión (estudiar las posibles transiciones de fase y su reversibilidad).**
- **Avanzar en el estudio sistemático de transiciones estructurales en la familia AB_2X_4 ($A=Zn,Cd,Hg$; $B=Al,Ga,In$; $X=O,S,Se$).**

- **ZnGa_2Se_4 , CdGa_2Se_4 y HgGa_2Se_4 son semiconductores tetragonales de la familia $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{X}_4^{\text{VI}}$**
- **Son compuestos con vacantes estequiométricas ordenadas $[\text{AB}_2\text{X}_4]$**
- **El CdGa_2Se_4 y HgGa_2Se_4 cristalizan en la estructura calcopirita defectuosa (DC), SG: *I-4***
- **El ZnGa_2Se_4 presenta una estructura de estanita defectuosa (DS), SG: *I-42m***
- **El *tt*- ZnGa_2Se_4 tratado térmicamente (calentado hasta 400 °C y seguido de una disminución lenta de temperatura) presenta una estructura calcopirita defectuosa (DC), SG: *I-4***

$\text{Cd Ga}_2\text{Se}_4$, $\text{Hg Ga}_2\text{Se}_4$ y $\text{tt-ZnGa}_2\text{Se}_4$

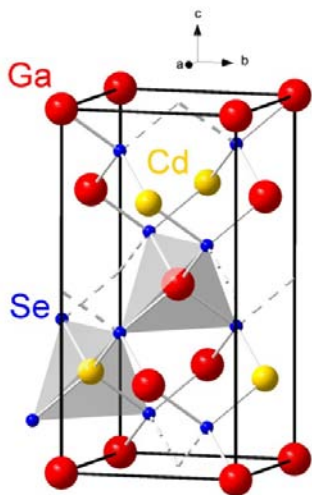
Estructura tetragonal I-4 (S.G. 82) derivada de la zincblenda

Catión A (Cd, Hg, Zn) en posiciones 2d con coordinación 4

Catión B (Ga) en posiciones 2a y 2c con coordinación 4

Anión X (Se) en posiciones 8g con coordinación 4

Vacante [] en posición 2b con coordinación 4



Calcopirita defectuosa (orden catiónico total)

ZnGa_2Se_4

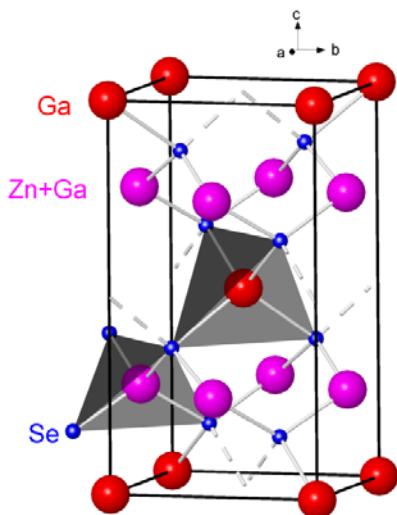
Estructura tetragonal I-42m (S.G. 121) derivada de la zincblenda

Catión A (Zn) en posiciones 4d con coordinación 4

Catión B (Ga) 2a y 4d en posiciones con coordinación 4

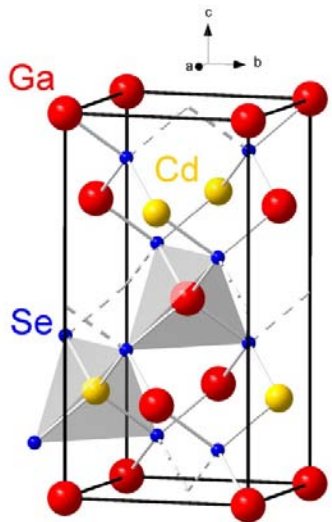
Anión X (Se) en posiciones 8i con coordinación 4

Vacante [] en posición 2b con coordinación 4



Estanita defectuosa (desorden catiónico parcial)

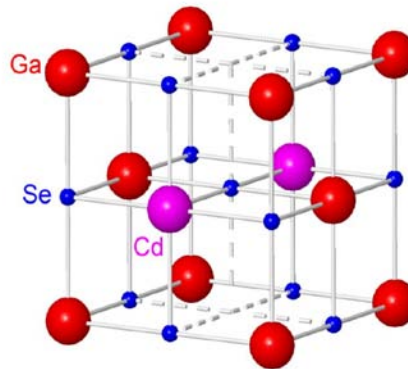
Introducción



I-4

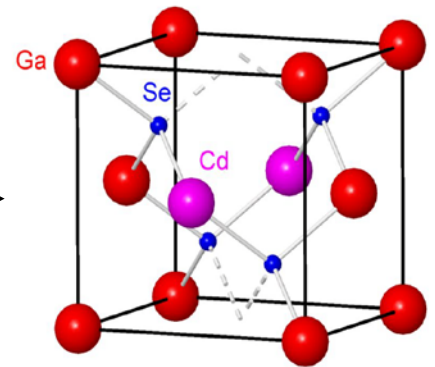
Experimentos previos de XRD con CdGa_2Se_4 (Grzechnik et al. 2001) y ZnGa_2Se_4 (D. Errandonea et al. 2008)

$P \sim 22 \text{ GPa}$

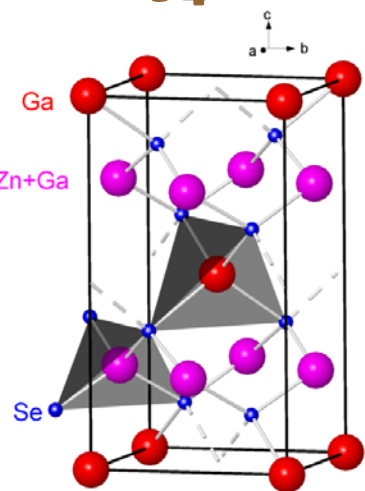


**Rocksalt desordenada
($Fm\bar{3}m$)**

$P_r \sim 4 \text{ GPa}$



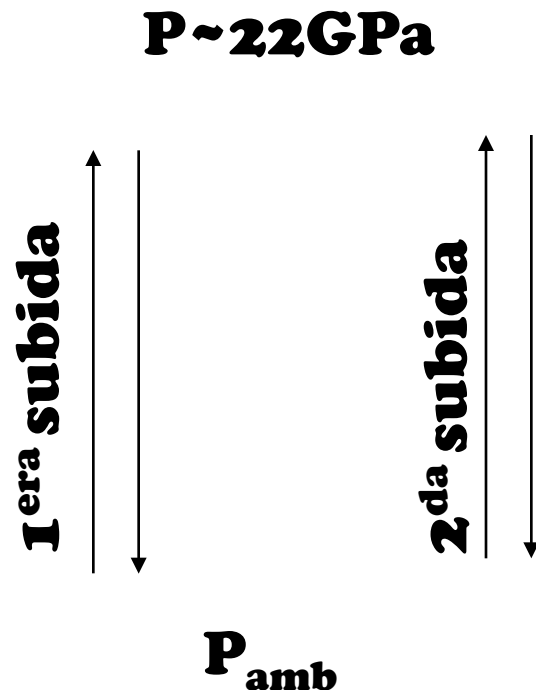
**Zincblenda desordenada
($F\bar{4}3m$)**



I-42m

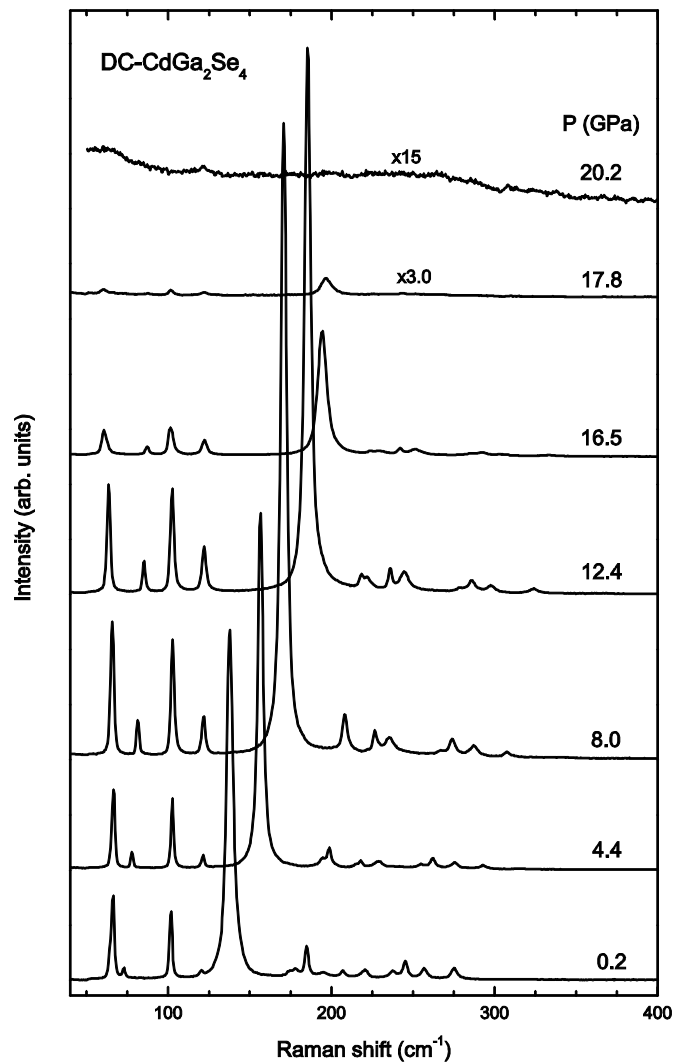
Hay algunos estudios de espectroscopia Raman sobre el ZnGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 realizados pero sólo en una primera subida en presión, no habiendo sido comparados con cálculos teóricos.

El HgGa_2Se_4 y $\text{tt-ZnGa}_2\text{Se}_4$ están por estudiar.



Resultados de CdGa_2Se_4 y HgGa_2Se_4

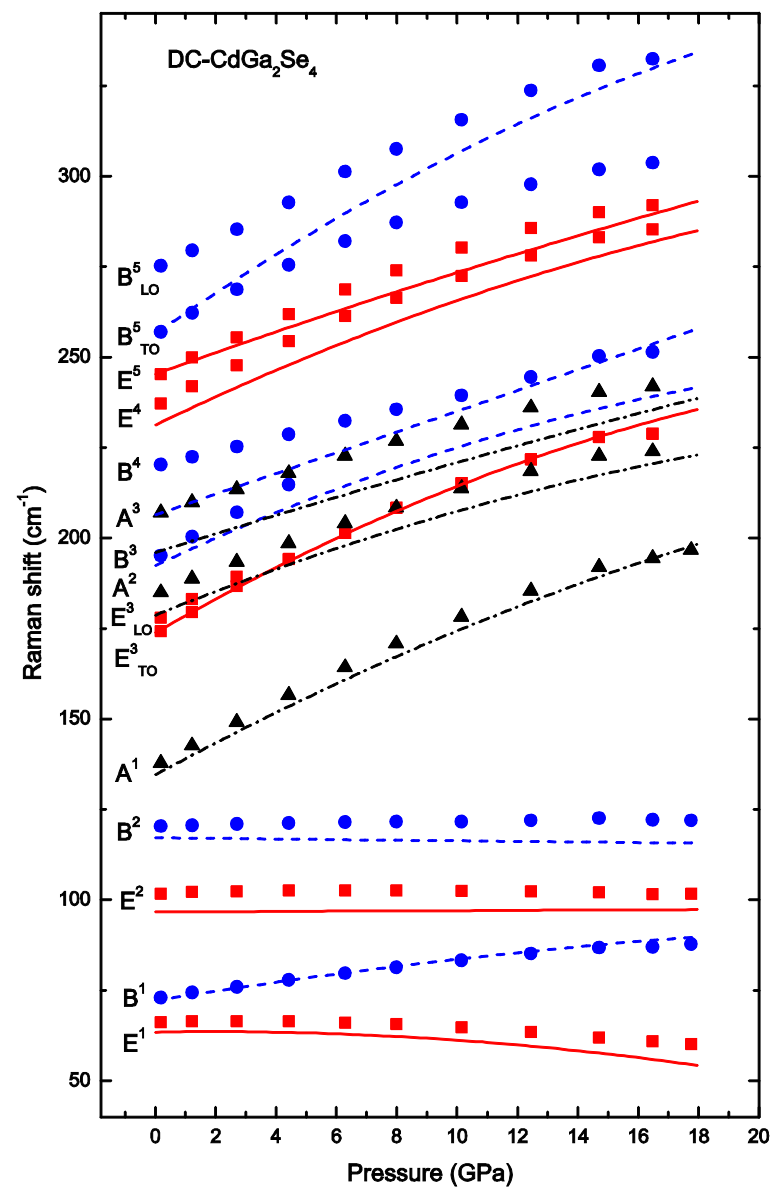
13 Raman-active optical modes: **3A**+**5B**+**5E**



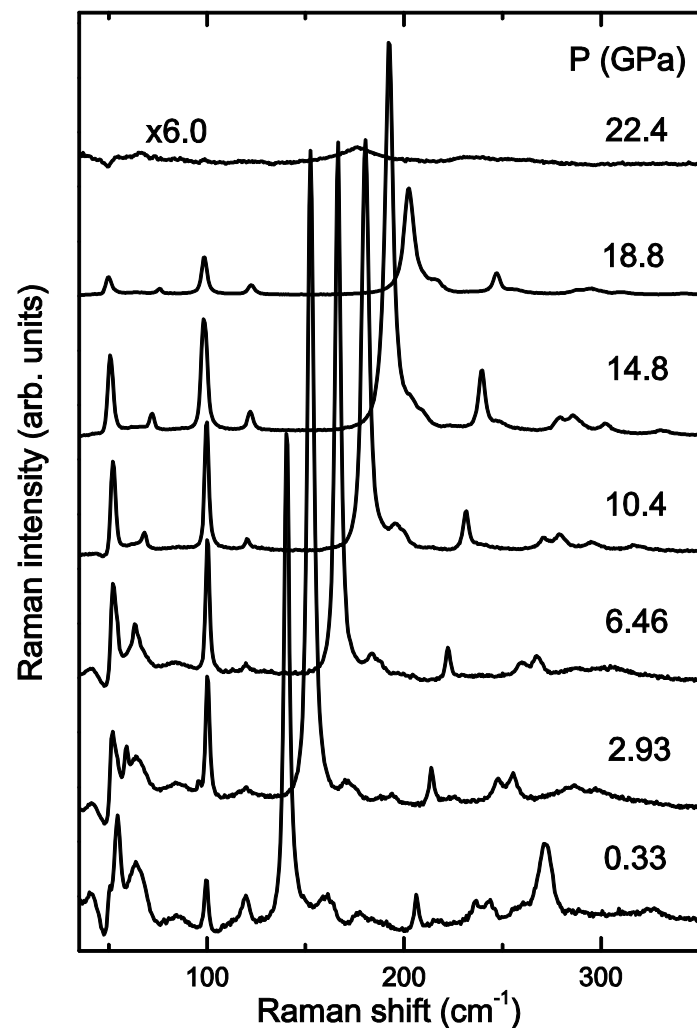
DR



DC



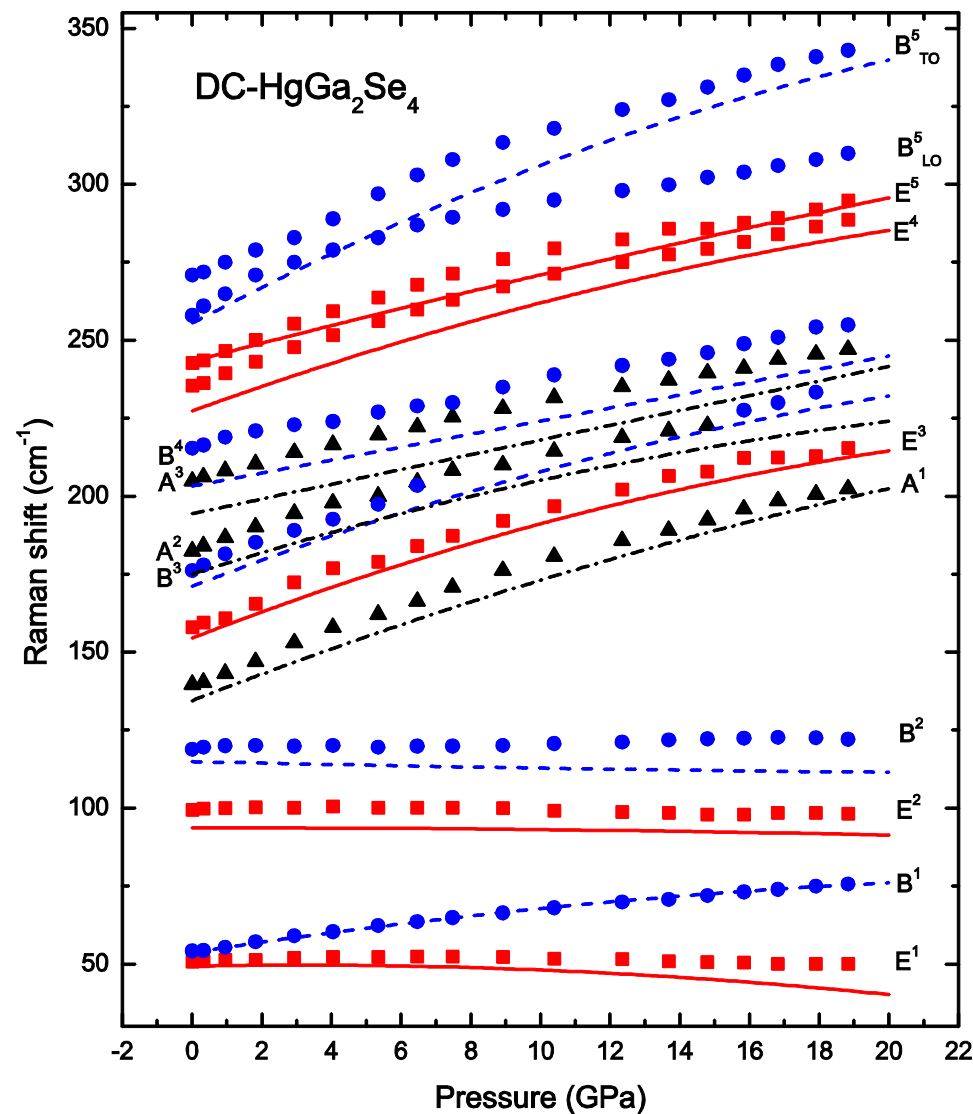
13 Raman-active optical modes: $3\text{A}+5\text{B}+5\text{E}$

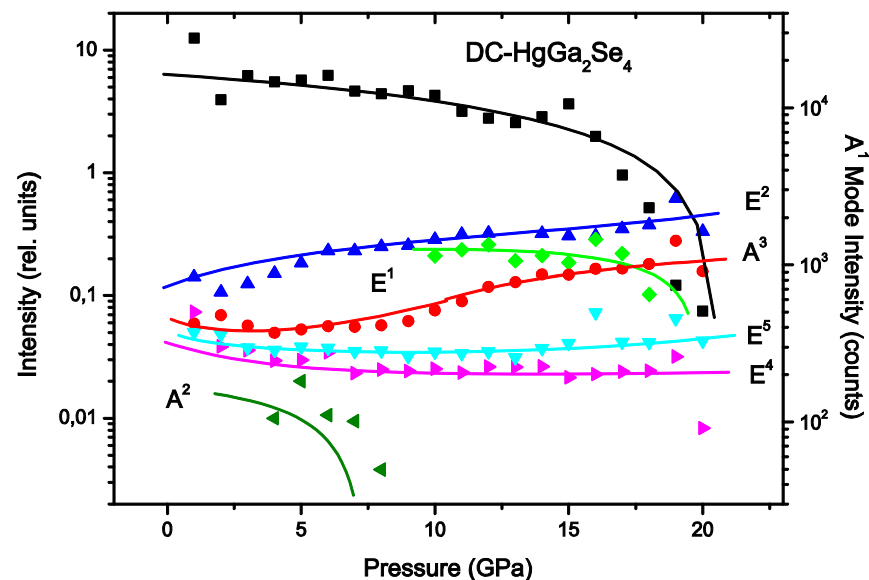
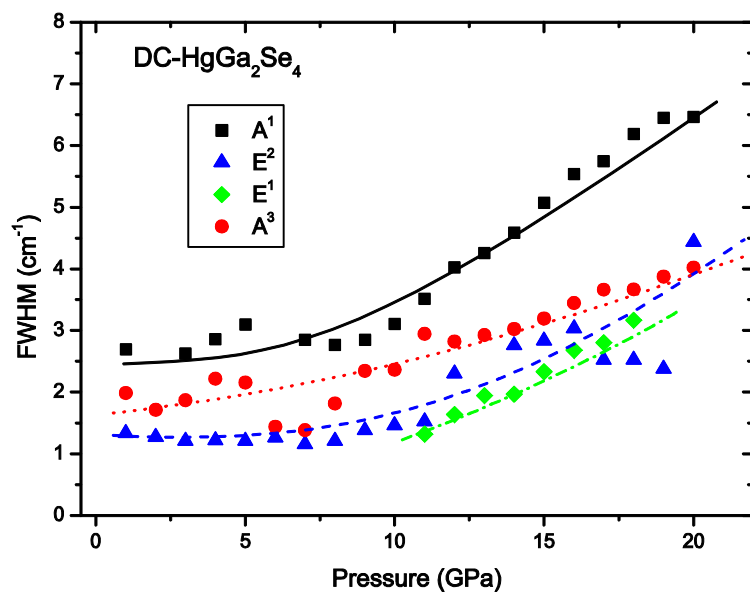
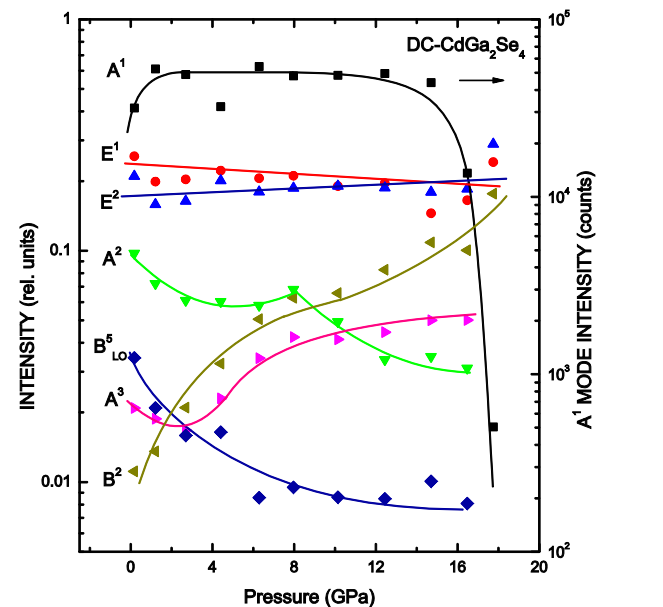
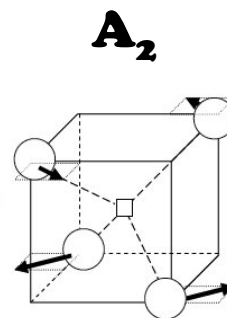
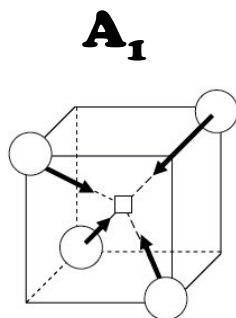
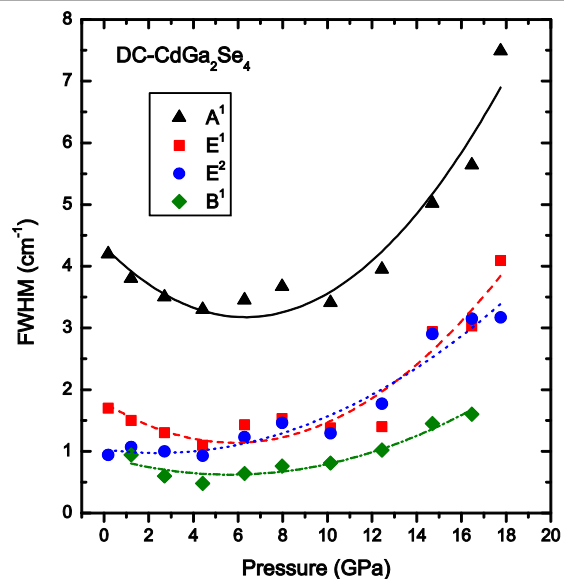


DR



DC





Primera subida en presión

CALCOPIRITA

ESTANITA

ROCKSALT

DEFECTUOSA

→

DEFECTUOSA

→

DESORDENADA

(~ 6-10 GPa)

(~ 20 GPa)

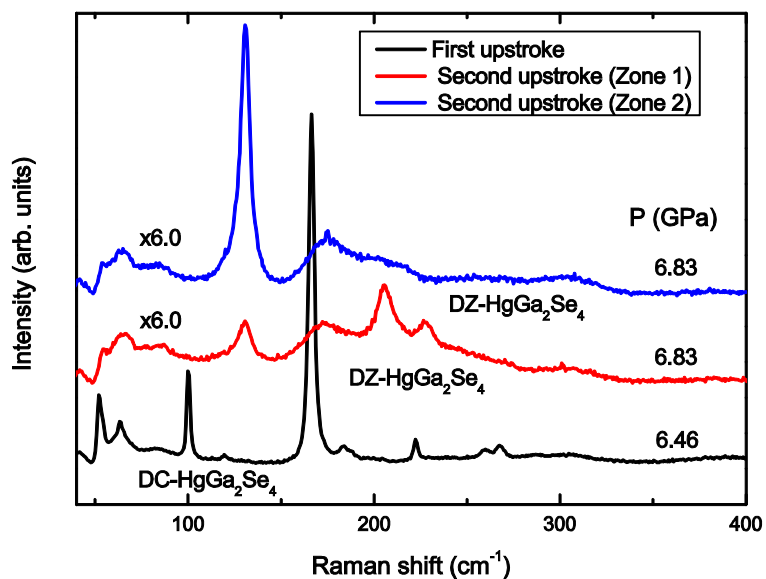
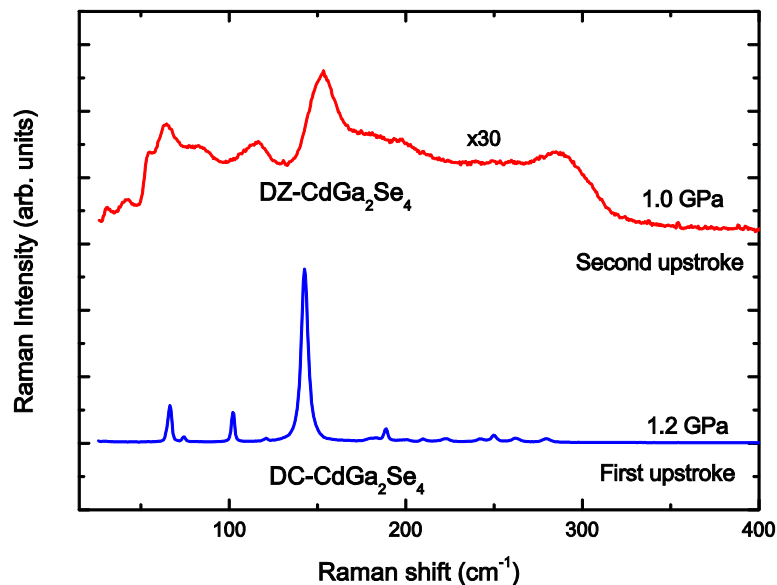
~ 20 GPa → en los dos compuestos ocurre el cambio fase a una posible fase **Rocksalt desordenada**:

- 1.- La muestra se vuelve **opaca**.
- 2.-Y no se observan **picos Raman**.

~ 6-10 GPa → en los dos compuestos se observa fenómeno de **aumento de desorden**

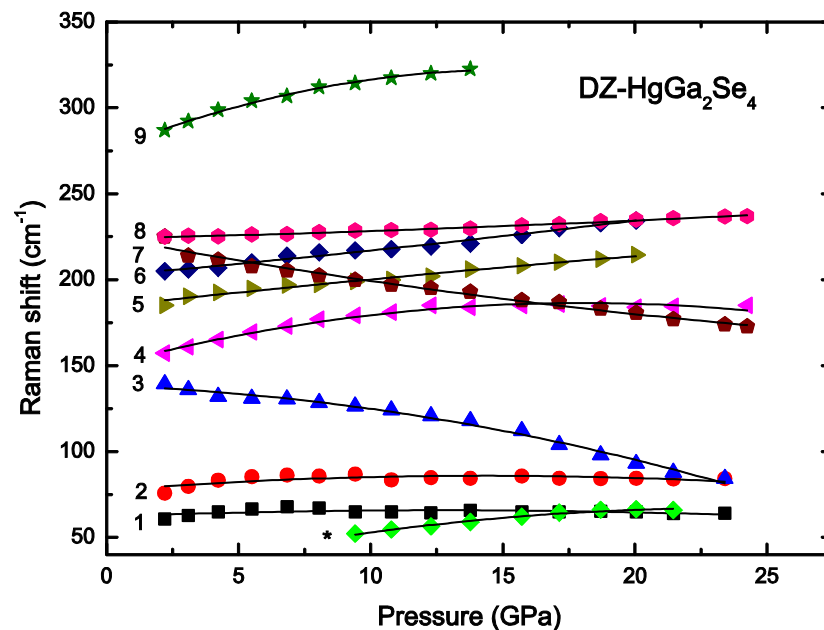
- 1.- **FWHM aumenta** (~ 6-10 GPa).
- 2.- Hay un cambio en la intensidad de algunos modos a presiones (~ 6 -10 GPa).
 - A2** mode **disminuye o desaparece** (~ 6 -10 GPa).
 - A3** mode **aumenta** (parece que hay una correlación con la disminución del modo A2).
- 3.- El **gap decrece** por el aumento del desorden (~ 6-10 GPa) en las medidas de **absorción óptica**.

Lo hemos interpretado como una posible transformación gradual en la fase **Estanita defectuosa**



En el caso del mercurio hay dos modos muy intensos con coeficiente de presión negativo que son muy intensos según que zona (3 y 7).

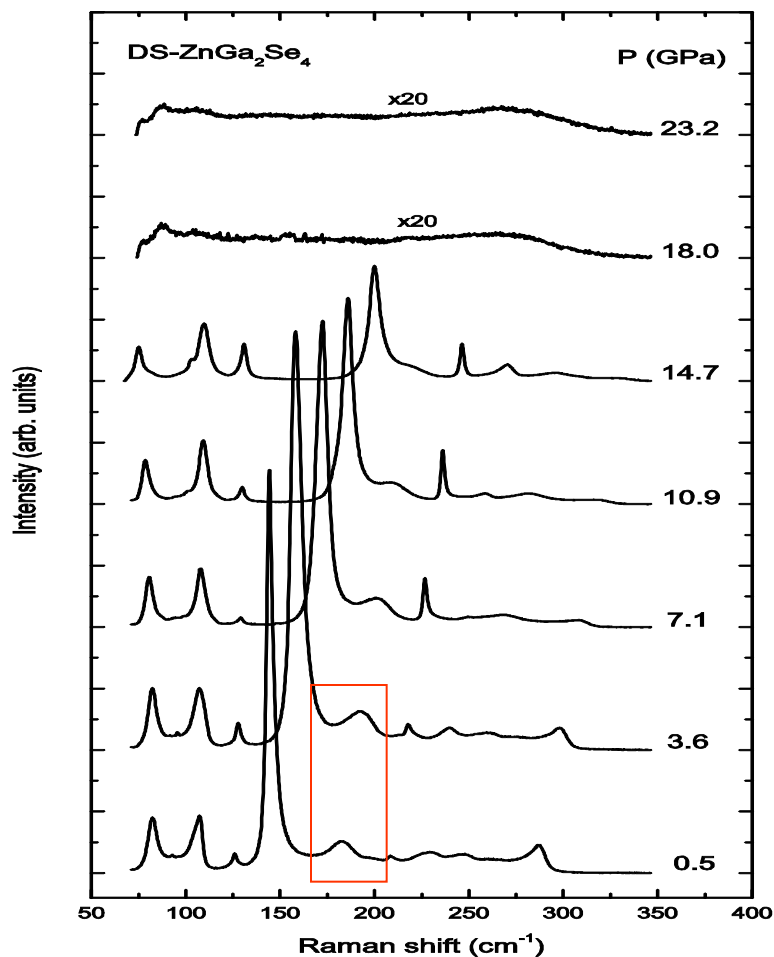
DZ



Resultados de ZnGa_2Se_4 y $\text{tt-ZnGa}_2\text{Se}_4$

12 Raman-active optical modes:

$$2A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 + 5E$$



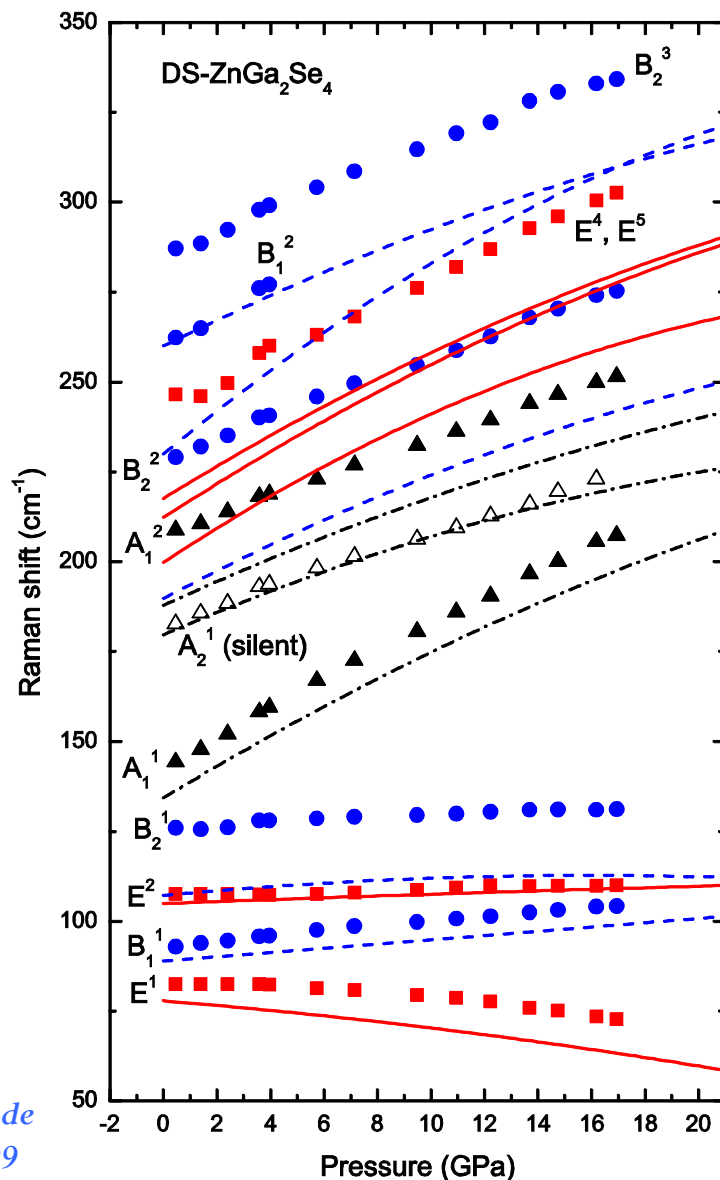
DR

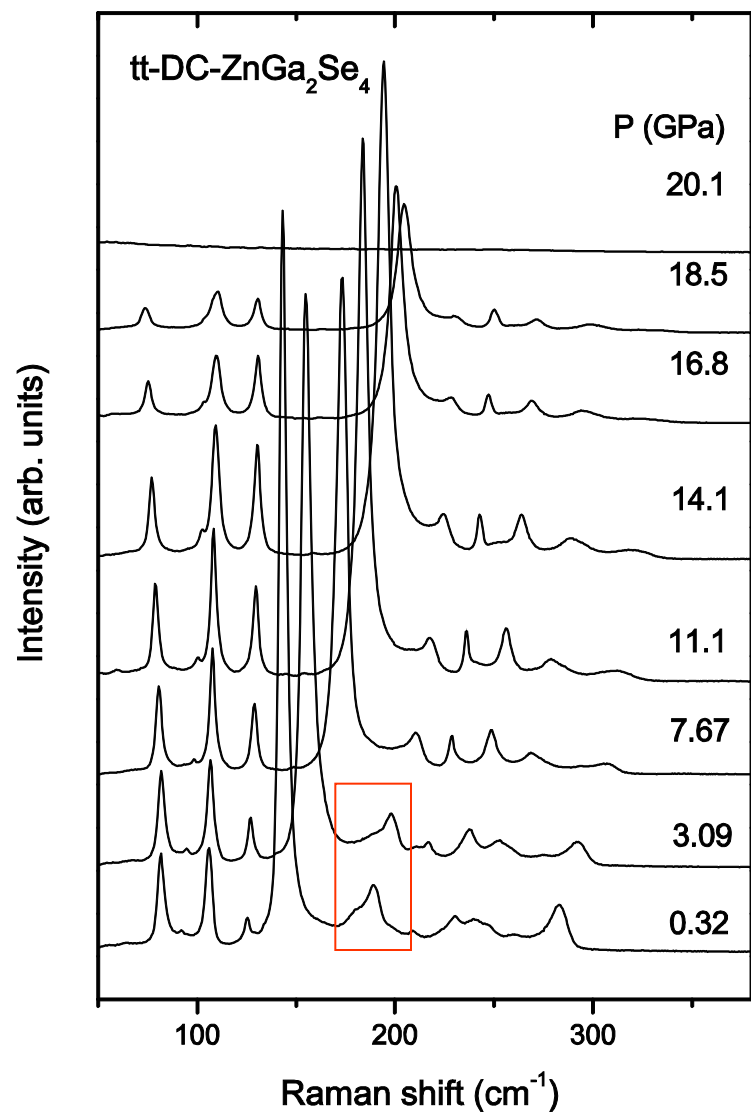


DS

Banda ancha (modo silencioso)

*Modelos de orden de
A. Eifler et al. 1999*





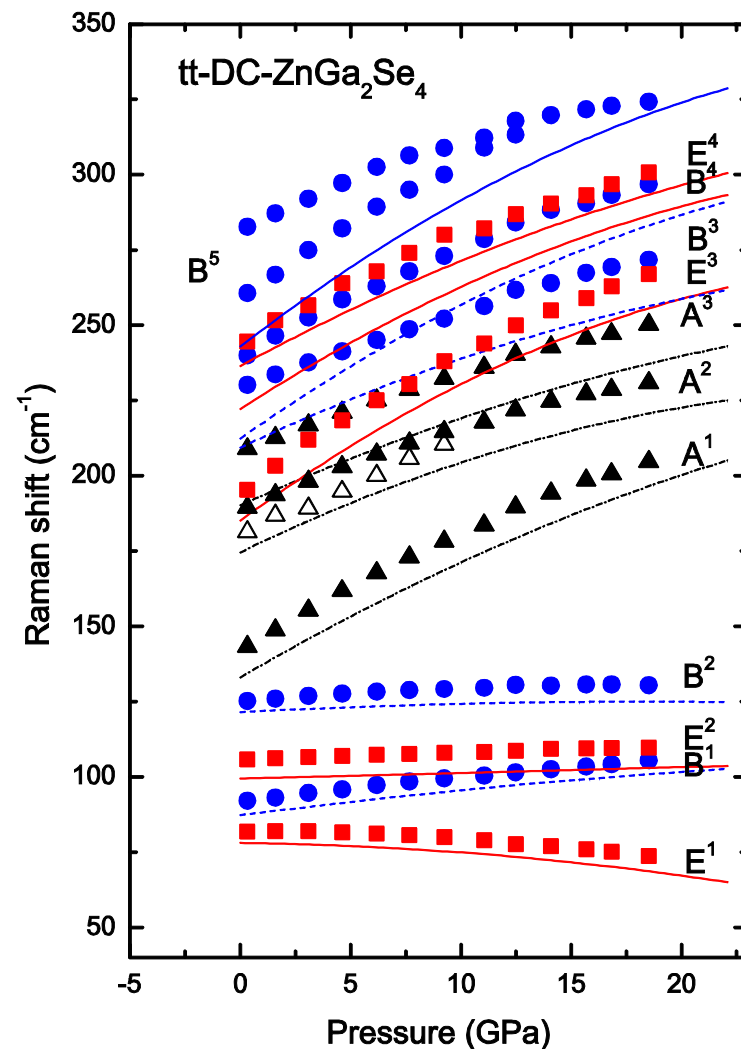
Banda ancha (modo silencioso) + Modo A₂

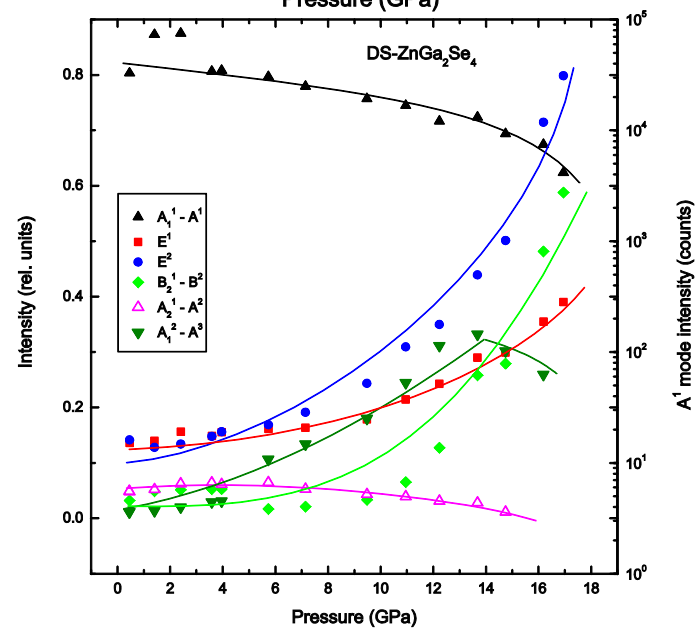
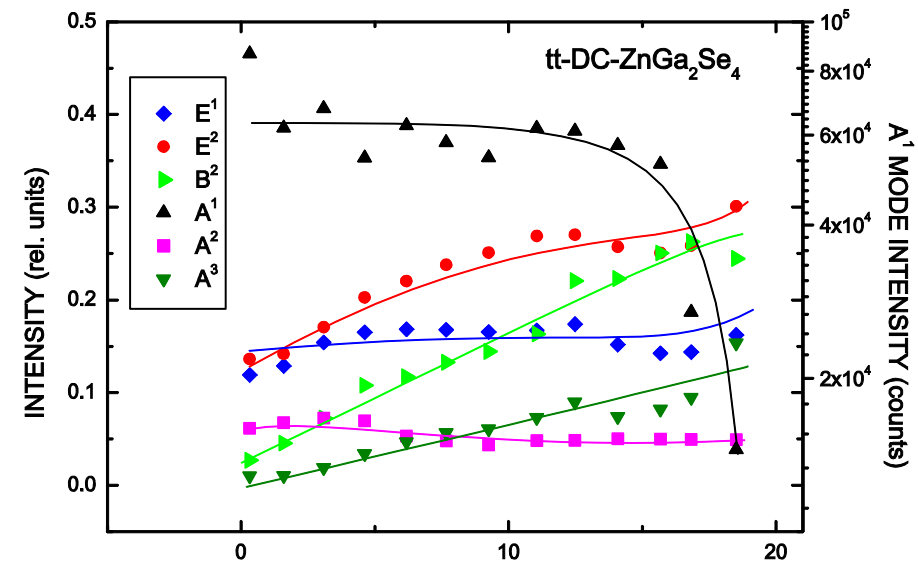
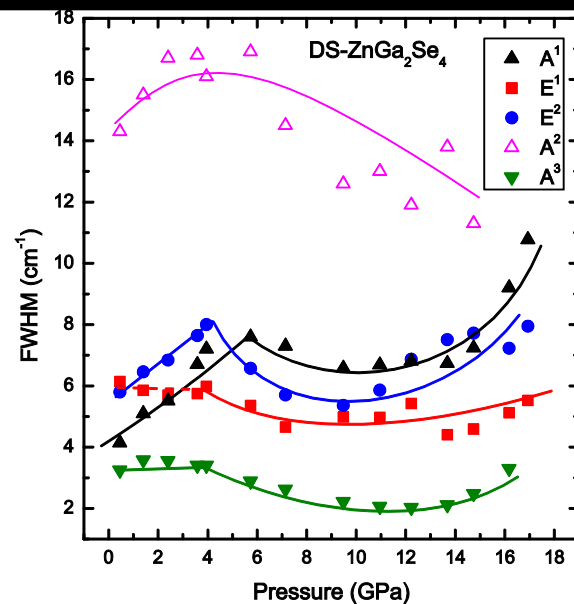
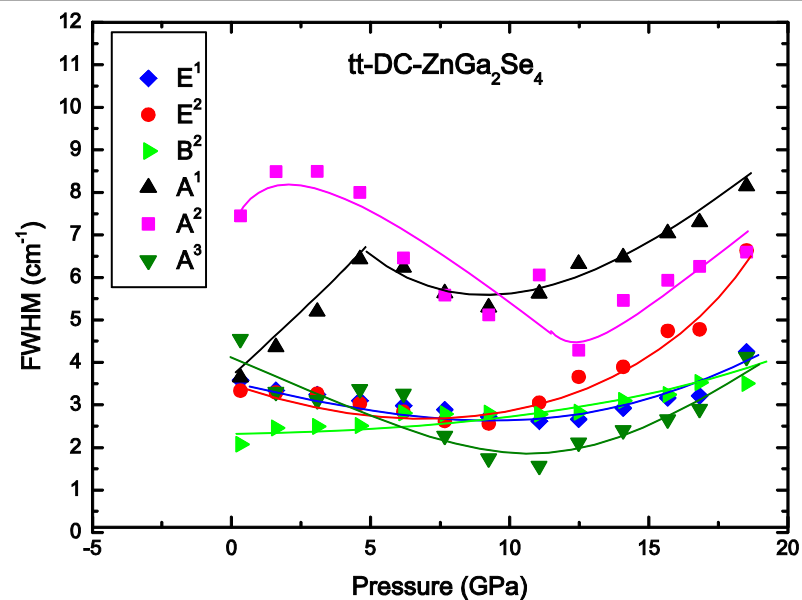
13 Raman-active optical modes: 3A + 5B + 5E

DR



DC

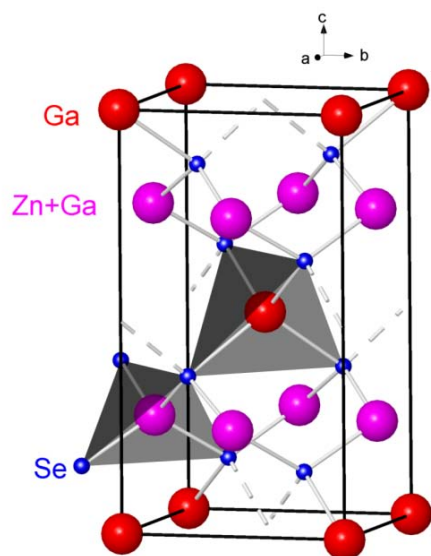




Banda ancha se ha usado como un **indicador del desorden**

(Tesis de Pablo Alonso Gutierrez)

I-42m \rightarrow desorden catiónico natural

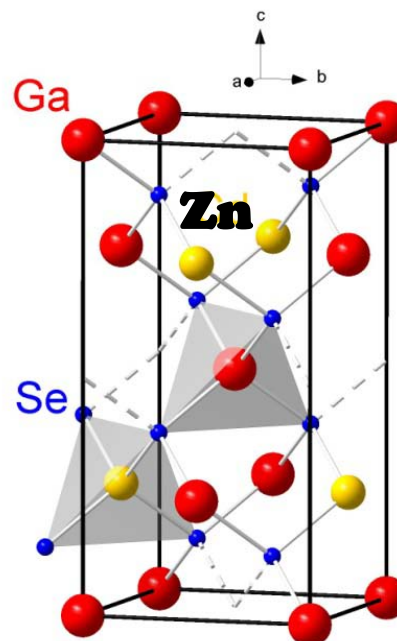


Zn+Ga \rightarrow 4d

**Vibraciones locales
de Se con frecuencia
variable a las del
modos A2**



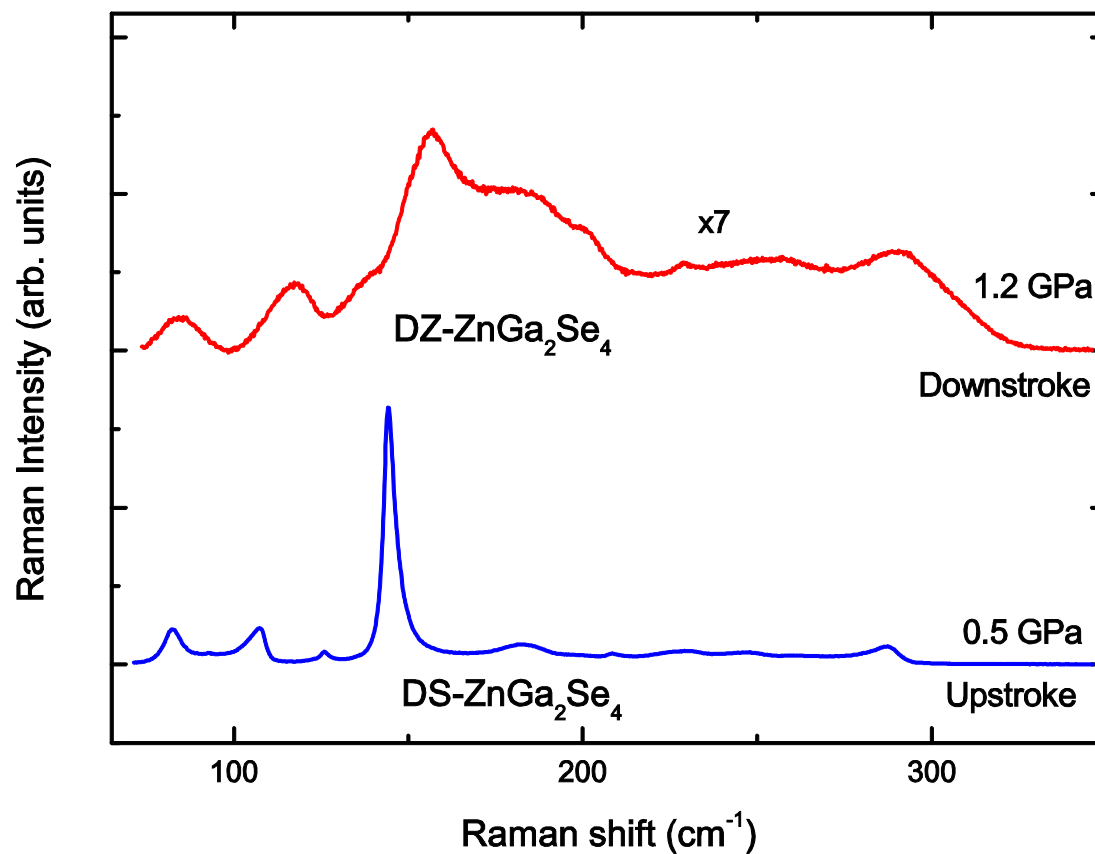
I-4 \rightarrow cierto desorden estructural



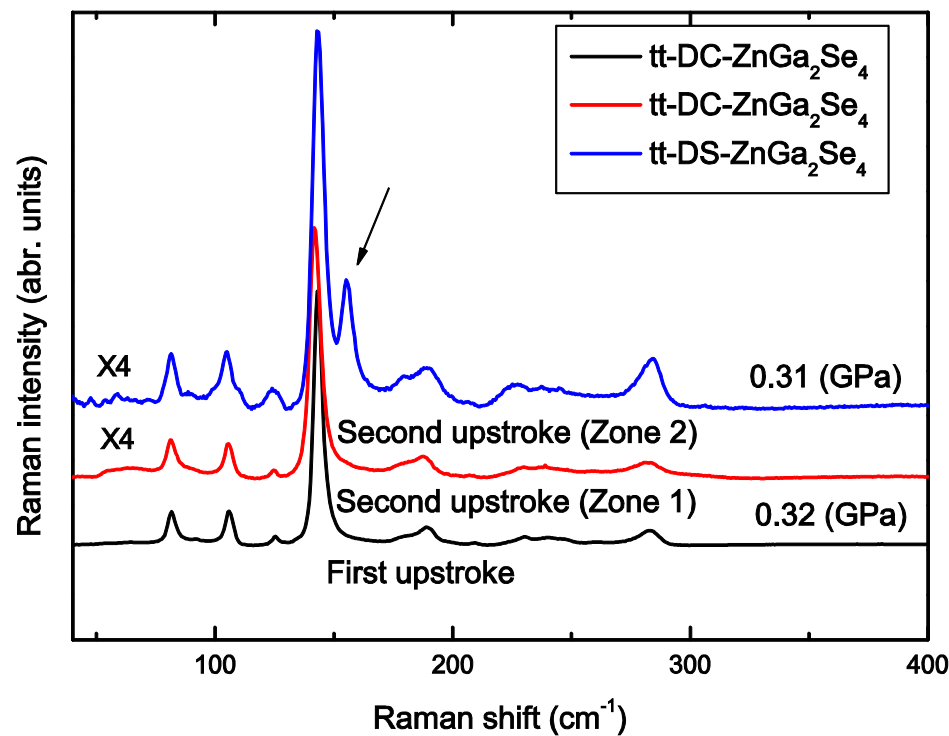
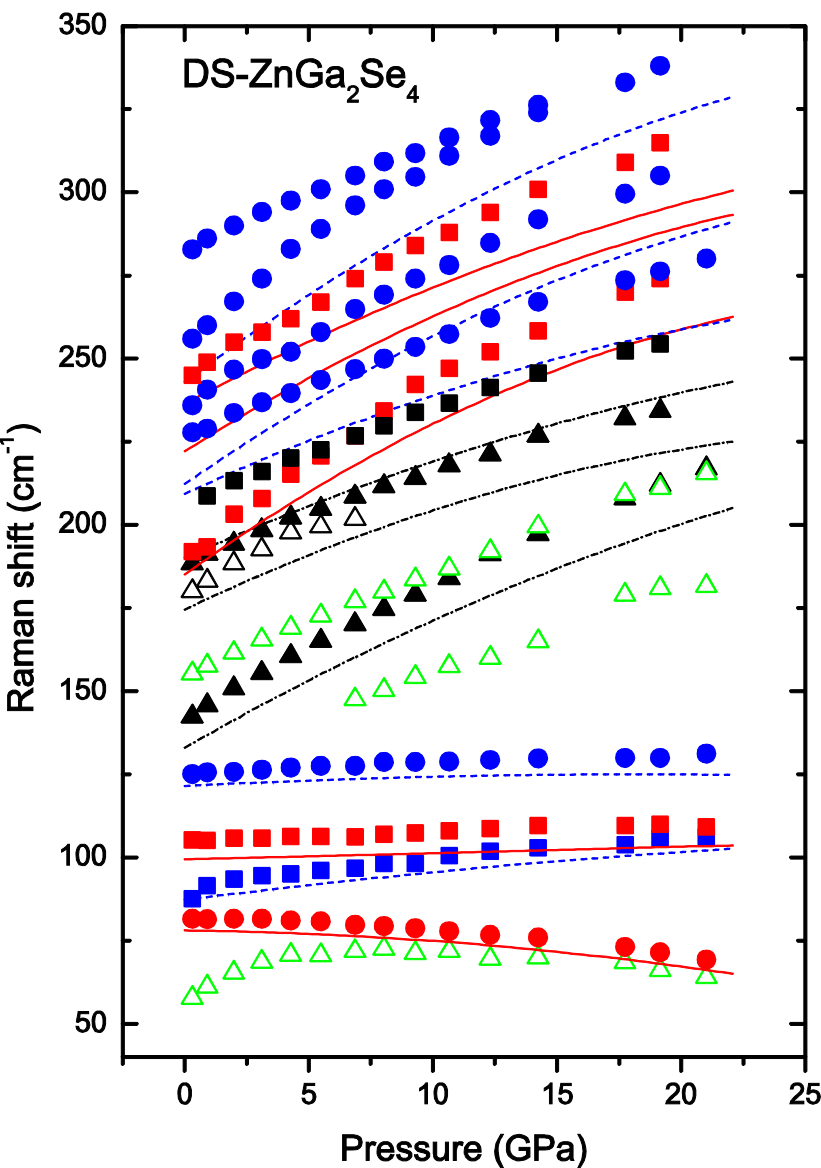
**Zn \rightarrow 2a o 2c
Ga \rightarrow 2d**

- 1.- Ruptura de la periodicidad en la red**
- 2.- Formación de dominios locales**

**DS (desorden catiónico) =====→DR****(Pamb)****(~ 18 GPa)****DC (cierto desorden) =====→DR****(Pamb)****(~ 20 GPa)**



DZ

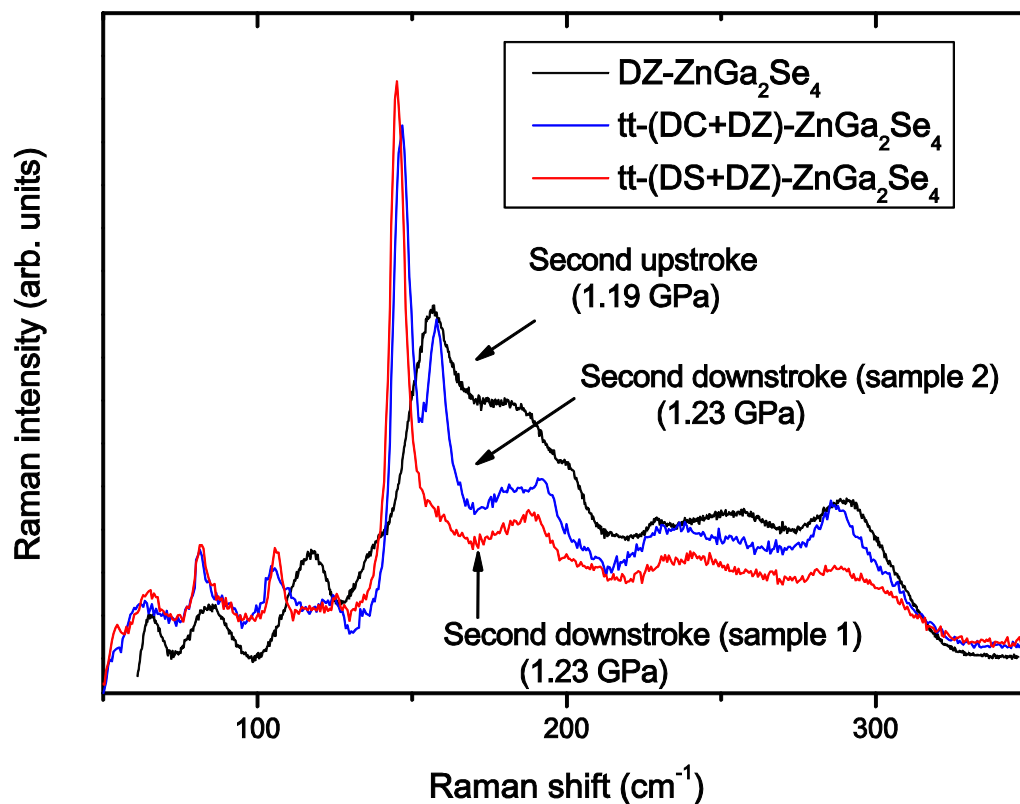
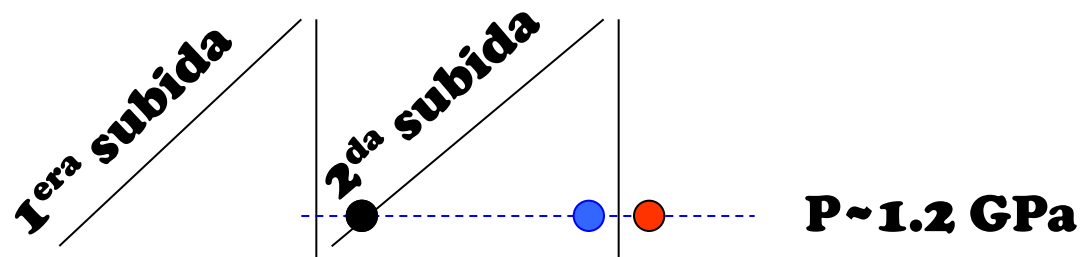


Zona 1

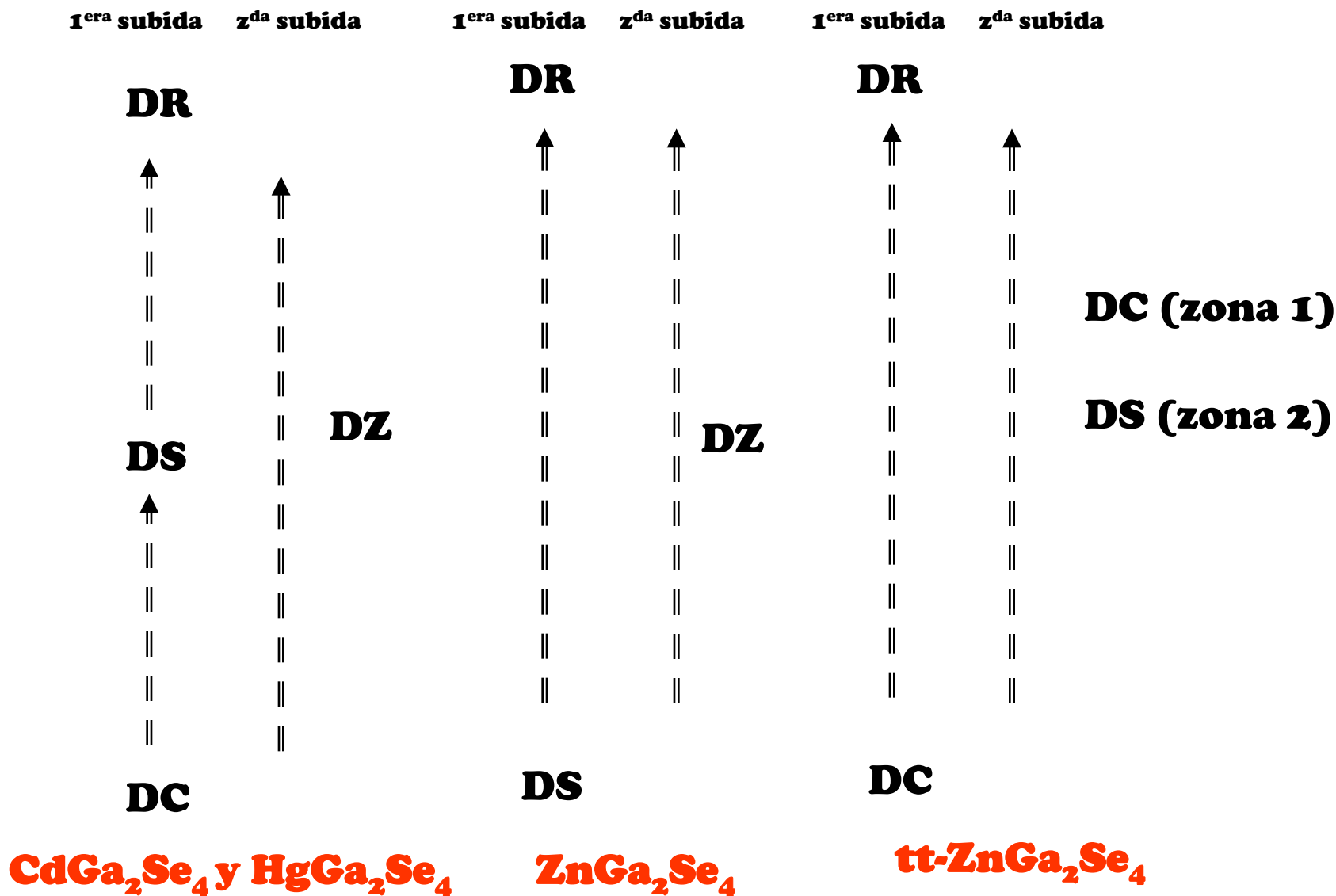
DC → DC (*reversible*)

Zona 2

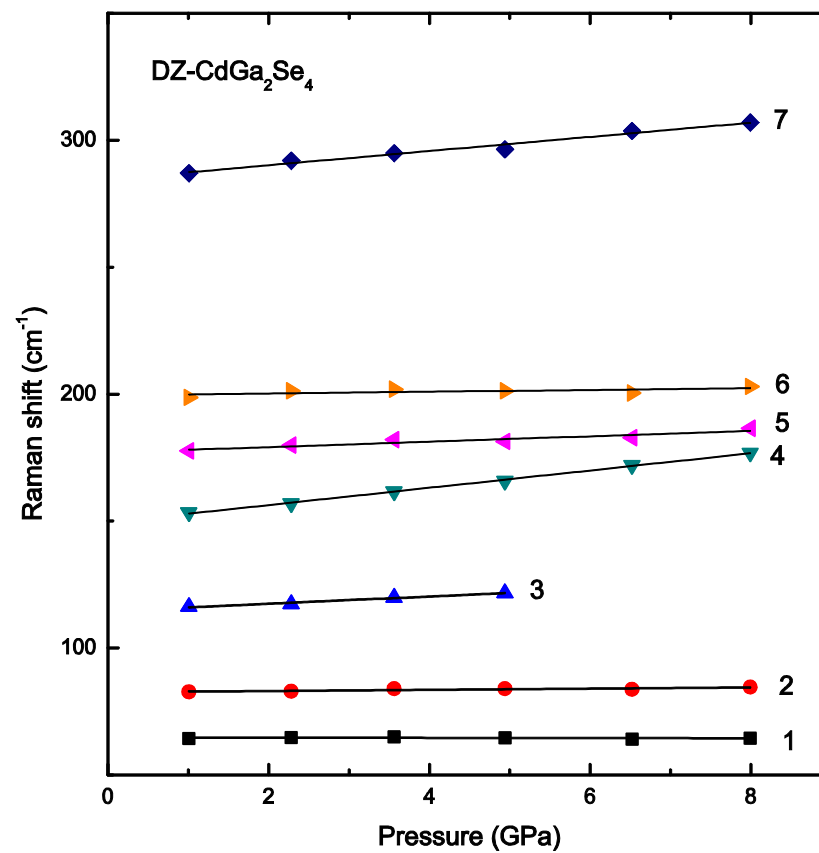
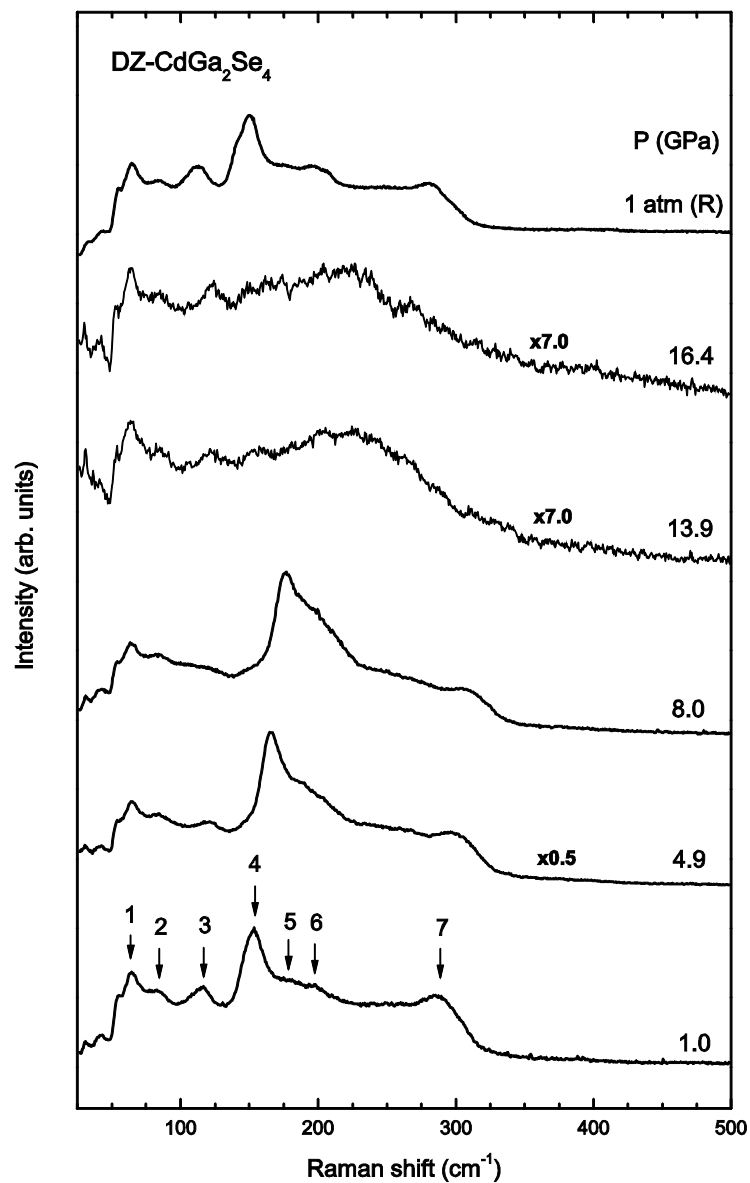
DC → DS (desorden involucrando a vacantes)

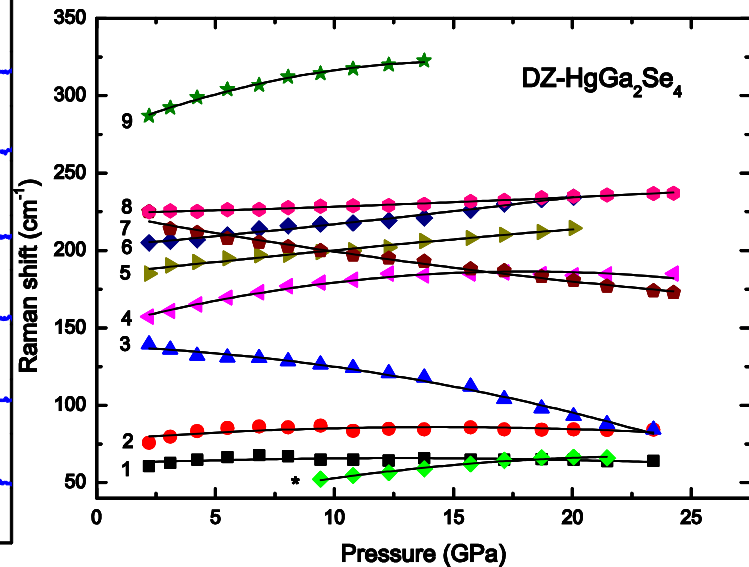
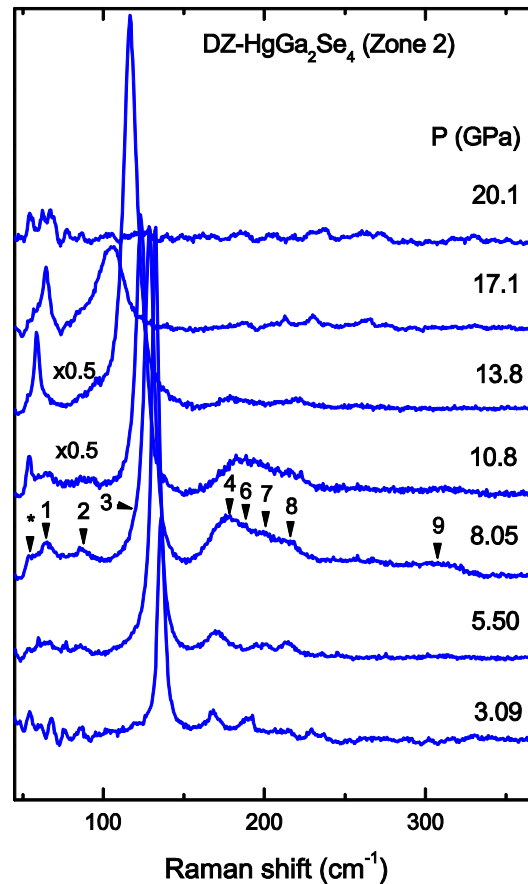
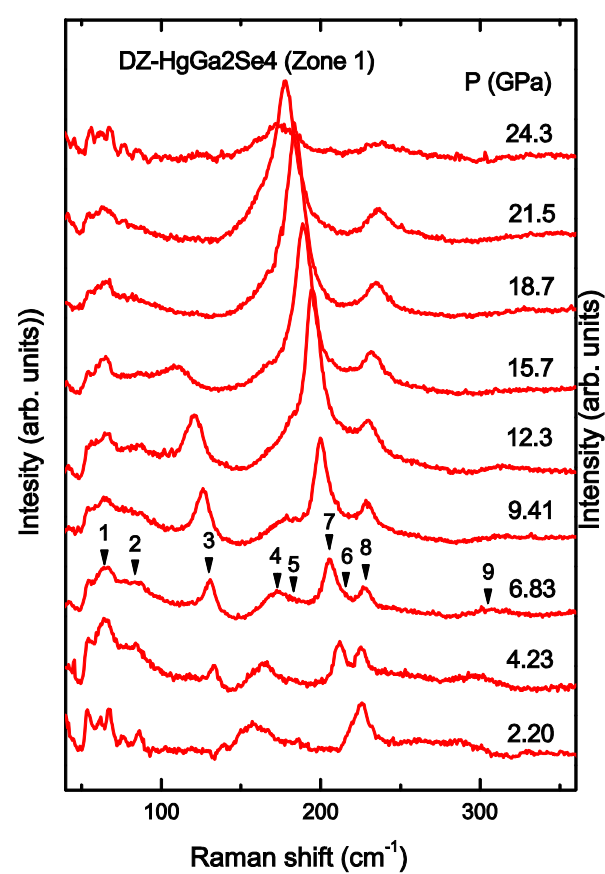


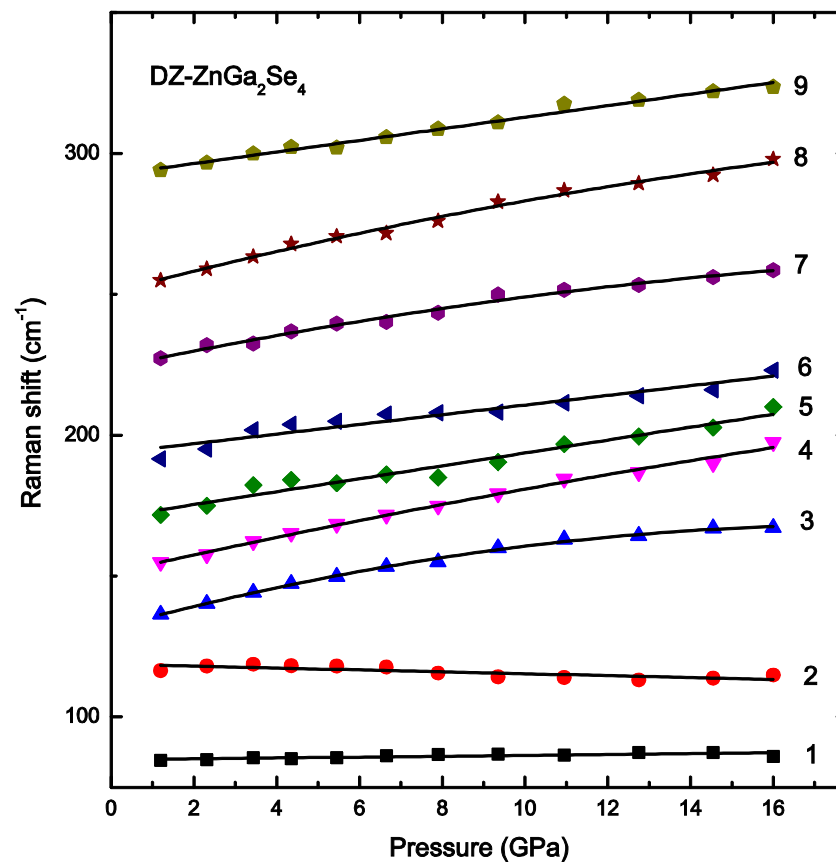
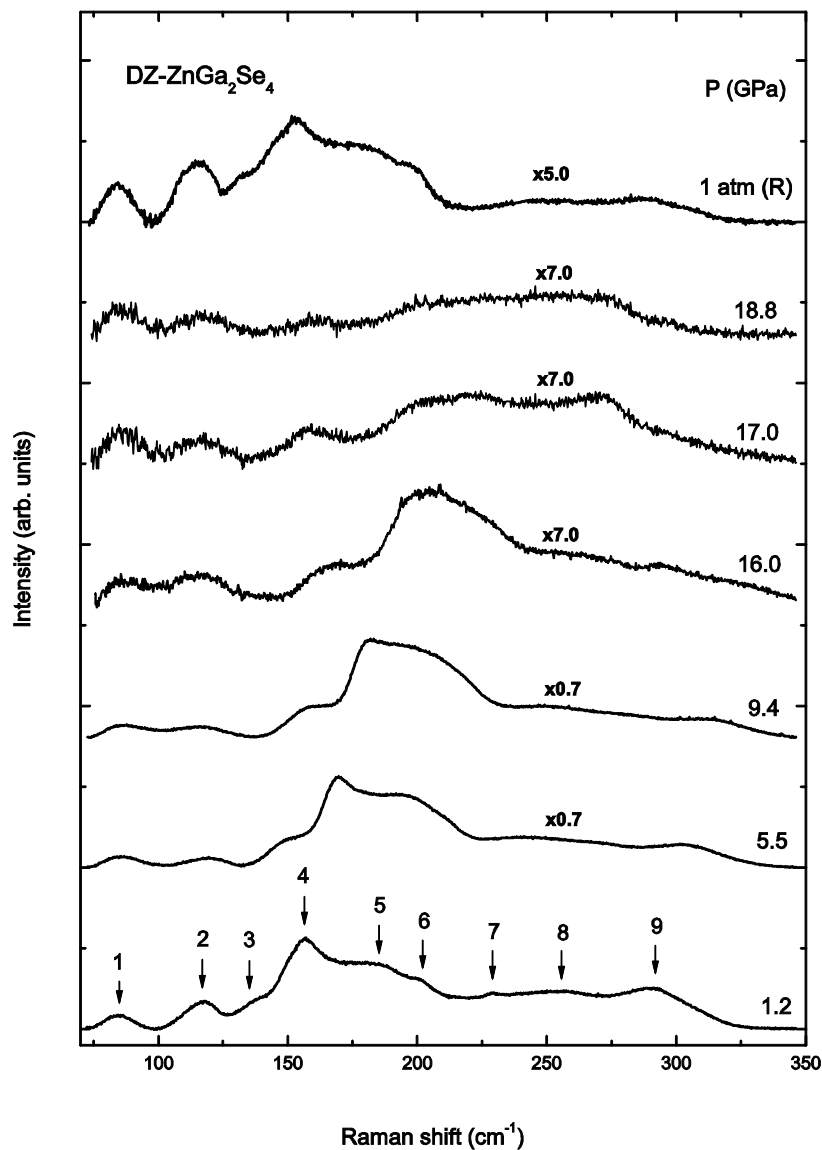
Resumen de resultados



¡Gracias por la atención!









Desarrollo de nuevos materiales ópticamente activos para sensores de presión

Sergio Fabián León Luis

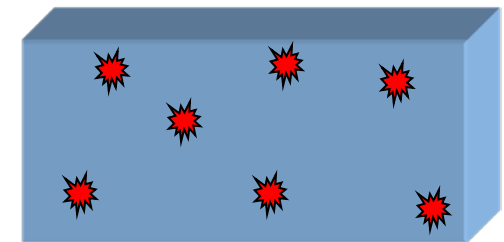
**Depart. de Física Fundamental y Experimental.
Electrónica y sistema.
Universidad de la Laguna (ULL)
Tenerife**

Sensores de Presión

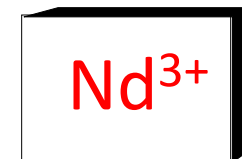
Sensores de presión basados en cristales dopados con Nd^{3+}

Ventajas de emplear el Nd^{3+} en la determinación de la presión sustituyendo al RUBI (Cr^{3+}).

- ✓ Emisión del Nd^{3+} en el infrarrojo (Rubí ~ 700nm)
Permite realizar medidas de muestra que emitan por 700nm. Ej. Eu^{3+} ,
- ✓ Fácilmente excitable con láseres convencionales (argón, LD 532nm, ...).
- ✓ En cristales, espectros de emisión con bandas muy estrechas, aunque se puede resolver con claridad.
- ✓ Permite estudios con presión y temperatura.



MEDIO ACTIVO=
MATRIX
(cristal o vidrios)
+
IONES OPTICAMENTE
ACTIVOS



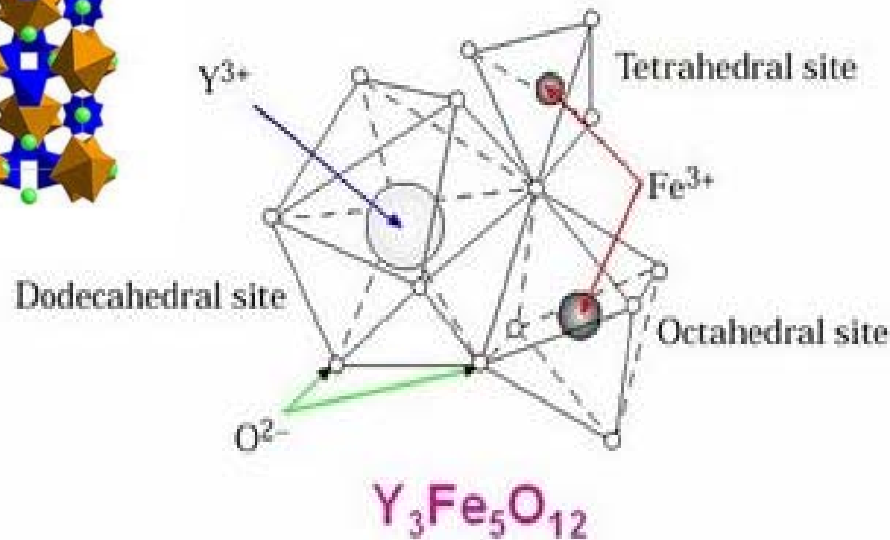
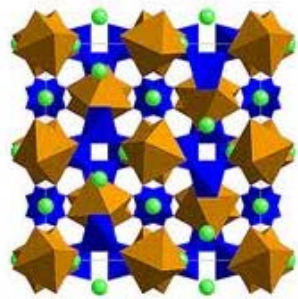
(Xe) $4f^3$

Sensores de Presión

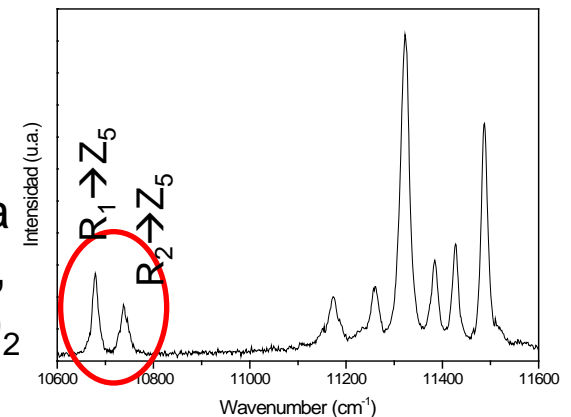
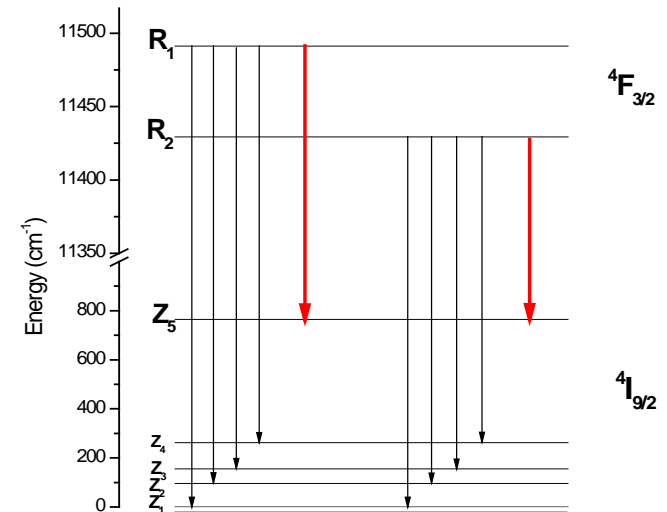
Cristales dopados con Nd^{3+} : Estructura cristalina

Dentro del gran número de estructuras cristalinas existentes, algunas son más favorables para hacer que un cristal sea utilizable como sensor de presión.

Garnet crystal

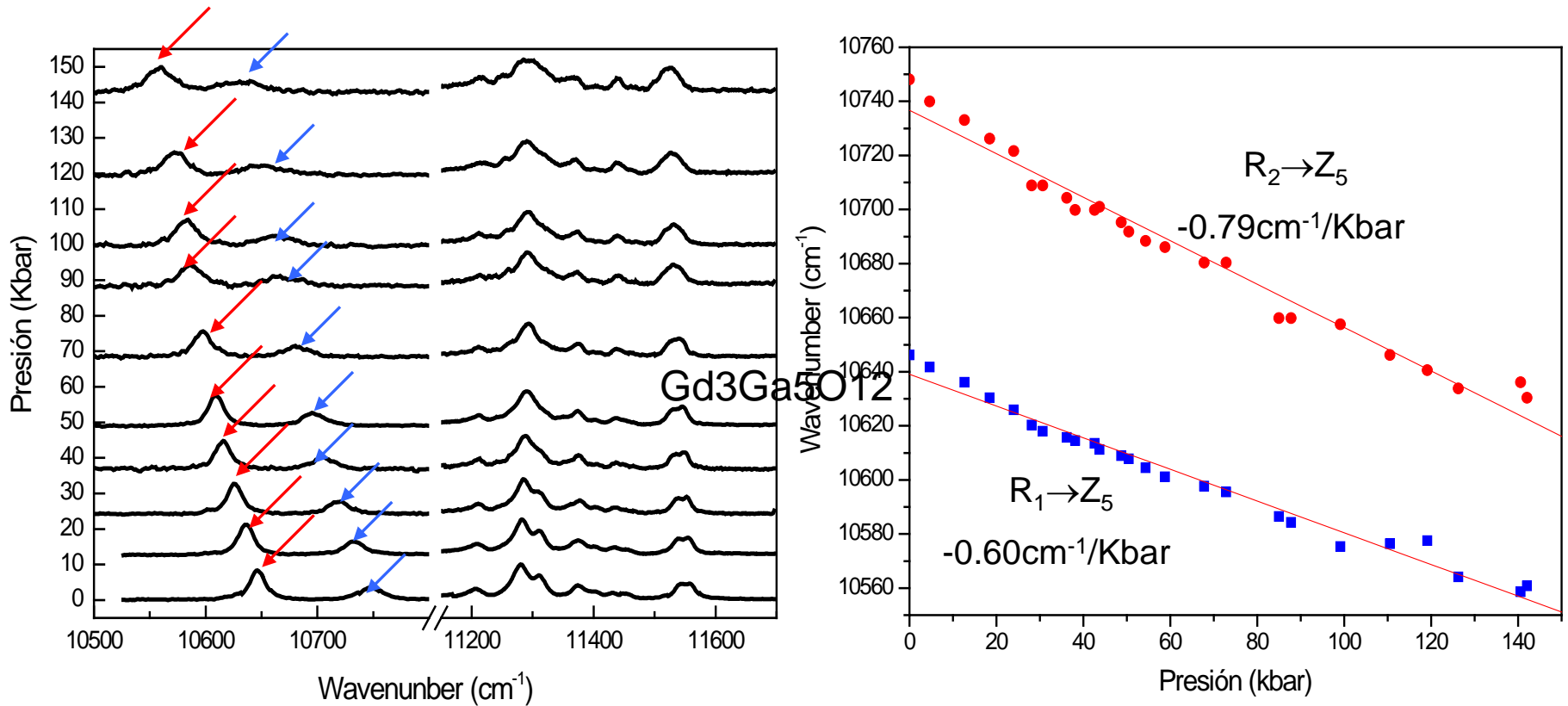


Los iones de Nd^{3+} se introduce en la estructura cristalina sustituyen al ión que presenta un entorno dodecaédrico, en este caso el entorno local presenta una simetría de D_2



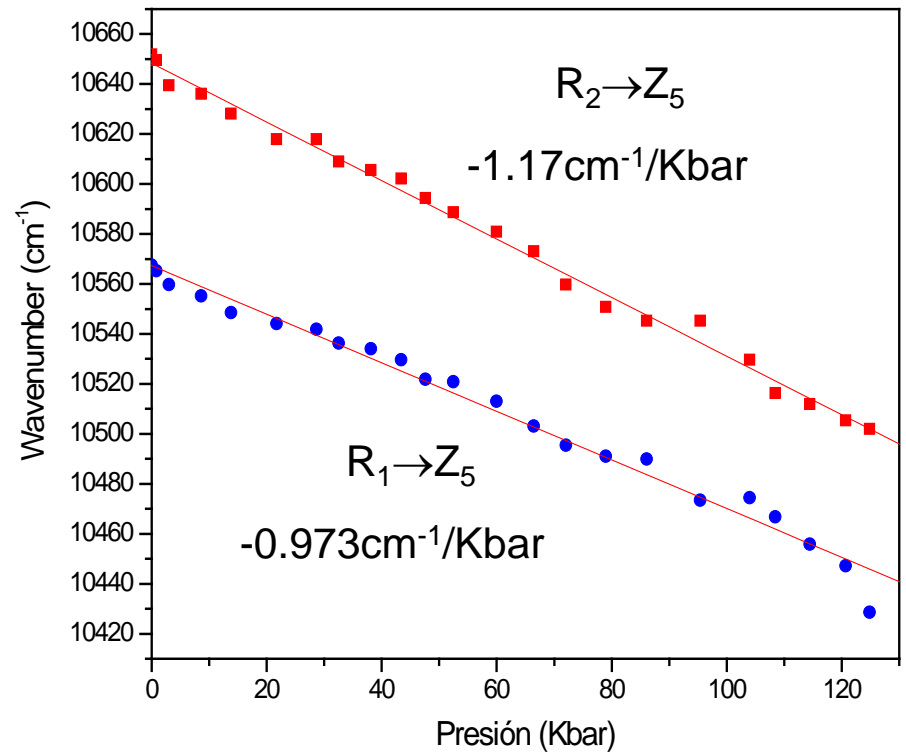
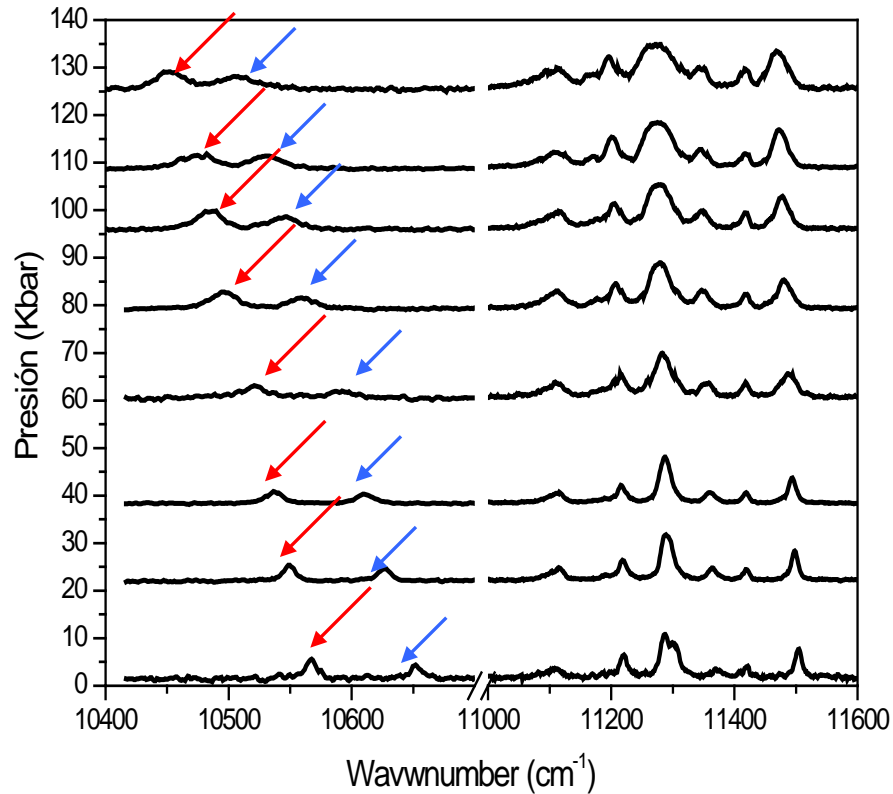
Sensores de Presión

GGG:Nd³⁺ (Gd₃Ga₅O₁₂)



Espectros de emisión correspondiente a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ y desplazamiento de las líneas $R_1, R_2 \rightarrow Z_5$ obtenido bajo presión para GGG:Nd³⁺

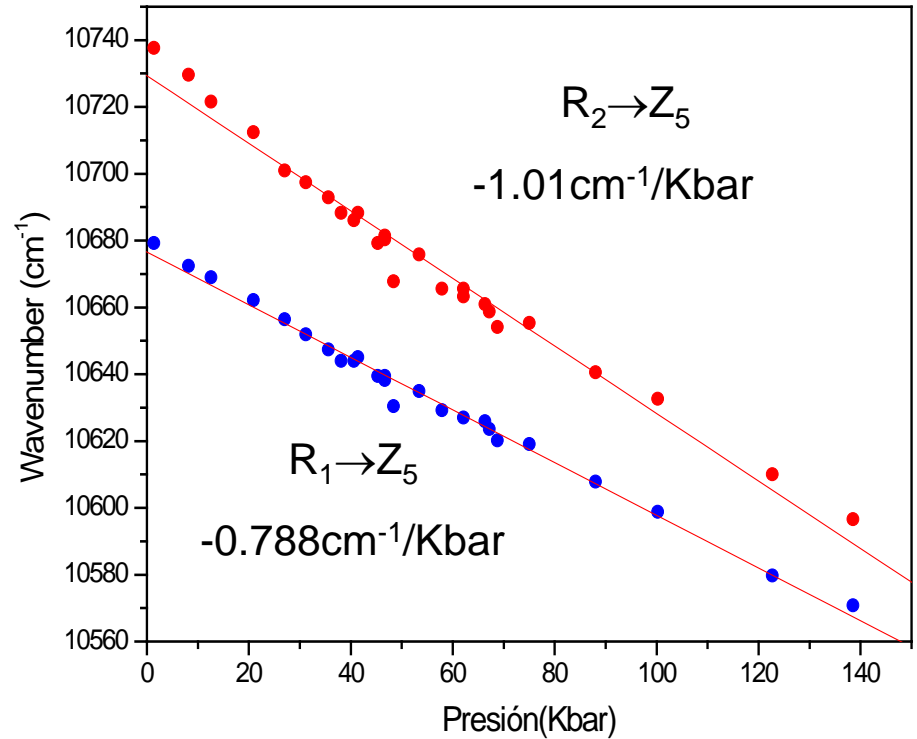
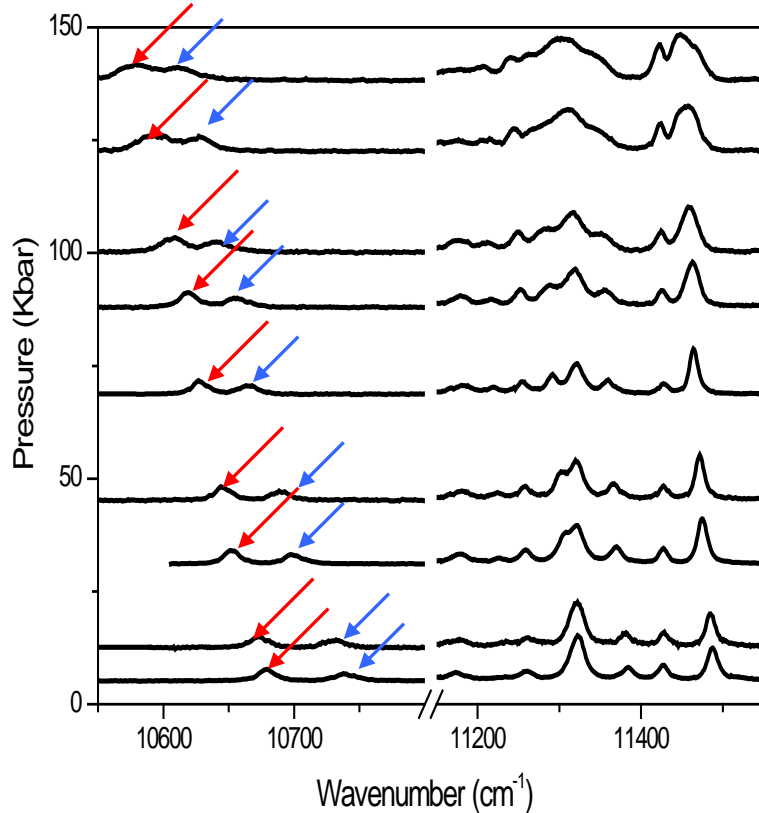
Sensores de Presión



Espectros de emisión correspondiente a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ y desplazamiento de las líneas R₁, R₂ → Z₅ obtenido bajo presión para YAG:Nd³⁺

Sensores de Presión

GSGG:Nd³⁺ (Gd₃Ga₃Sc₂O₁₂)

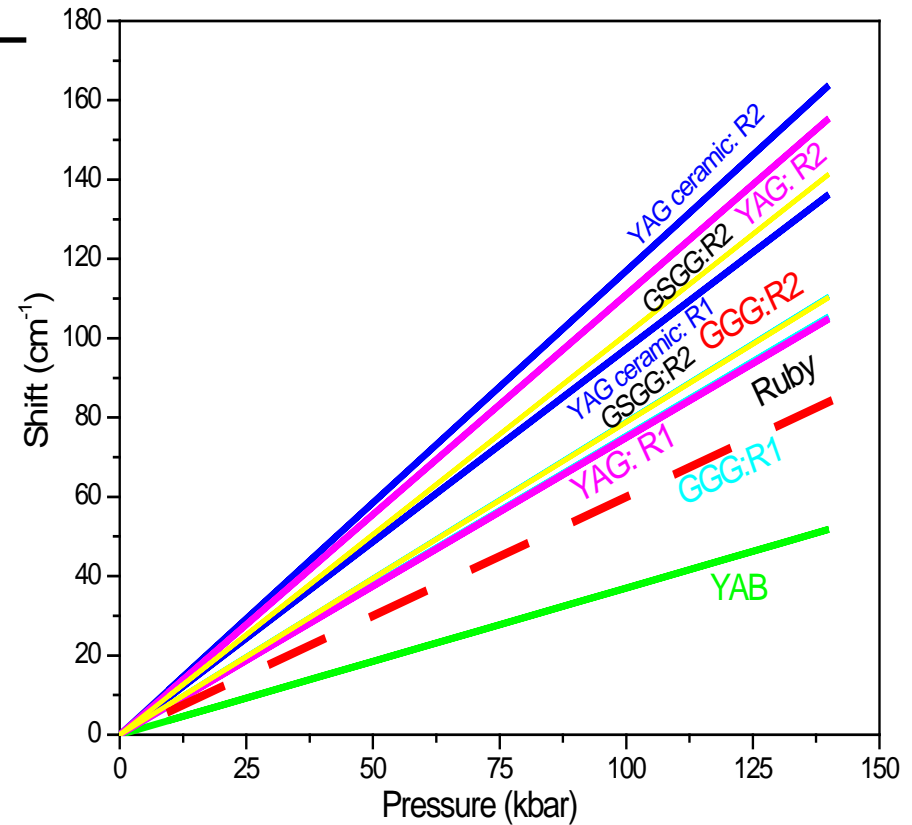


Espectros de emisión correspondiente a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ y desplazamiento de las líneas R₁, R₂ → Z₅ obtenido bajo presión para GSGG:Nd³⁺

Sensores de Presión

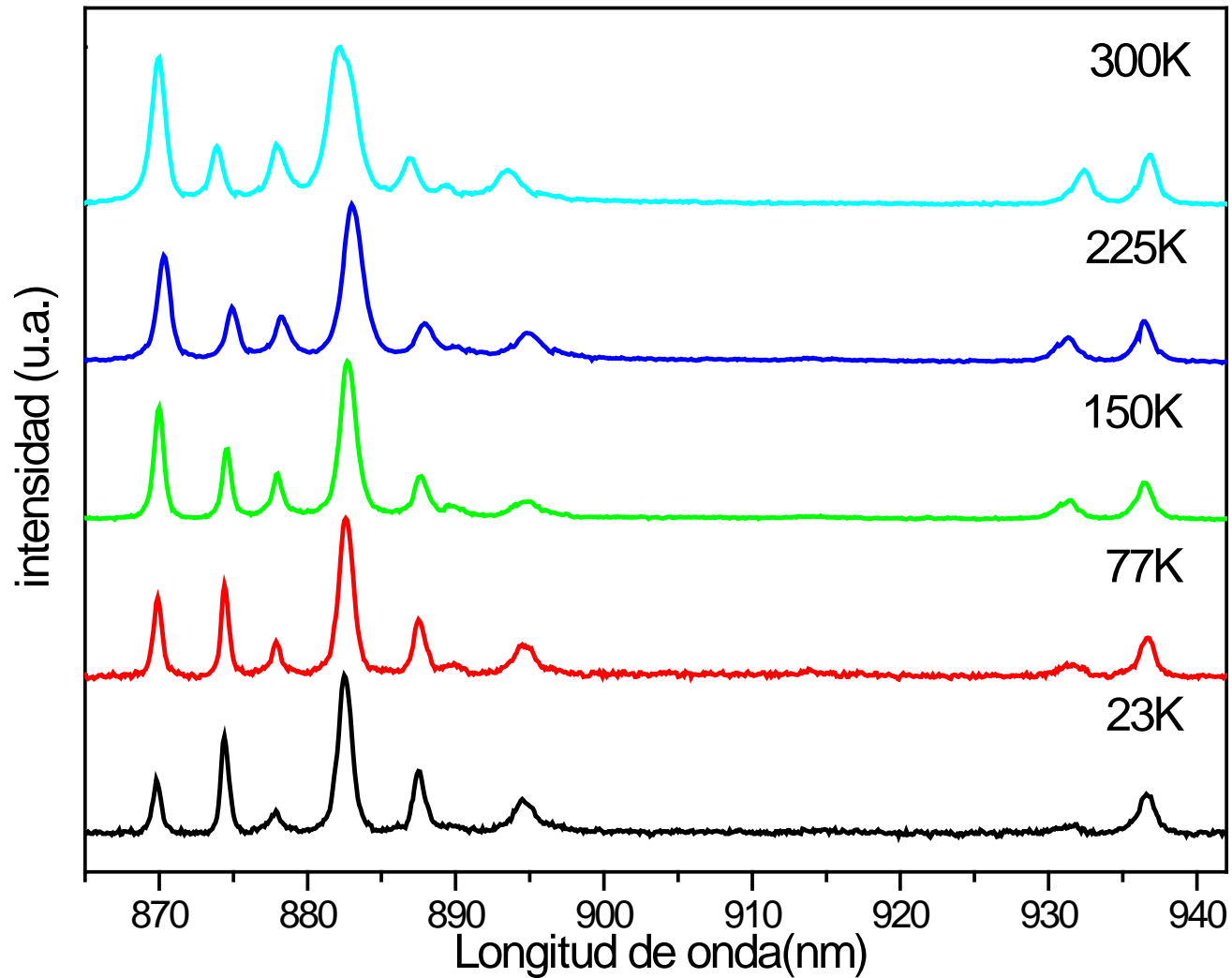
Cristales de Nd^{3+} Vs Rubi

Material	Linea	Transición	$\lambda(\text{cm}^{-1})$	$d\lambda/dp(\text{cm}^{-1}/\text{Kbar})$
$\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$	R1	${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$	14404,03	0,75
$\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$	R1	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	10666	0,6
$\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$	R2	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	10748,06	1,11
$\text{Nd}^{3+}:\text{YAB}$	R1	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	11225,86	0,37
$\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$	R1	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	10639,43	0,6
$\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$	R2	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	10711,22	0,79
$\text{Nd}^{3+}:\text{YAG ceramic}$	R1	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	10567,47	0,973
$\text{Nd}^{3+}:\text{YAG ceramic}$	R2	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	10651,89	1,17
$\text{Nd}^{3+}:\text{GSGG}$	R1	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	10679,19	0,788
$\text{Nd}^{3+}:\text{GSGG}$	R2	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	10737,68	1,01



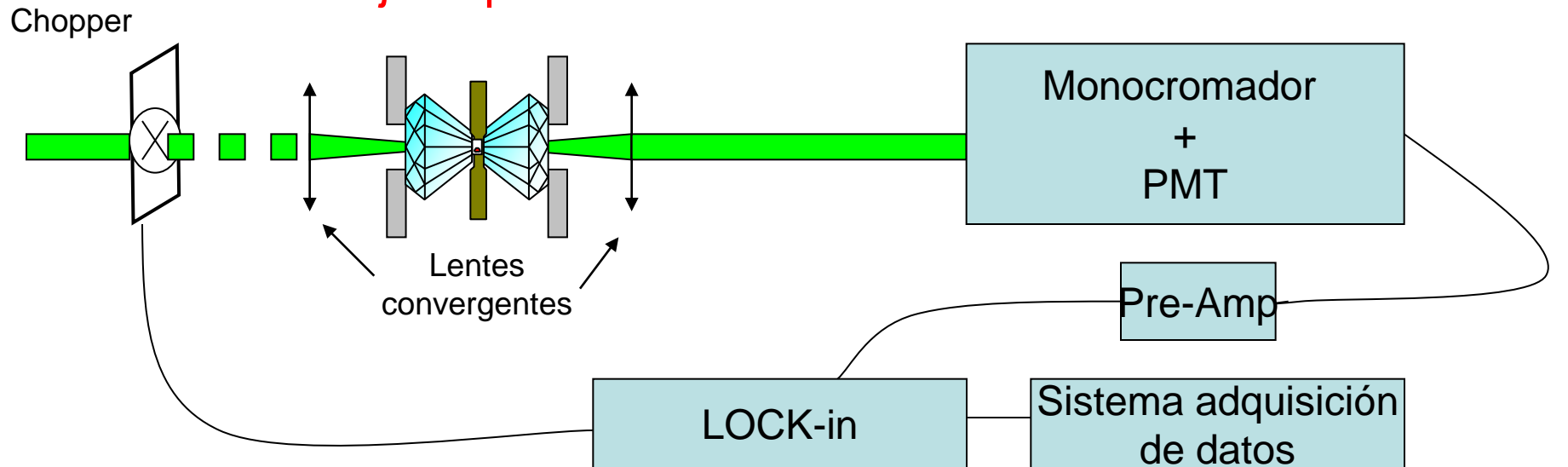
Sensores de Presión

Comportamiento a bajas temperaturas del GSGG:Nd³⁺



Sensores de Presión

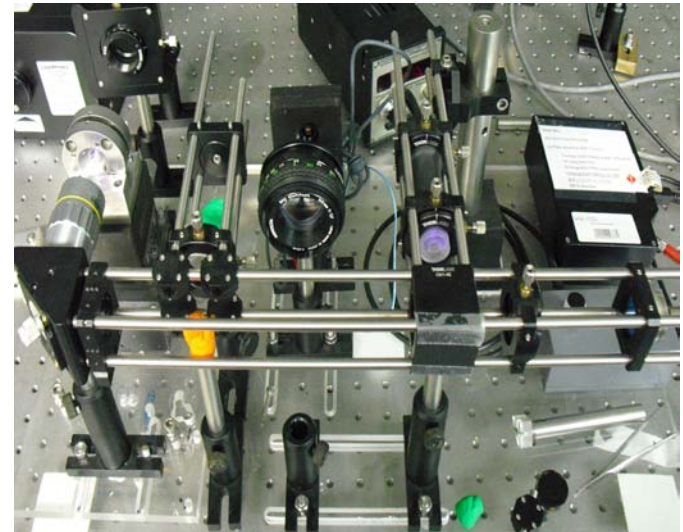
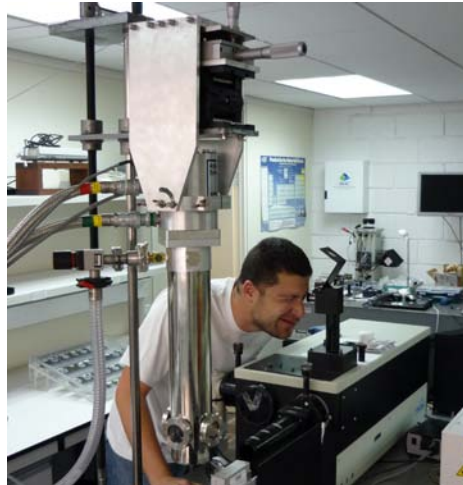
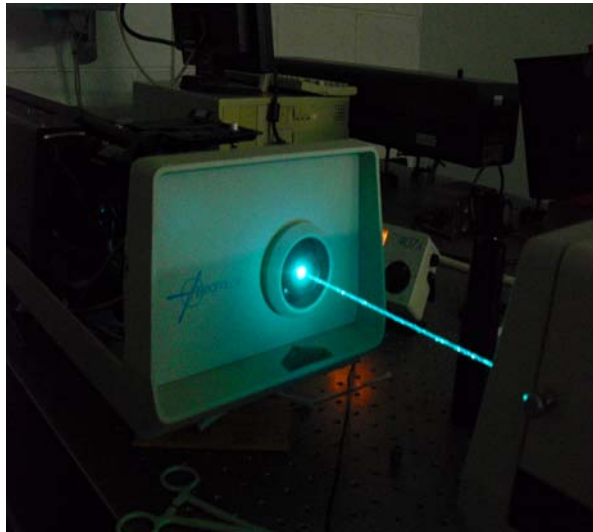
Montaje experimental: Medidas de luminiscencia



Láseres

Monocromador SPEX 750M
+ Criostato

Luminiscencia del rubí



Sistema de electroerosión

iluminación

Webcam

Posicionadores

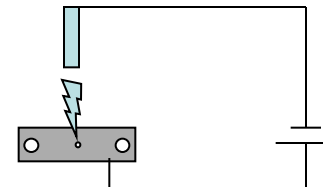
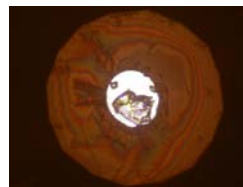
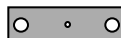
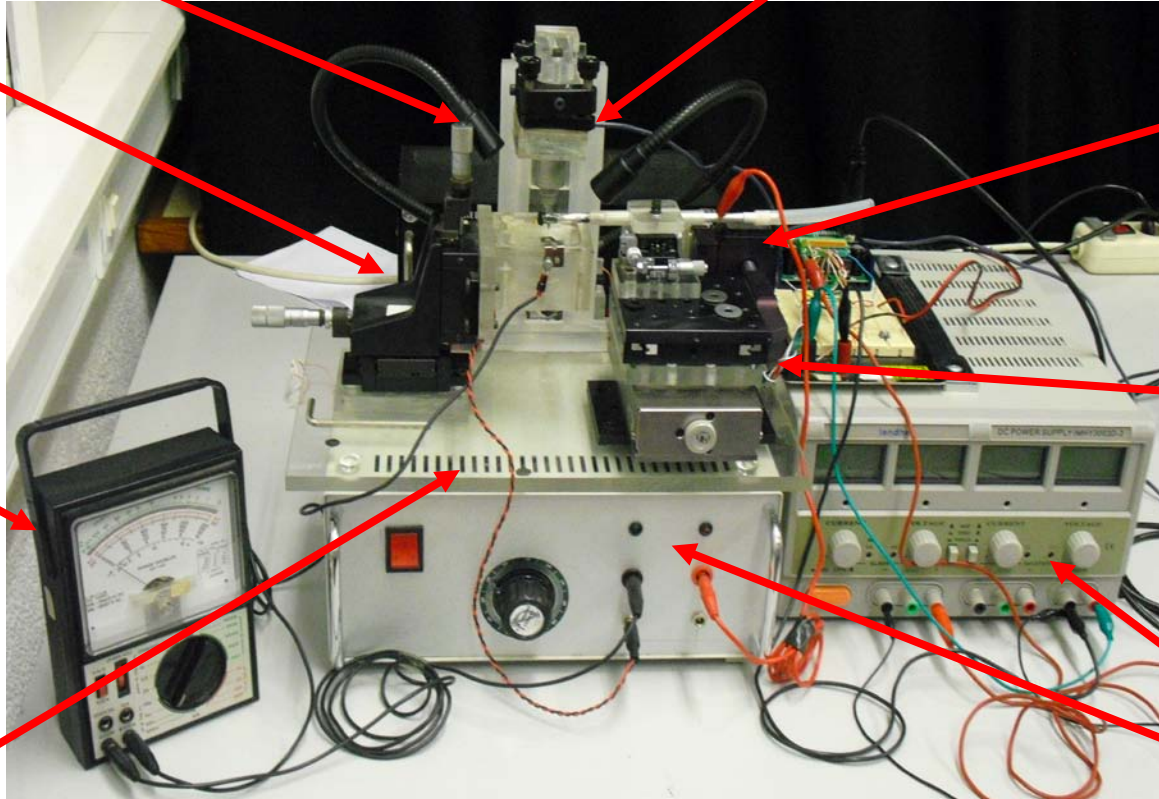
Motor
Horizontal
Resolución
 $1.25 \mu\text{m}$

Amperímetro

Motor
Vertical
Resolución
 $1\text{ }\mu\text{m}$

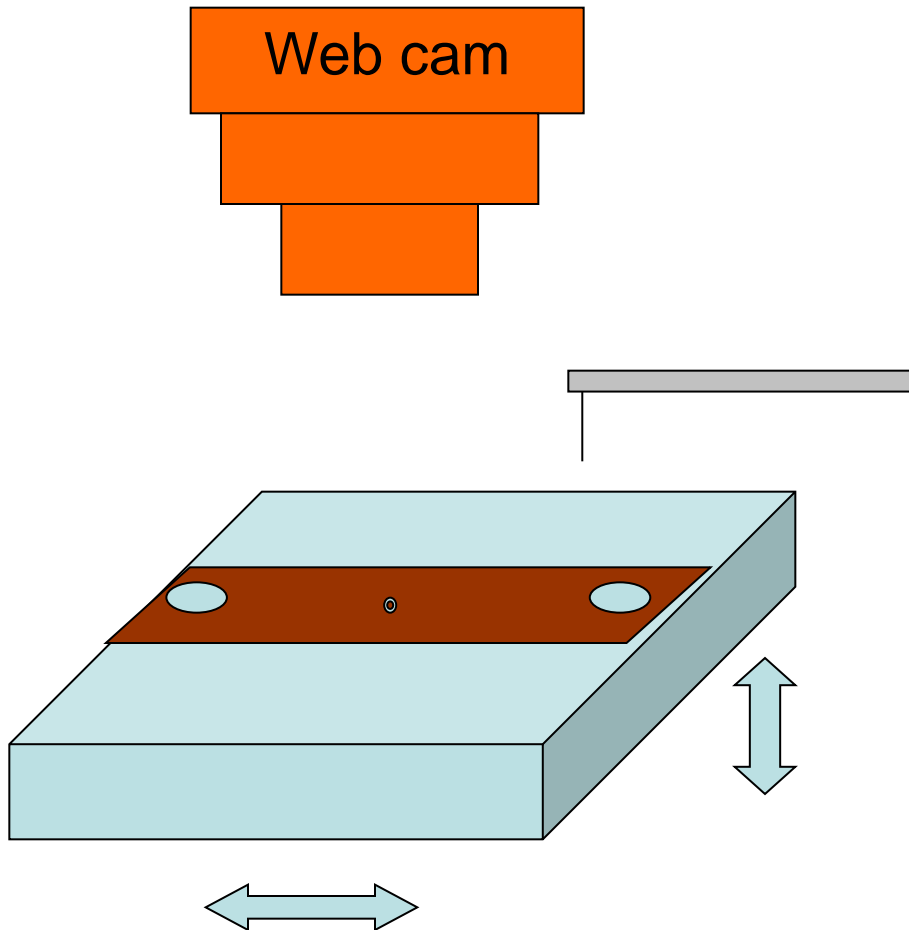
Plataforma metacrilato

Fuentes de alimentación



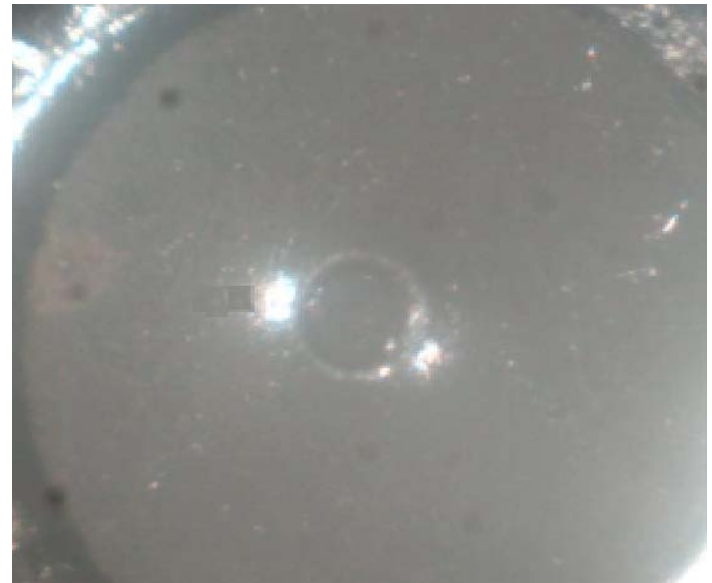
Sistema de electroerosión

Funcionamiento del equipo de electroerosión



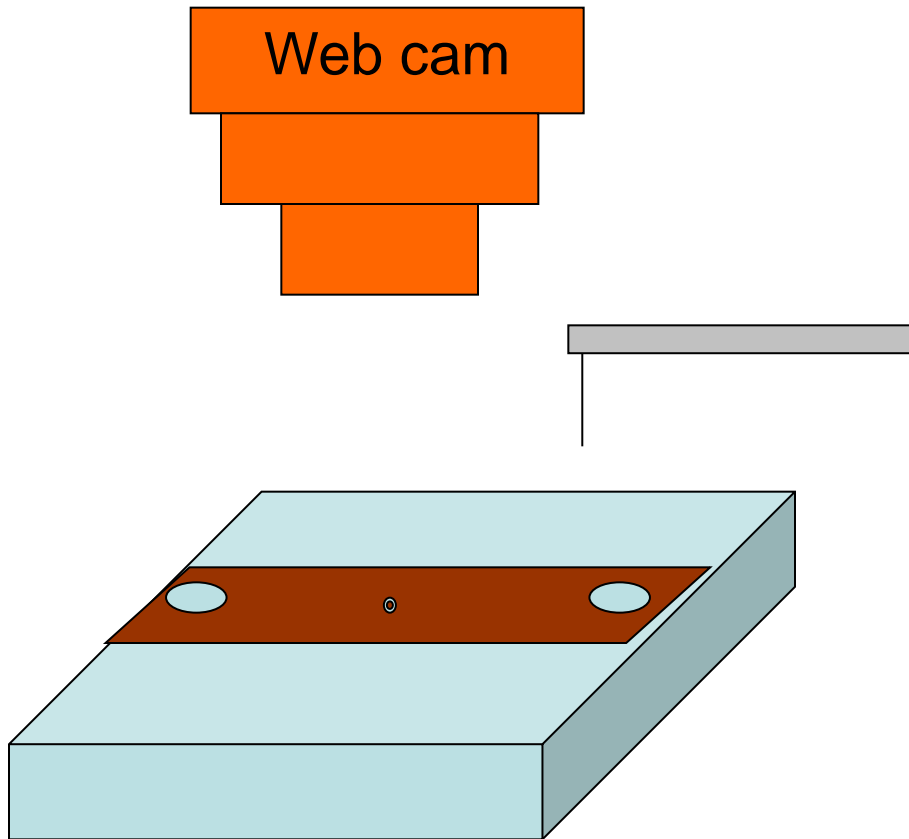
Paso 1:

Se desplaza el gasket hasta que se observe bien con la web cam



Sistema de electroerosión

Funcionamiento del equipo de electroerosión



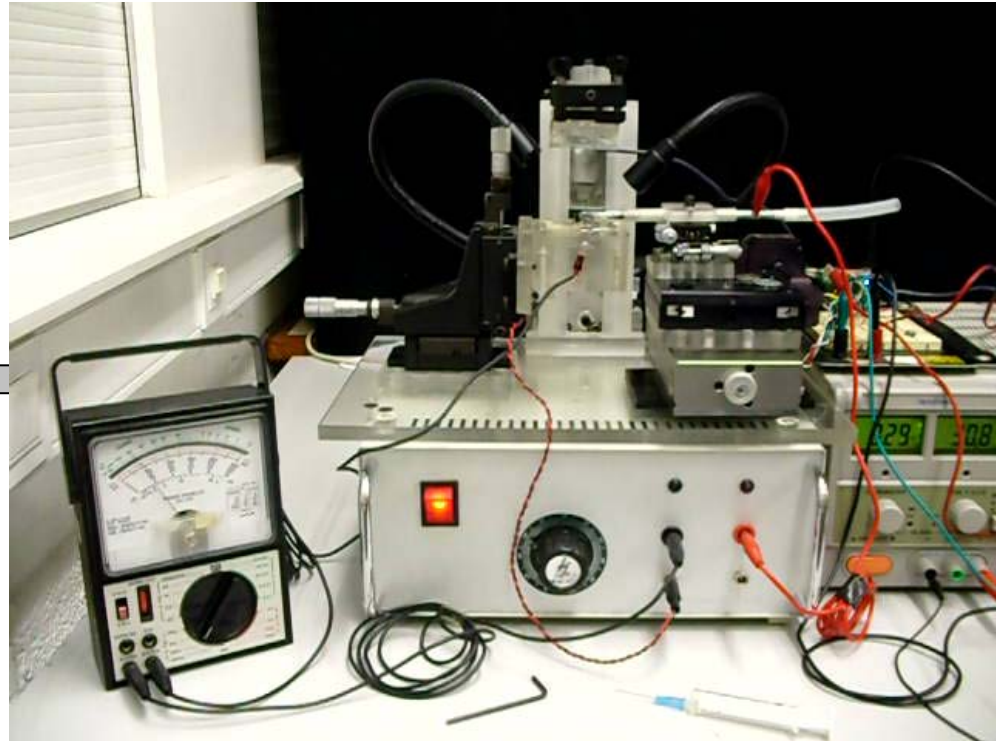
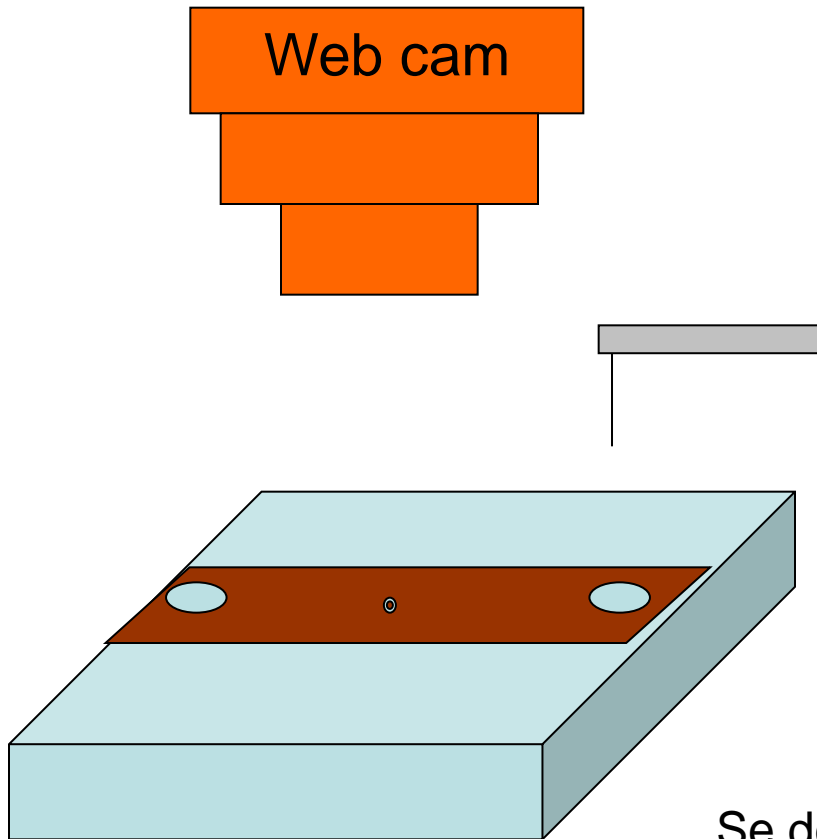
Paso 2:

Se desplaza el electrodo y se hace una marga en el gasket (fuera del indentado). A continuación se retira el electrodo



Sistema de electroerosión

Funcionamiento del equipo de electroerosión



Paso 3:

Se desplaza la plataforma del gasket hasta hacer coincidir la marca hecha por el electrodo con el centro del indentado.

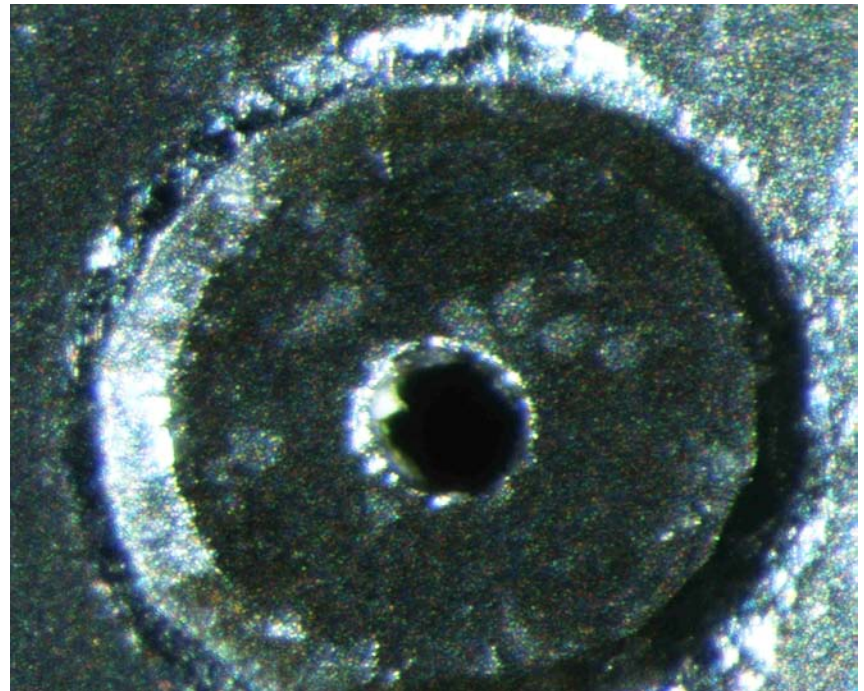
A continuación se hace regresar al electrodo para que comience la electroerosión

Sistema de electroerosión



Perspectivas de trabajo...

- Integrar todos los circuitos en un único equipo de control
- Automatizar el sistema de electroerosión
- Sustituir la web cam por una cámara para eliminar el uso del ordenador



Muchas Gracias por su atención



Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} con la presión y la temperatura



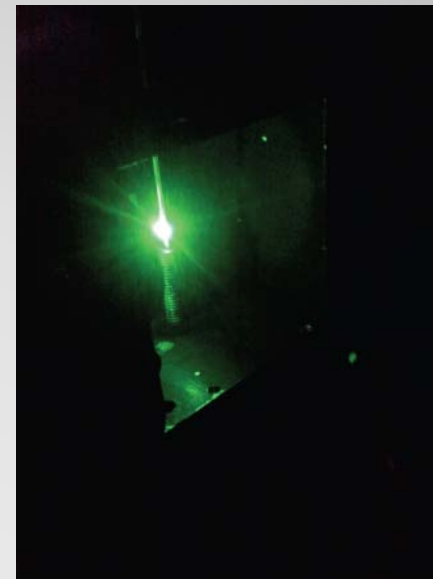
✓ Objetivos:



Puesta a punto de una celda de alta presión y baja temperatura

cryoDAC
(easyLab)

Estudio en condiciones extremas de las propiedades luminiscentes del $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$



Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

3

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

Biomateriales

Analytical Biochemistry **293**, 22–30 (2001)

doi:10.1006/abio.2001.5105, available online at <http://www.idealibrary.com> on IDEAL[®]



Detection of Analytes by Immunoassay Using Up-Converting Phosphor Technology

R. Sam Niedbala,¹ Hans Feindt, Keith Kardos, Timothy Vail, Jarrett Burton, Barbara Bielska, Shang Li, David Milunic, Peter Bourdelle, and Remo Vallejo

OraSure Technologies, Inc., 150 Webster Street, Bethlehem, Pennsylvania 18015-1389

Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

4

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

Celulas fotovoltaicas

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **106**, 023522 (2009)

Downconversion for solar cells in $\text{NaYF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}$

L. Aarts,^{a)} B. M. van der Ende, and A. Meijerink

*Condensed Matter and Interfaces, Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University,
Princetonplein 5, 3584 CC Utrecht, The Netherlands*

(Received 8 April 2009; accepted 19 June 2009; published online 24 July 2009)

Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

5

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

Er^{3+} luminescence as a sensor of high pressure and strong external magnetic fields

R. Valiente^{a,*}, M. Millot^b, F. Rodríguez^c, J. González^c, J.M. Broto^b, S. George^b,
S. García-Revilla^d, Y. Romanyuk^e and M. Pollnau^f

^aMALTA-Consolider, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain; ^bLaboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI-CNRS), Université de Toulouse, 31400 Toulouse, France; ^cMALTA-Consolider, DCITIMAC, Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain; ^dDepartamento Física Aplicada I, Escuela Superior de Ingenieros, 48013 Bilbao, Spain; ^eSwiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), 8600 Dübendorf, Switzerland; ^fIntegrated Optical Micro Systems, MESA+ Institute for Nanotechnology, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands

(Received 4 September 2009; final version received 29 September 2009)

Sensor Campo Magnético



Materia a Alta Presión – CONSOLIDER INGENIO 2010
Miraflores – Enero 2011

Universidad de Cantabria – Grupo APYE



Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

6

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

JOURNAL OF RARE EARTHS

Vol. 24, Spec. Issue, Dec. 2006, p. 171

Rare Earth Doped Optical Fibers for Temperature Sensing Utilizing Ratio-Based Technology

Wang Yutian (王玉田)^{*}, Geng Likun (耿丽琨)

(*Electrical Engineering Institute, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

Sensor de T

Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

7

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

J|A|C|S
COMMUNICATIONS

Published on Web 08/18/2005

Bright White Light through Up-Conversion of a Single NIR Source from Sol–Gel-Derived Thin Film Made with Ln^{3+} -Doped LaF_3 Nanoparticles

Sri Sivakumar,[#] Frank C. J. M van Veggel,^{*,#} and Mati Raudsepp⁺

*Department of Chemistry, University of Victoria, P.O. Box 3065, Victoria, British Columbia, Canada V8W 3V6, and
Department of Earth and Ocean Sciences, The University of British Columbia, Vancouver, British Columbia,
Canada V6T 1Z4*

Received April 20, 2005; E-mail: FvV@uvic.ca

Displays

Descripción de la muestra

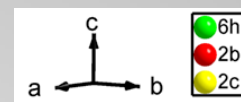
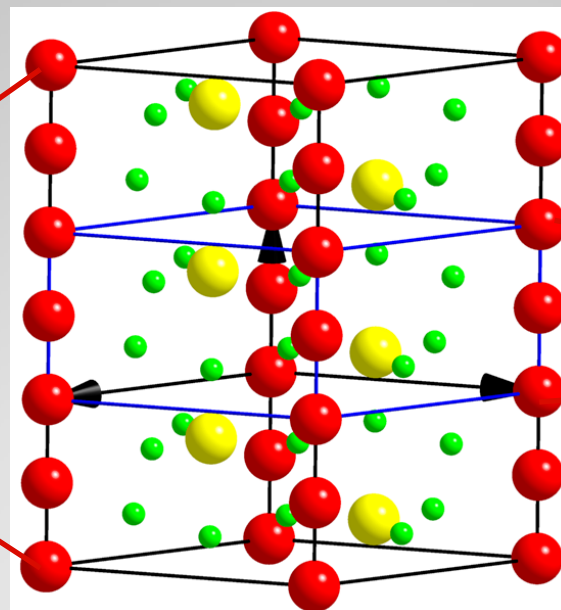
Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

8

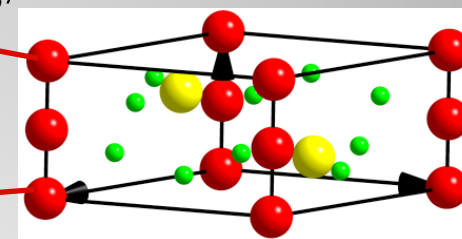


Polvo microcristalino
(cristales de $3 \mu\text{m}$)

Sintetizado grupo de Hans Güdel
Universidad de Berna (Suiza)



$P6_3/m$



En nuestra red:
 $\hbar \cdot \omega_{\text{max}} \approx 500 \text{ cm}^{-1}$

Compuesto más eficiente conocido, hasta la fecha,
en procesos UC

0



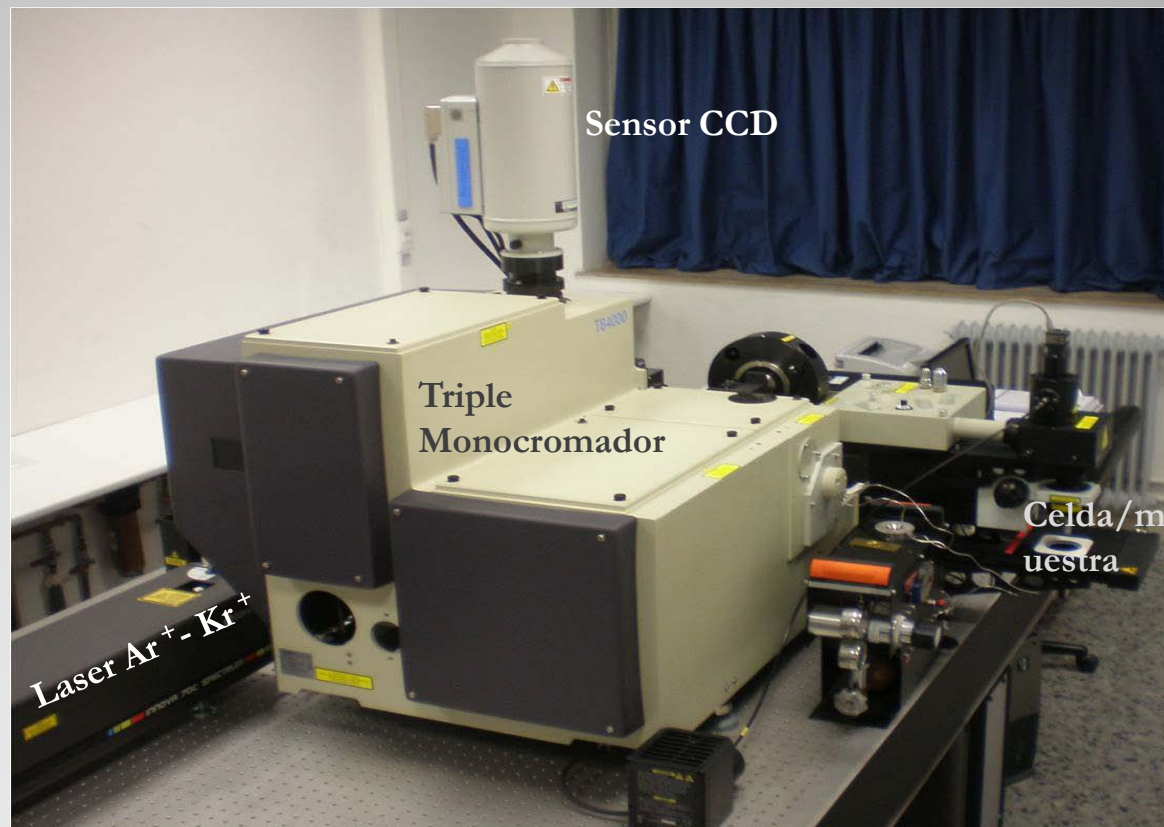
Técnicas Experimentales:

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

10

Caracterización Raman

Raman T64000 Jobi-Yvon

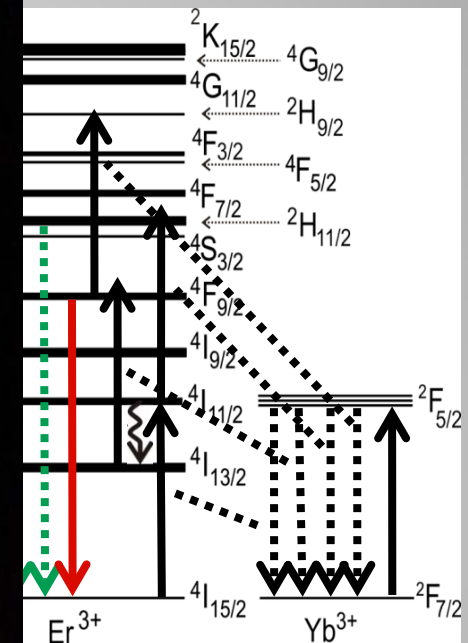
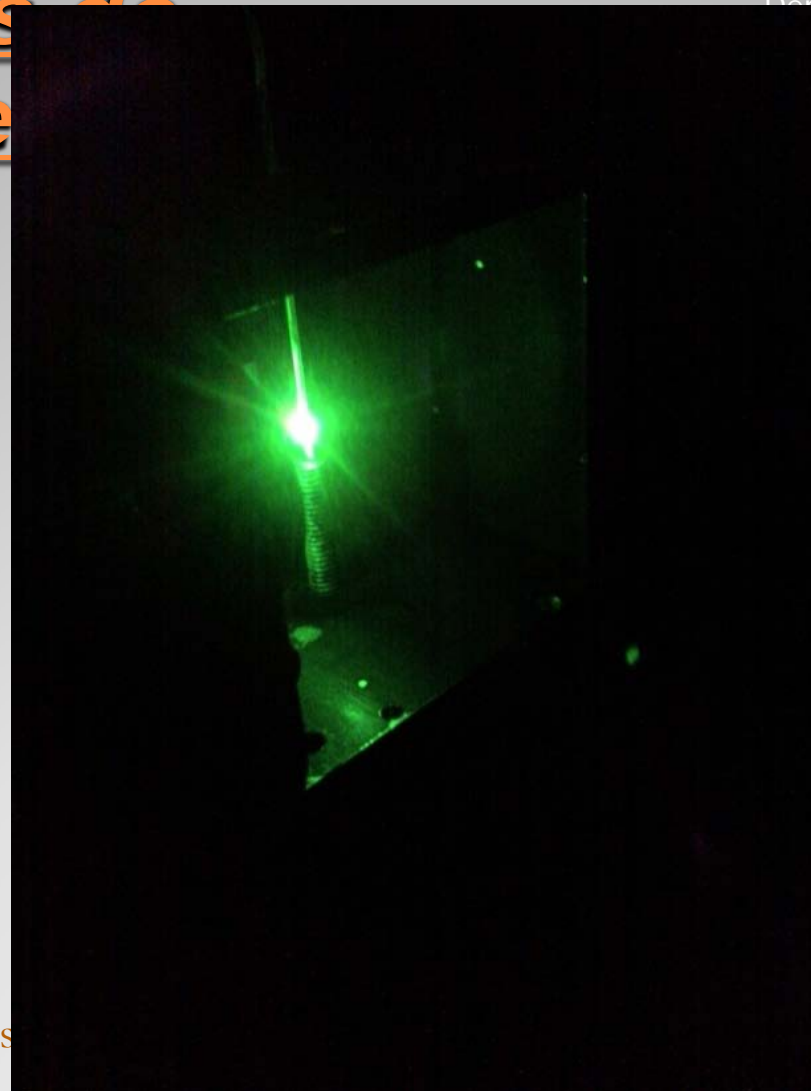
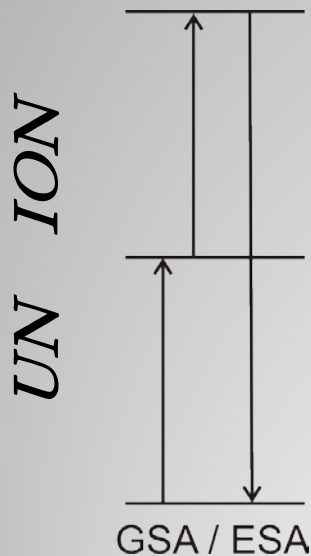


Procesos de Upconversion

Dependencia de la luminiscencia del 4F_4 : Er^{3+} , Yb^{3+} con la presión y temperatura

11

GSA / ESA



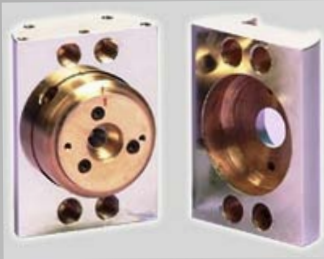
Proces

Altas Presiones y Bajas Temperaturas

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

12

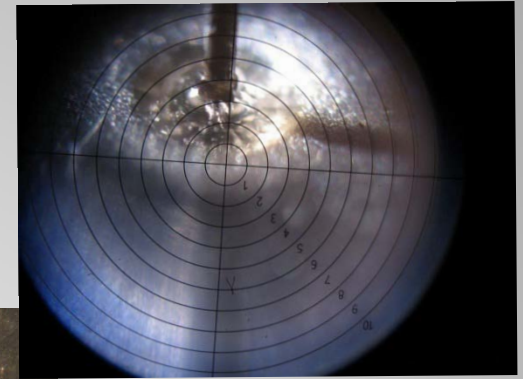
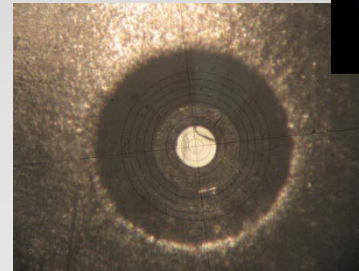
cryoDAC (EasyLab)



celda MALTA



Electro-erosión



Hueco en el Gasket

Cargando la celda



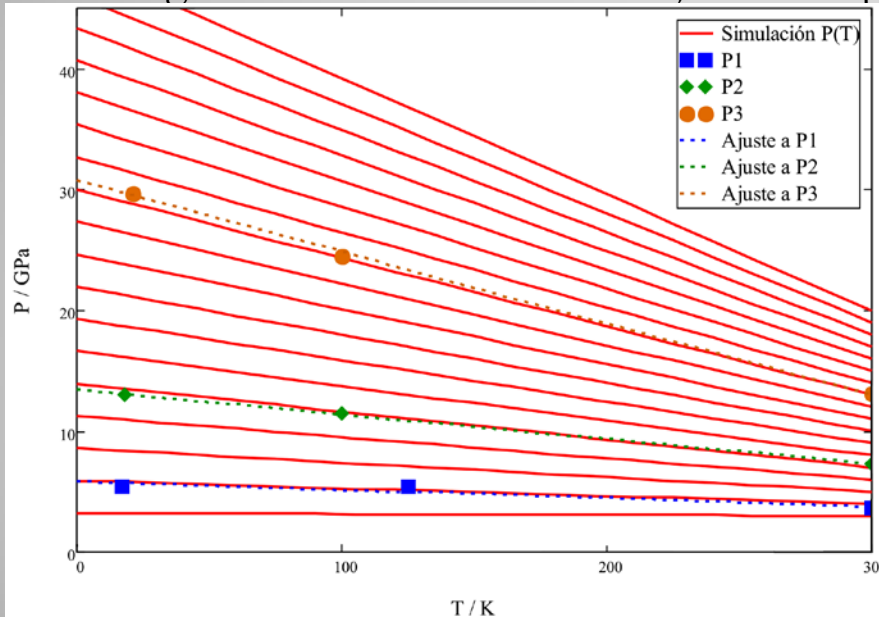
Comportamiento de la celda a baja temperatura cryoDAC

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

13



Micro-fotografías tomadas antes de bajar en temperatura (a excepción de la última)



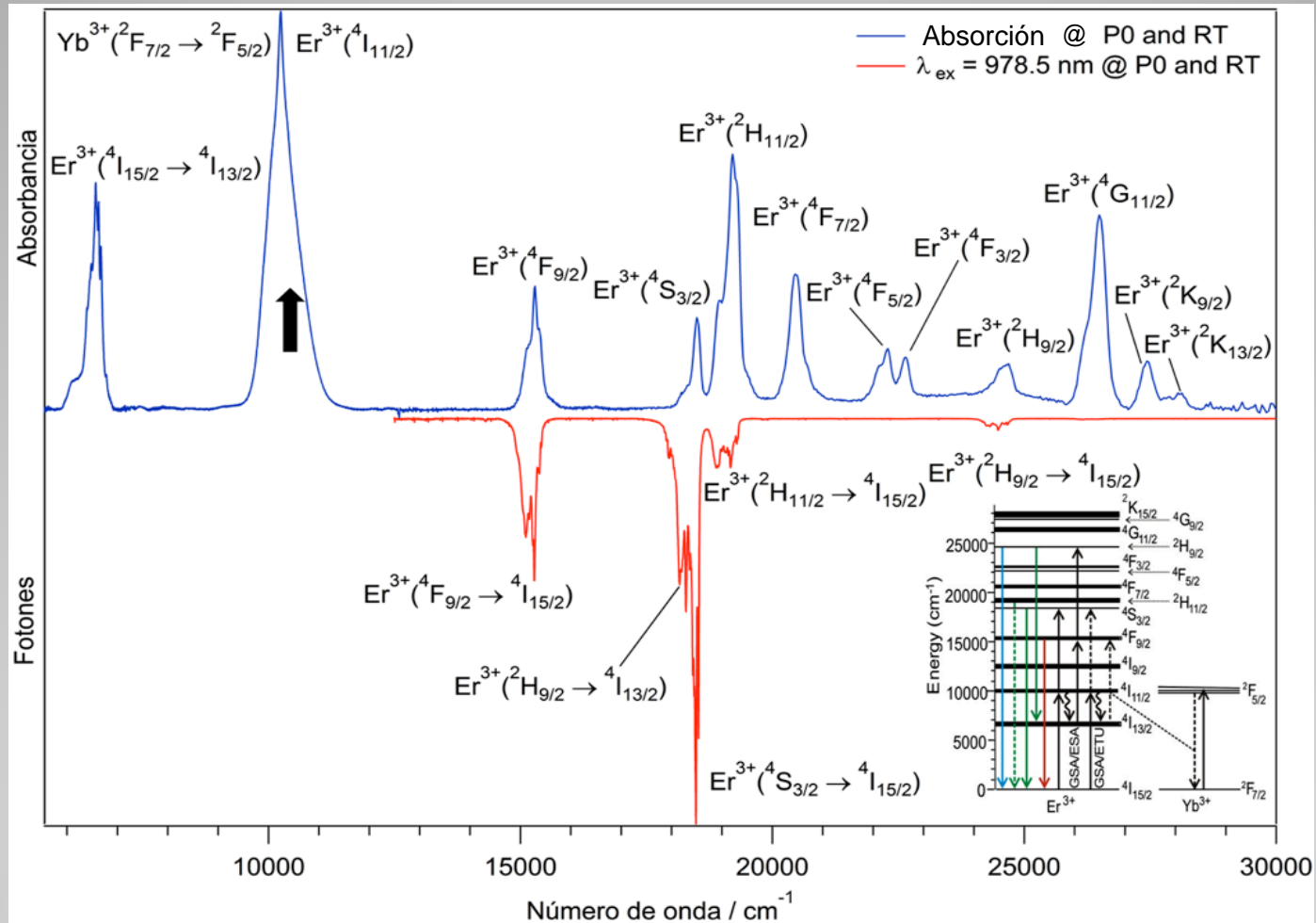
Comportamiento de la presión en el interior de la celda de baja temperatura cuando se reduce a 20 K la temperatura



Absorción y UC Emisión (PA y RT)

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

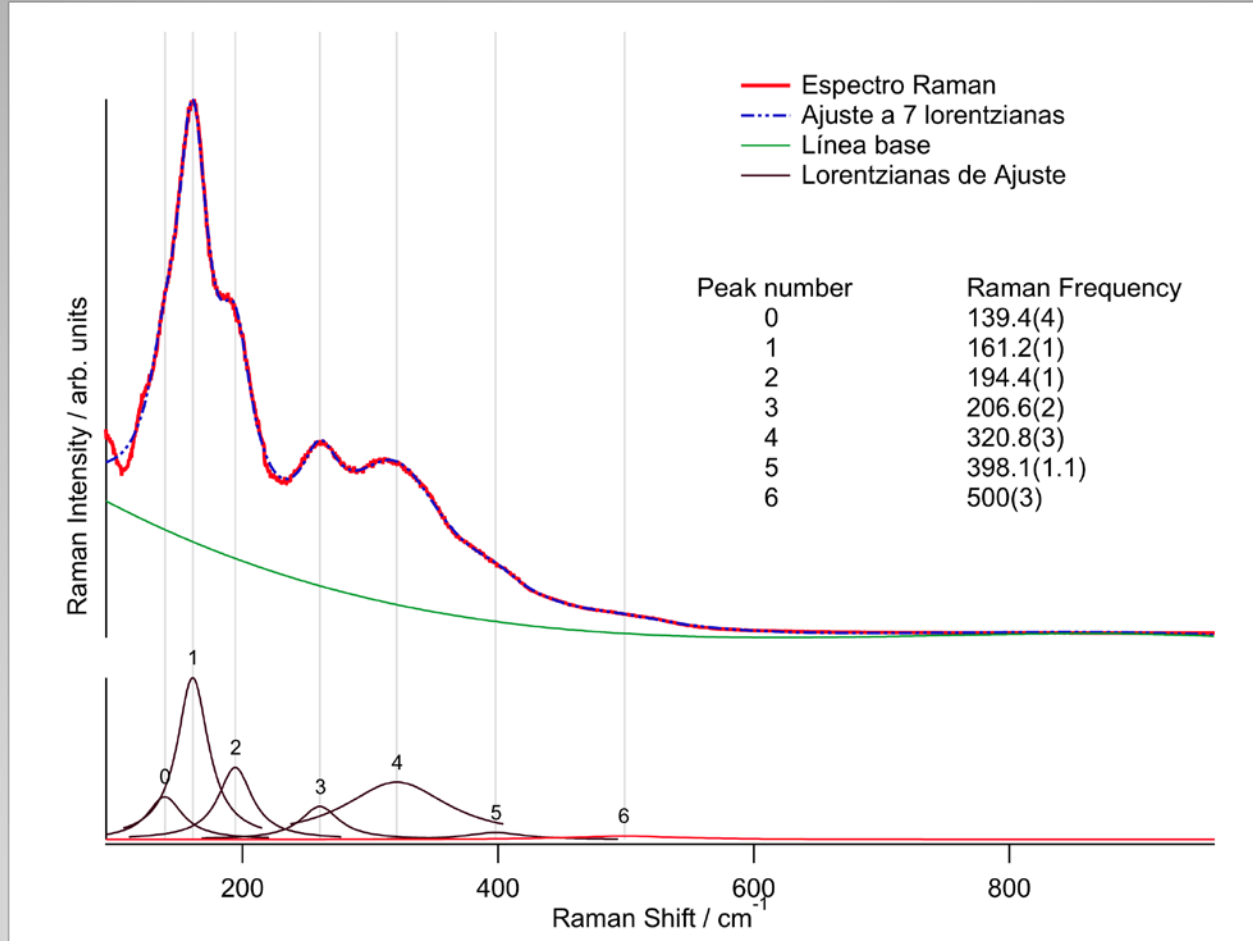
14



Raman (fonón de máxima energía)

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

15



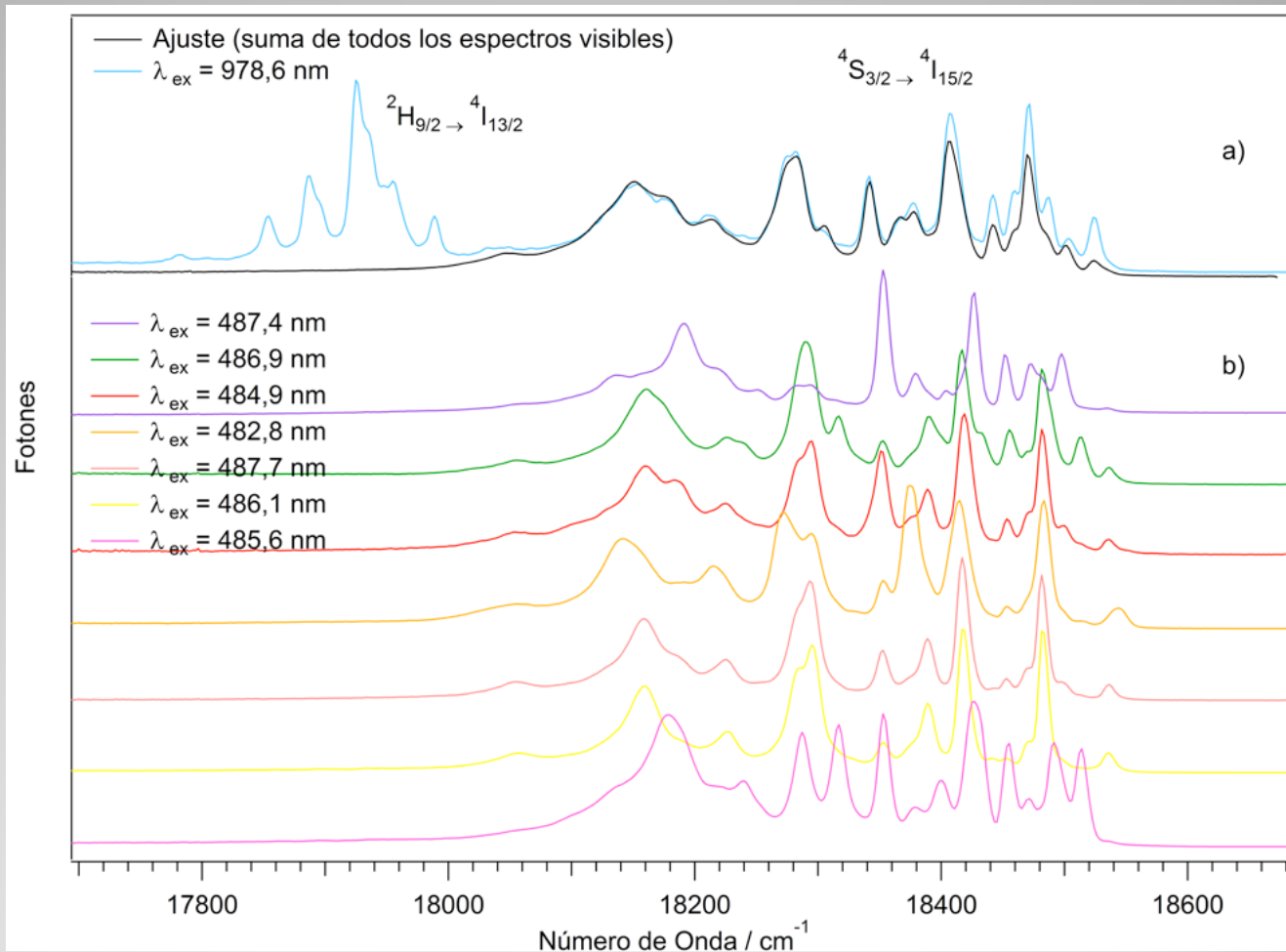
Dependencia de la emisión con λ_{ex}

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

16

$T = 20 \text{ K}$

$P = 0 \text{ GPa}$

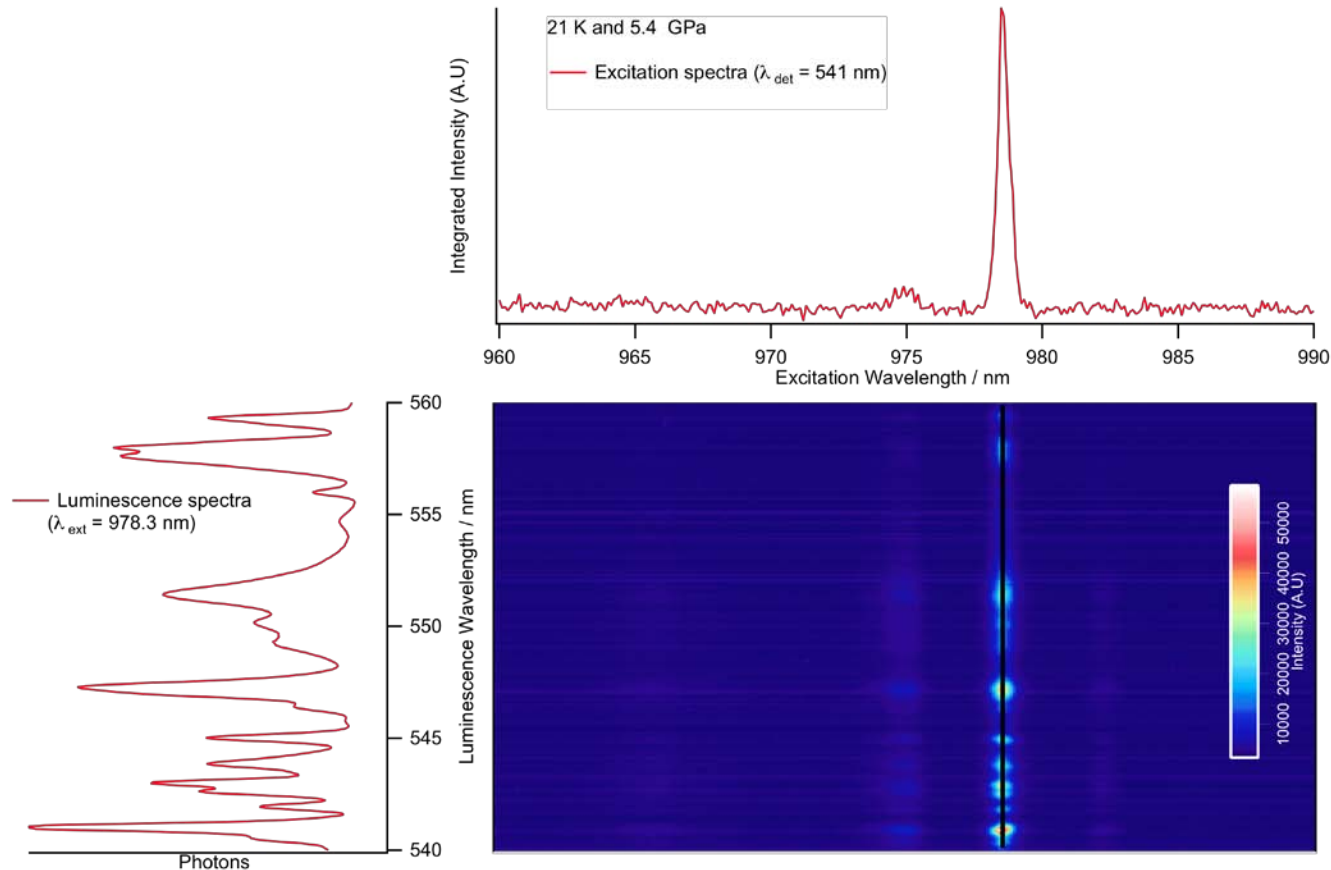


Dependencia de la emisión con λ_{ex}

Dependencia de la luminiscencia del
 $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y
la temperatura

17

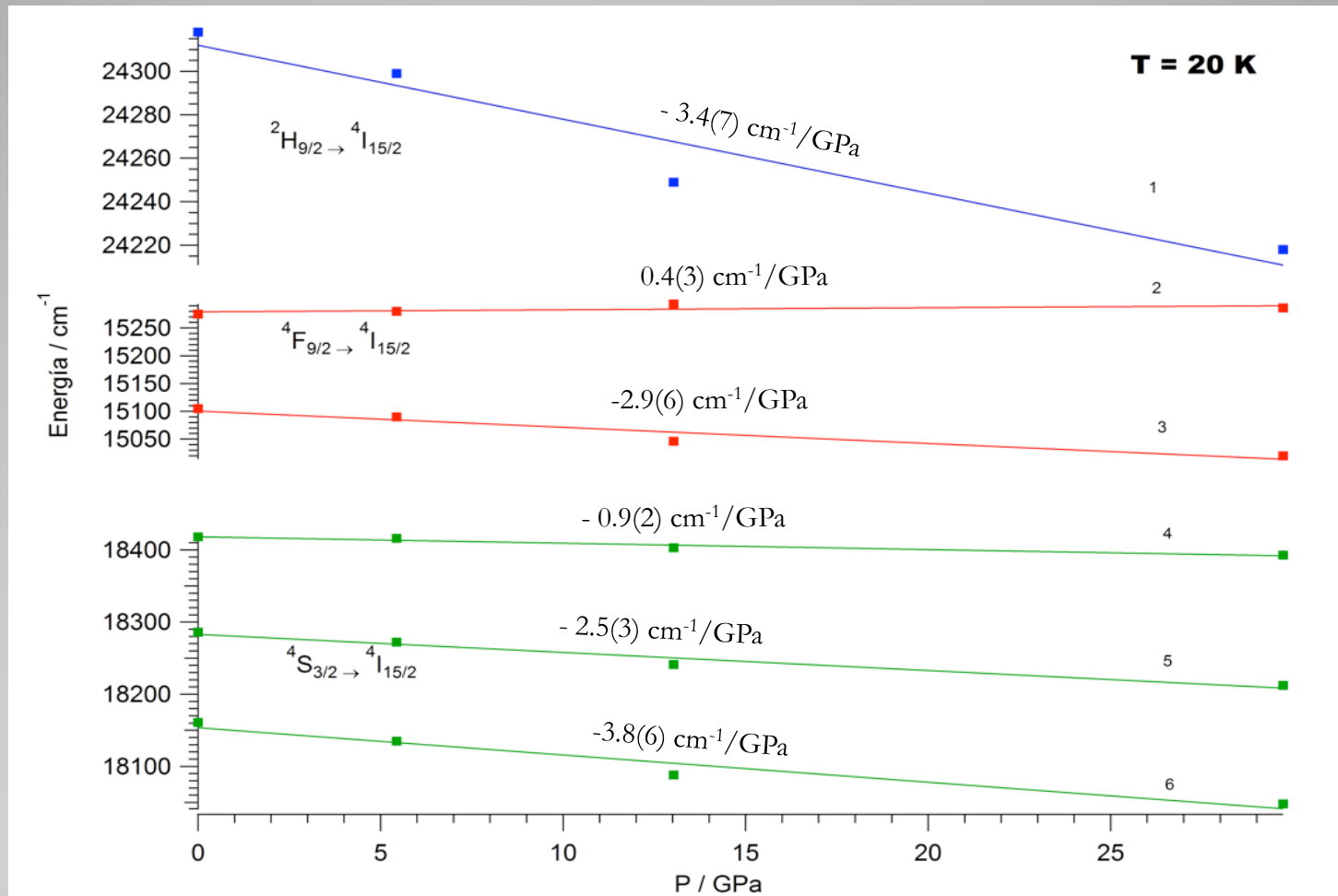
Excitación (3.4 GPa y 21 K)



Desplazamiento bandas de emisión en UC

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

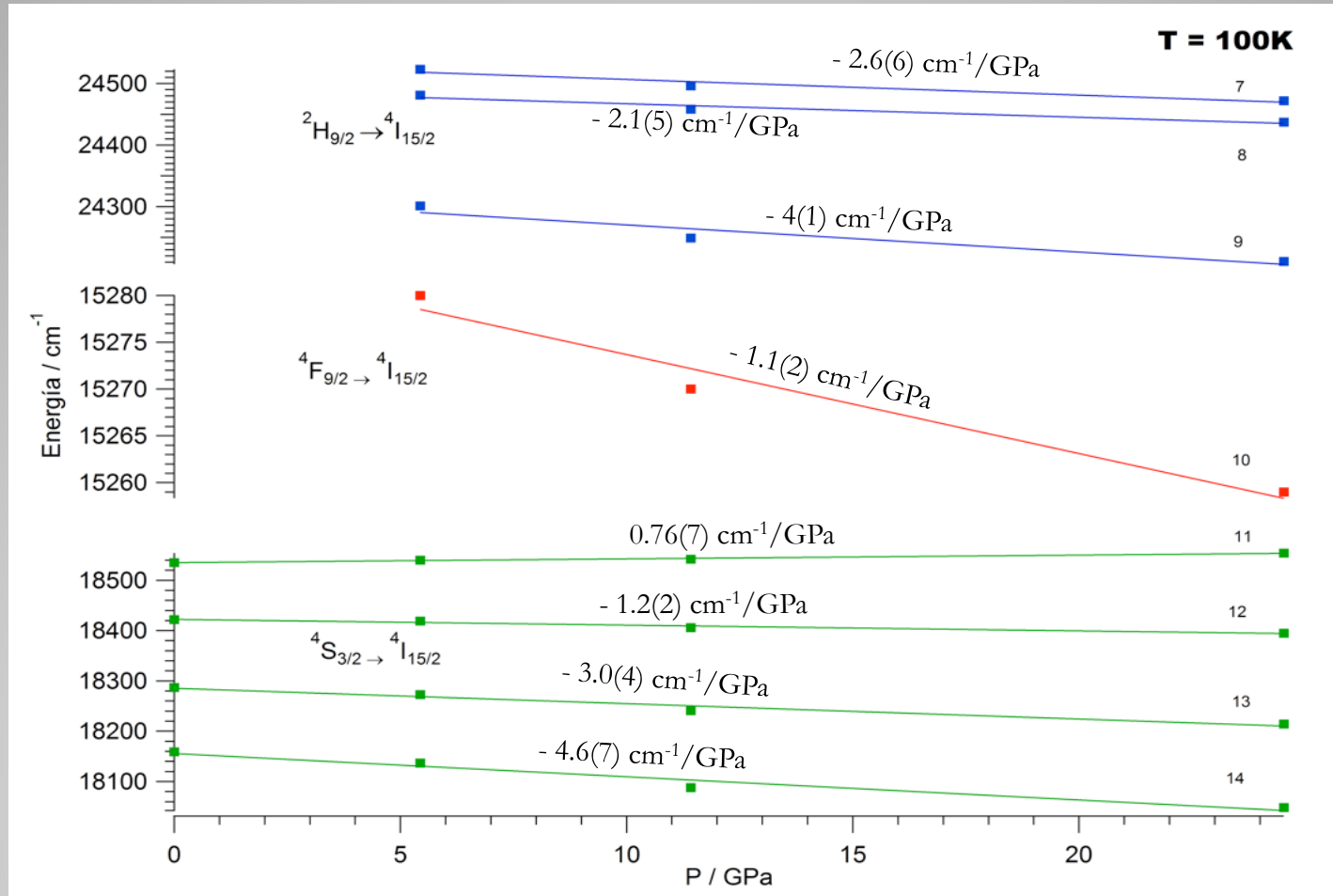
18



Desplazamiento bandas de emisión en UC

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

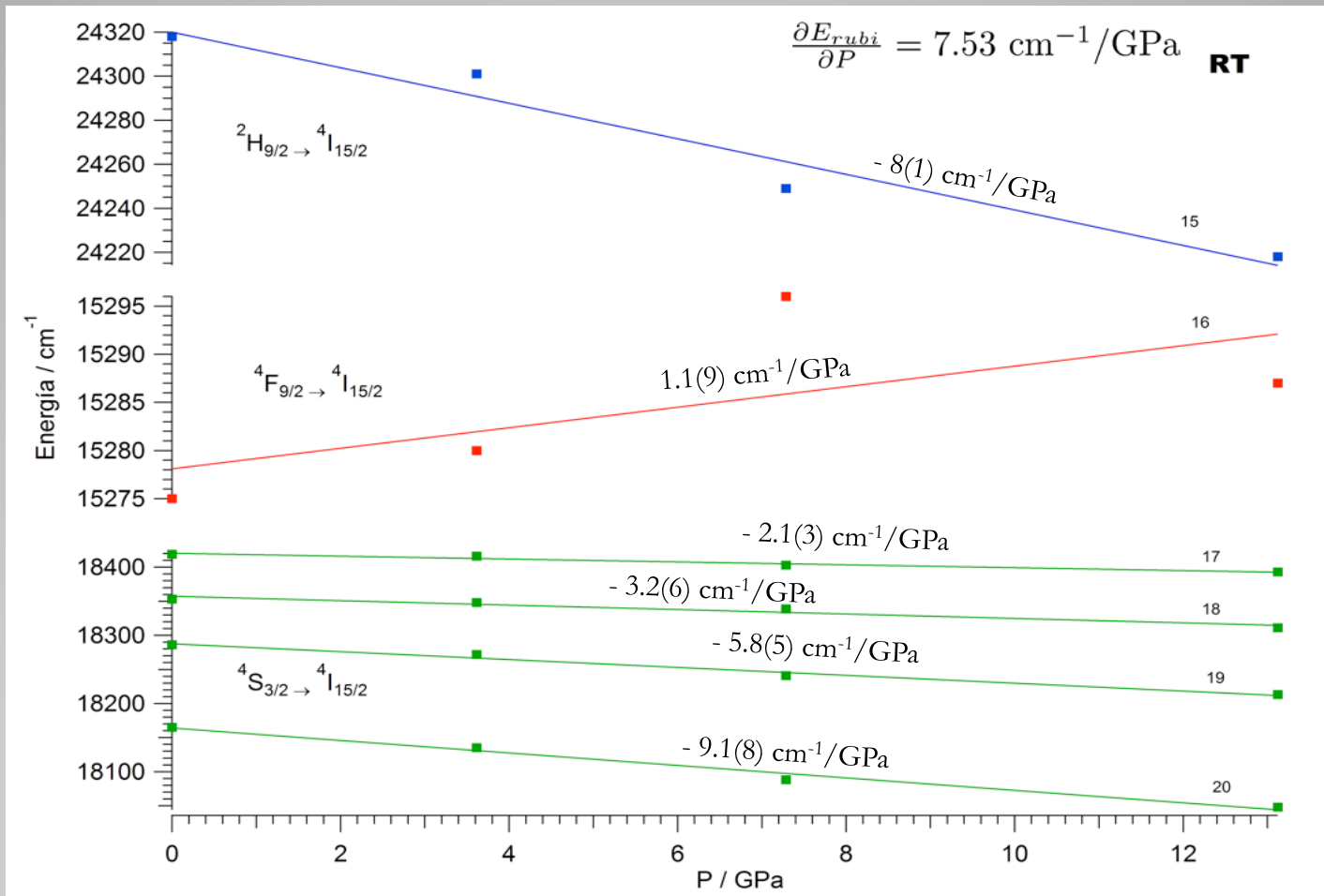
19



Desplazamiento bandas de emisión en UC

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

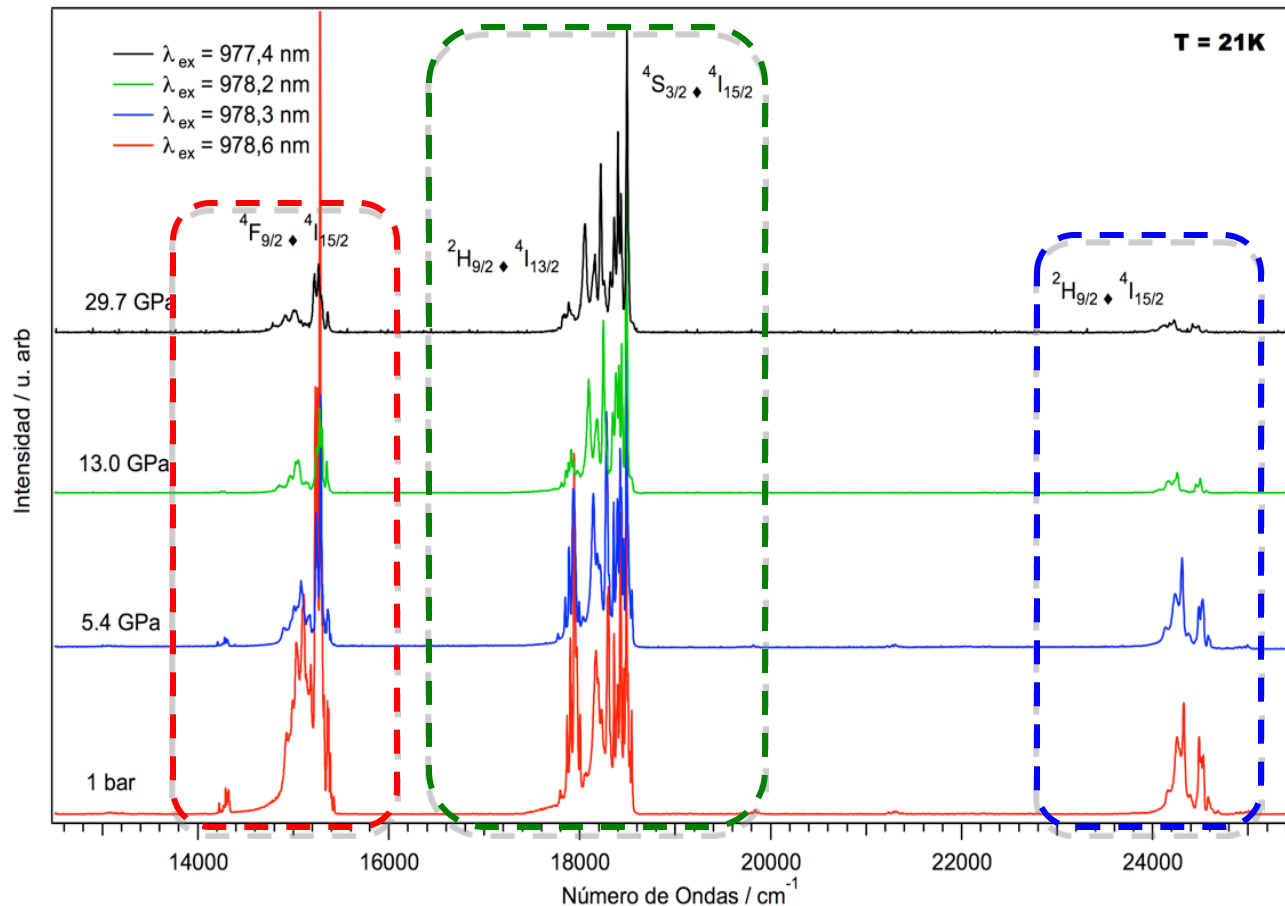
20



Intensidad de las bandas de UC en función de P

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

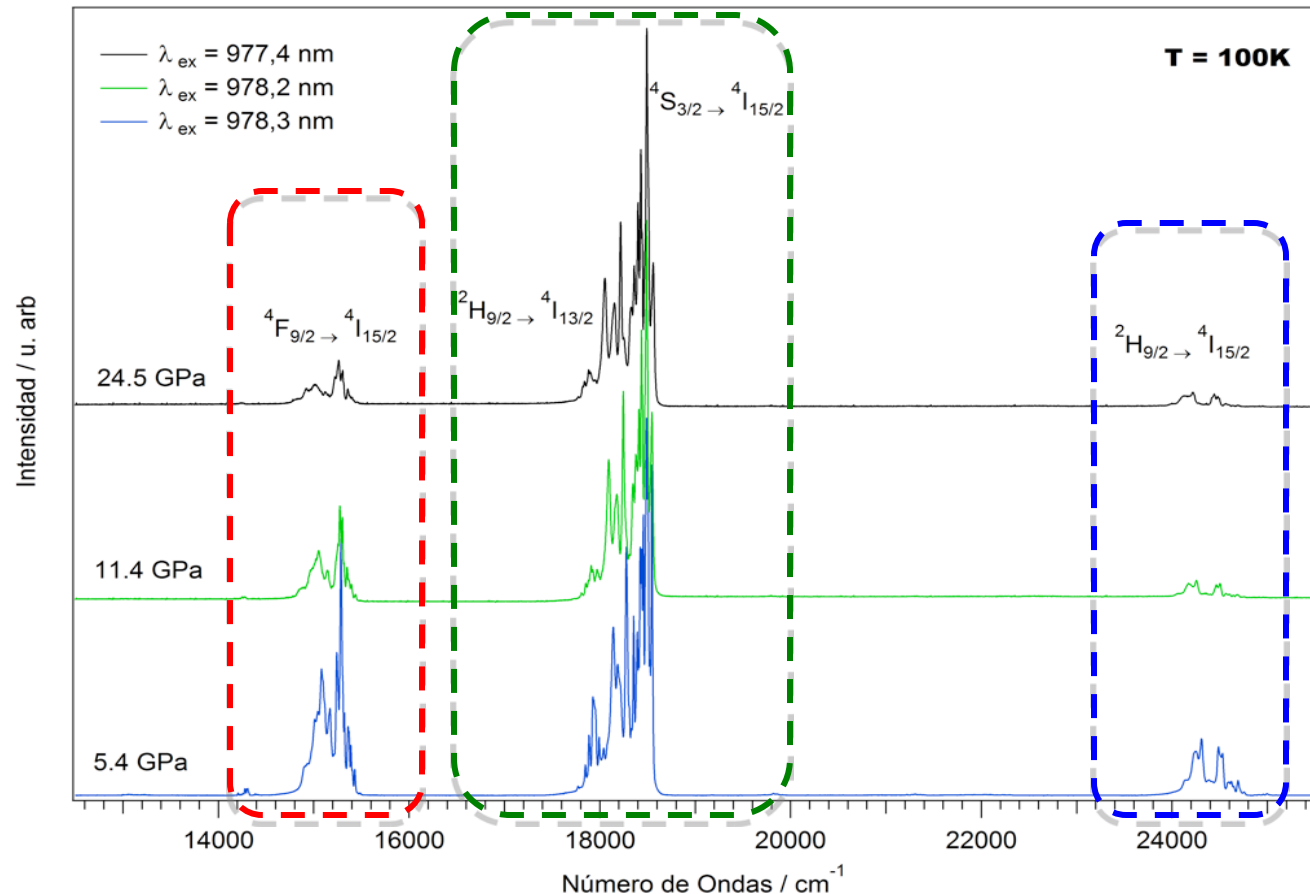
21



Intensidad de las bandas de UC en función de P

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

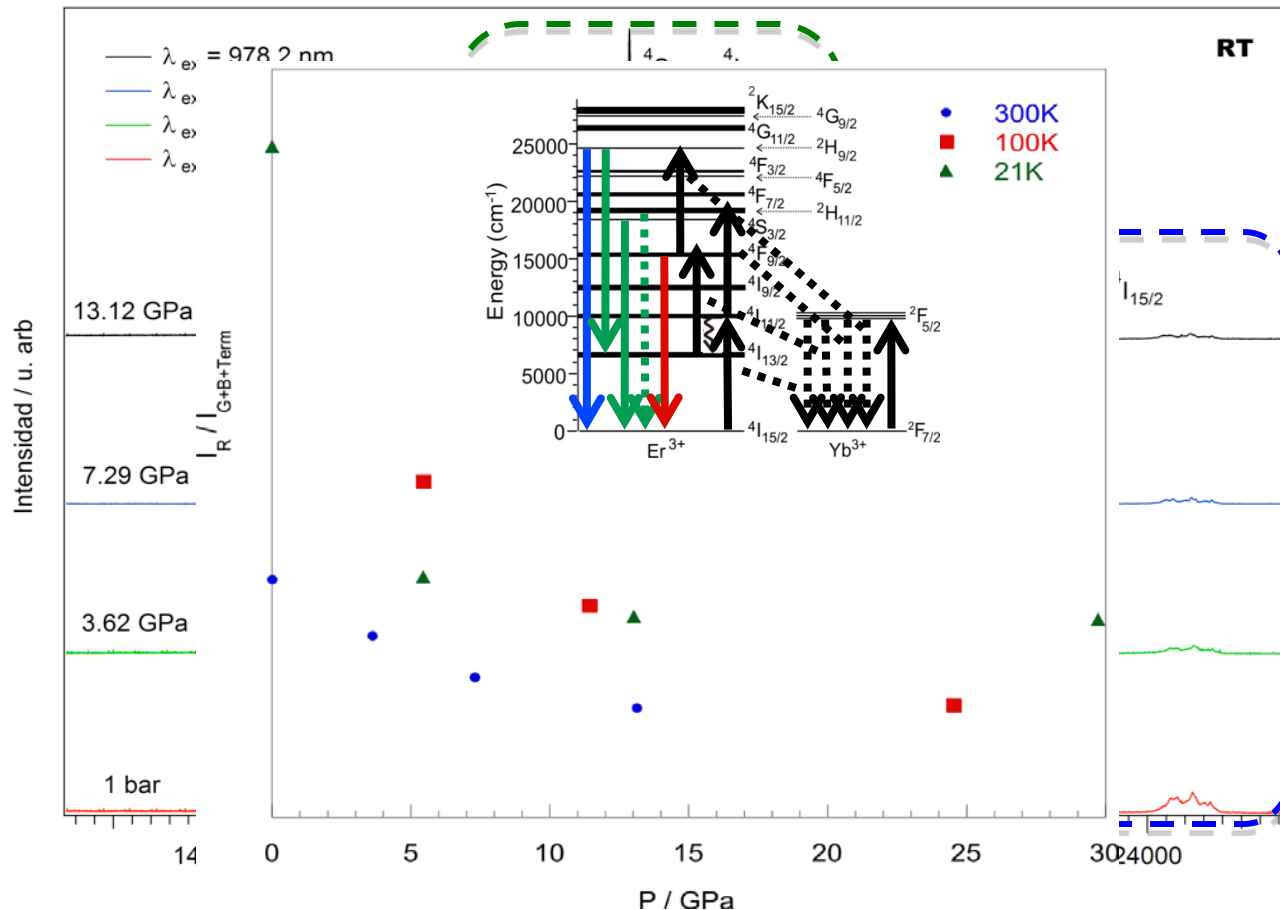
22



Intensidad de las bandas de UC en función de P

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

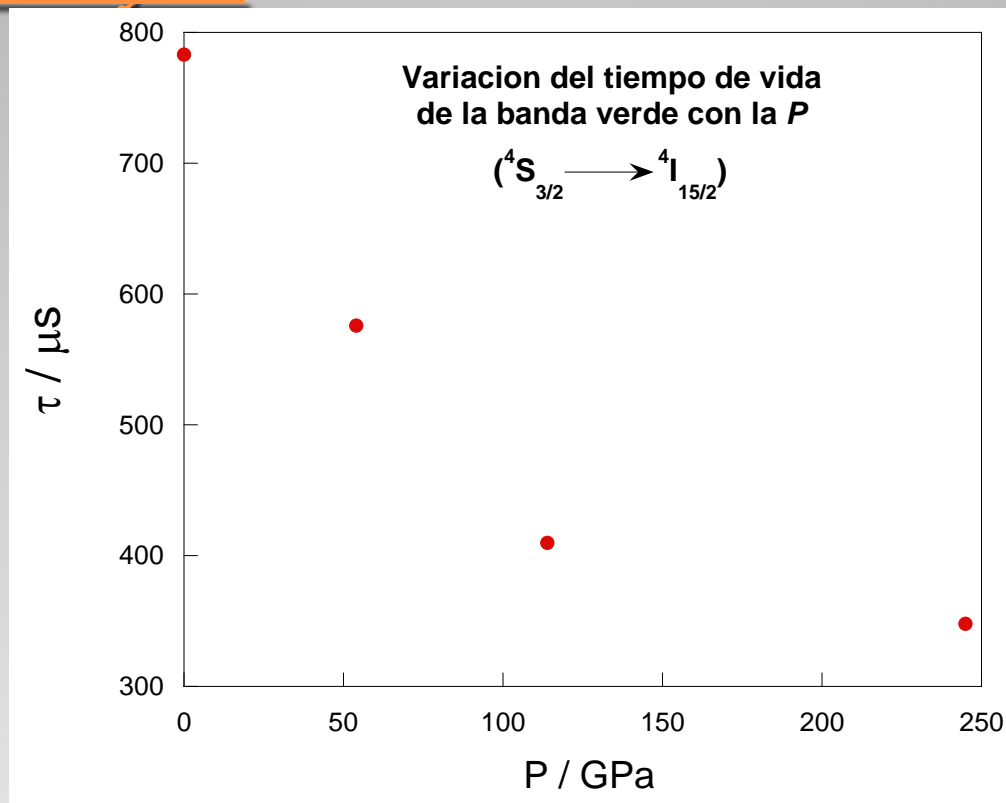
23



Variación de los tiempos de vida con P y T

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

24

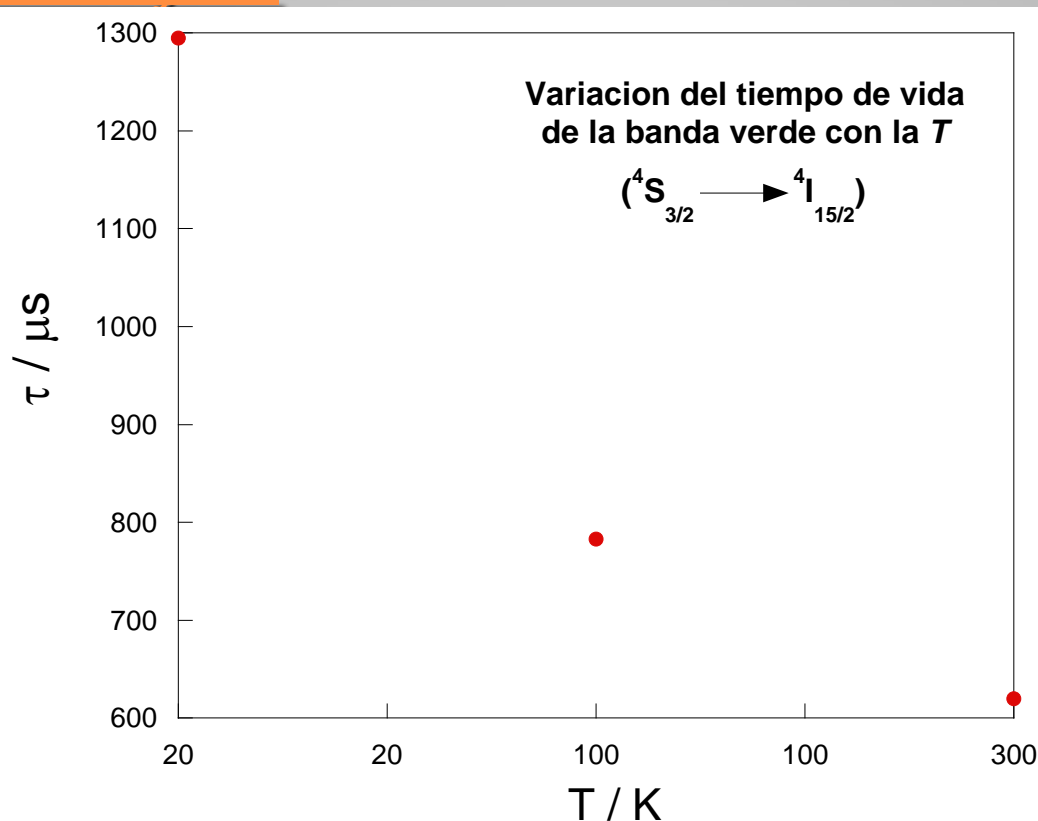


Temperatura 100 K $\lambda_{ex} = 978.6 \text{ nm}$

Variación de los tiempos de vida con P y T

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

25



Presión Atmosférica $\lambda_{ex} = 978.6 \text{ nm}$

Conclusiones:

- ✓ La celda presenta un aumento de P al disminuir T
- ✓ Presencia de diferentes entornos cristalográficos alrededor de los iones luminiscentes
- ✓ El fenómeno de UC no es sensible a los multi-sitios
- ✓ El comportamiento general del baricentro de las bandas de emisión en UC con P es un “*redshift*”.
- ✓ Desdoblamiento de los niveles Stark aumenta con P
- ✓ Distancia entre los multipletes $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$ se reduce al aumentar P

Conclusiones:

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

27

- ✓ Tanto el aumento de T como de P se traduce en la disminución de la intensidad de la banda roja frente a la verde
- ✓ Los tiempos de vida disminuyen con el aumento de P
- ✓ Este material es una buena alternativa al rubí como sensor de T y P

¡Muchas gracias por su atención!



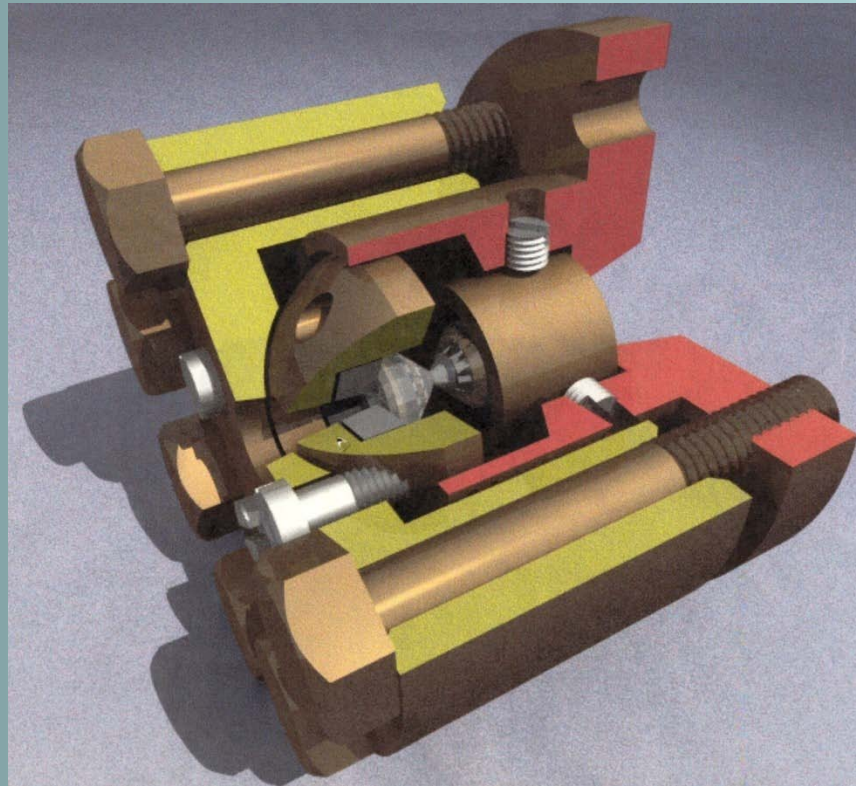
Materia a Alta Presión – CONSOLIDER INGENIO 2010
Miraflores – Enero 2011

Universidad de Cantabria – Grupo APYE

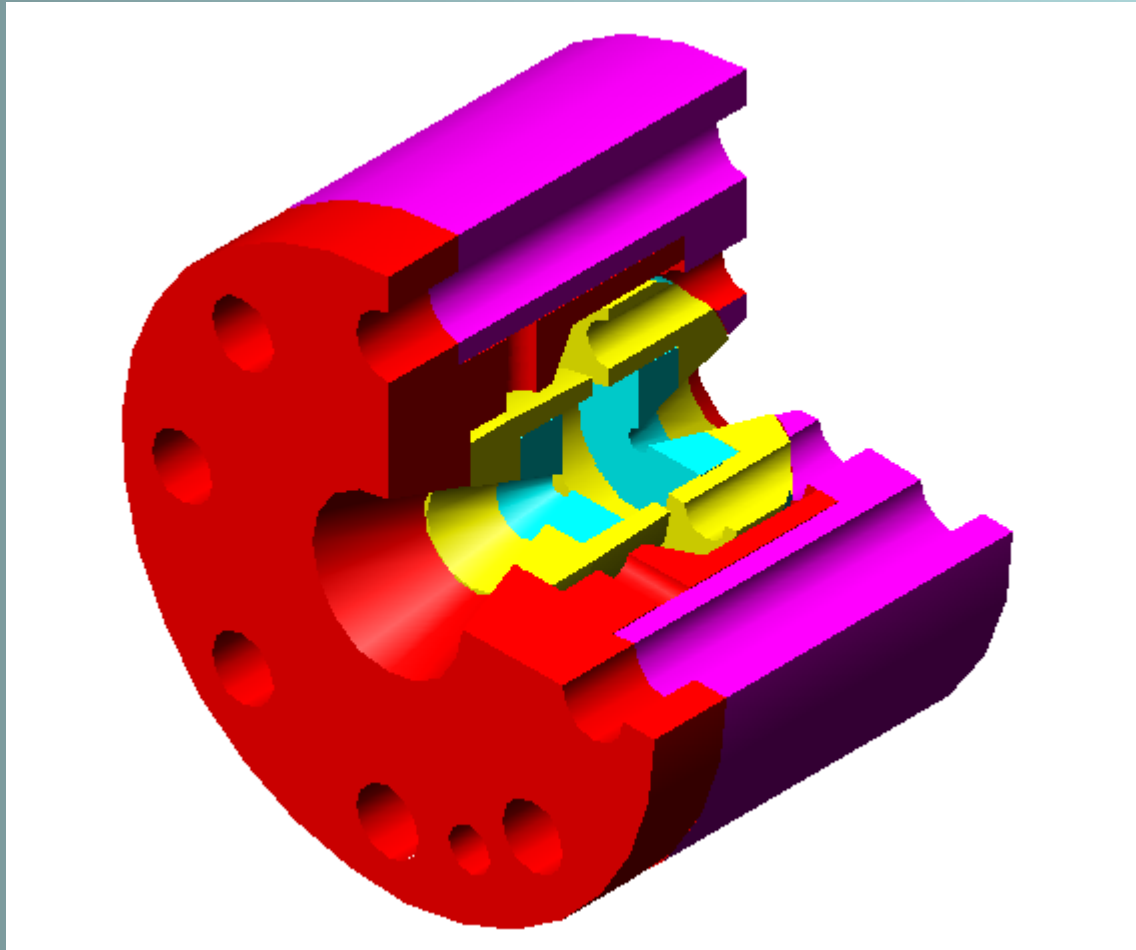


DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS

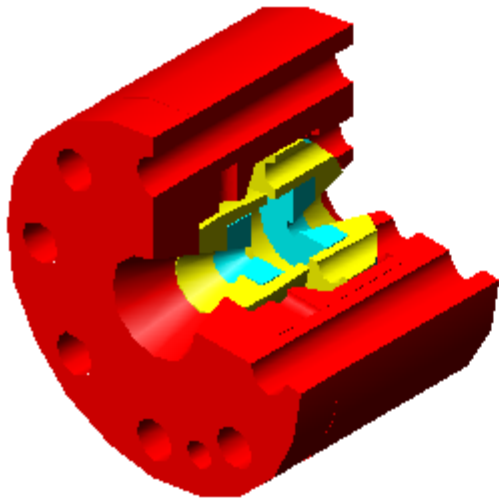
DAC Miniatura
 $P < 35 \text{ GPa}$, $T > 2 \text{ K}$



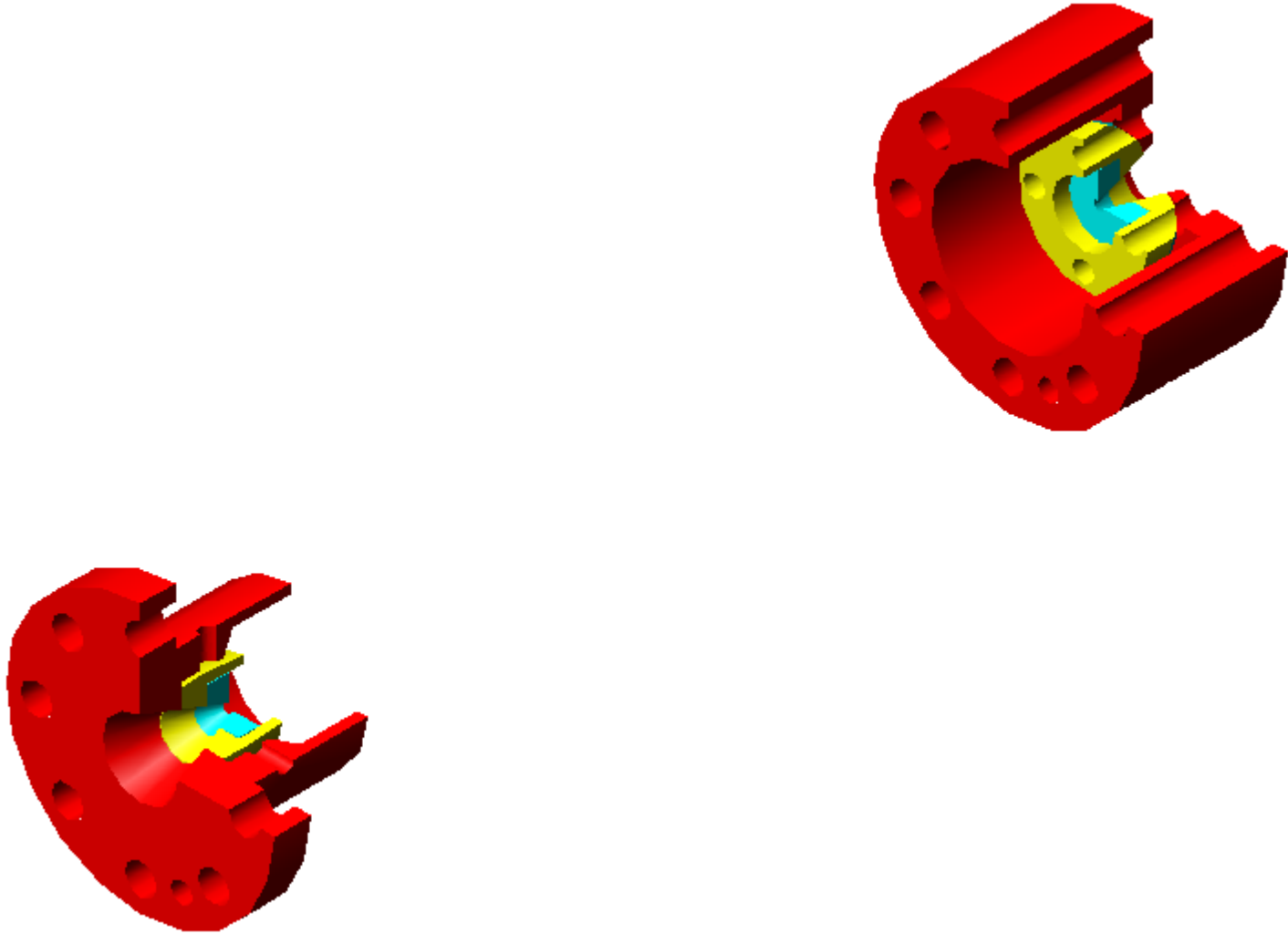
DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



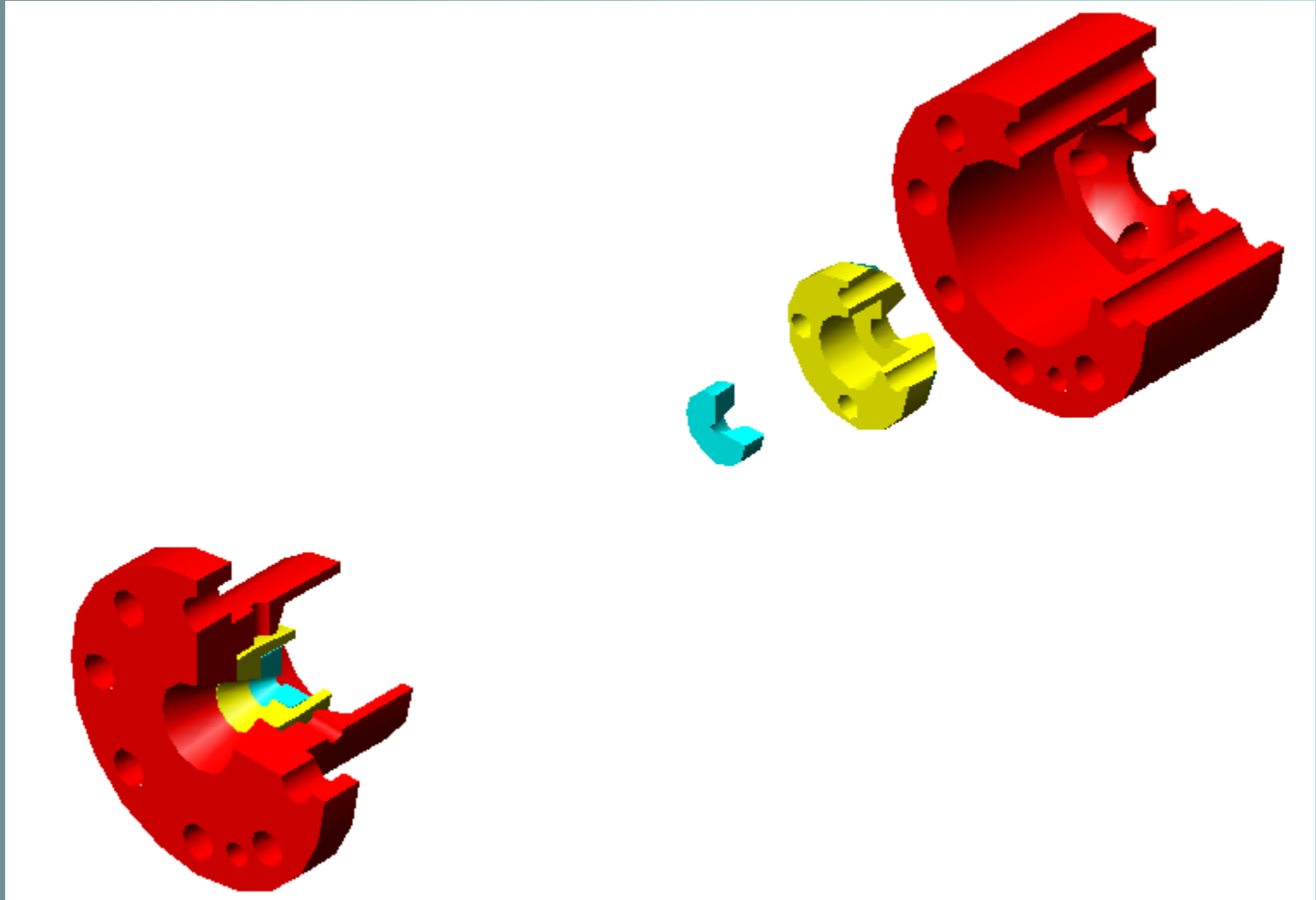
DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



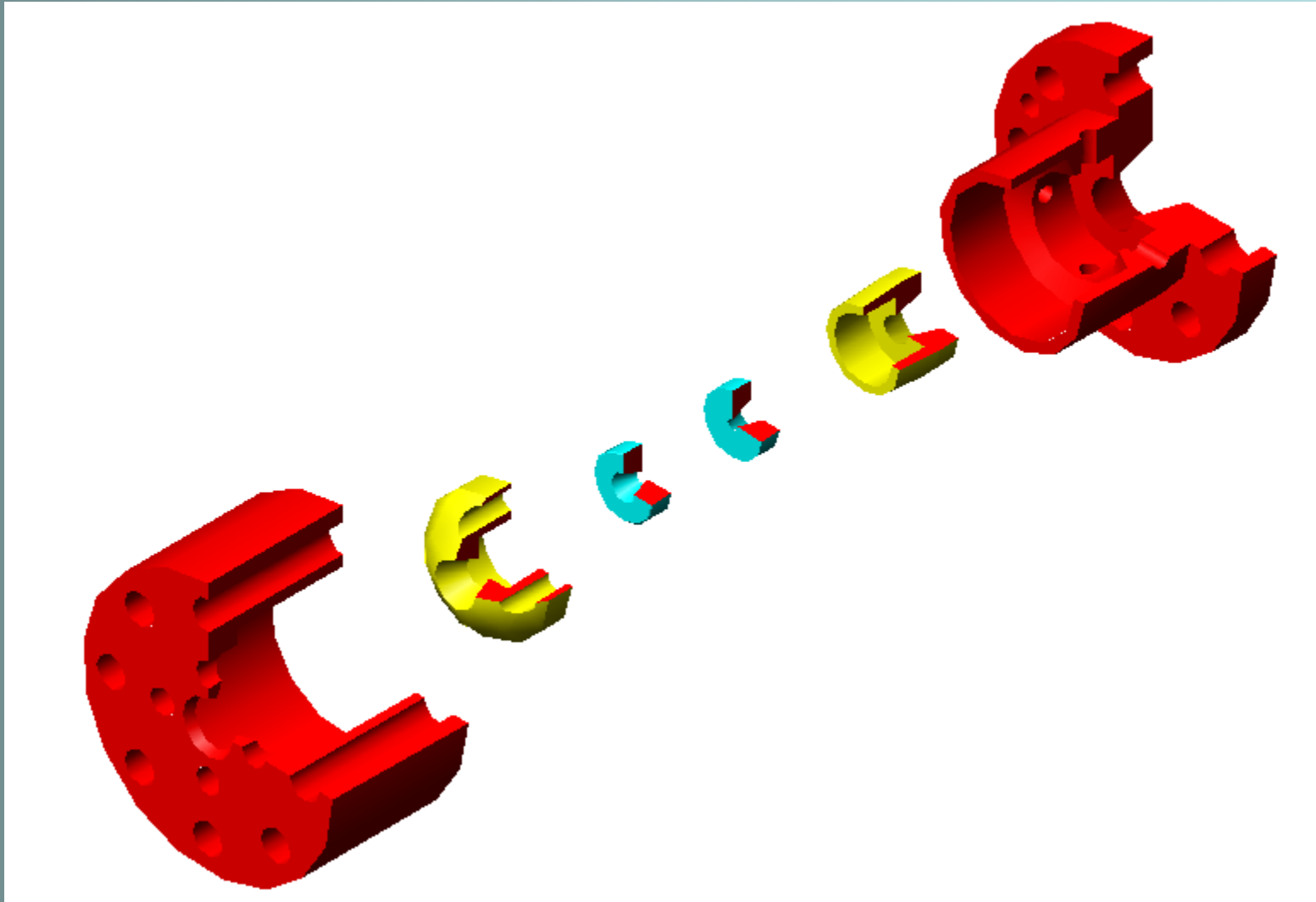
DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



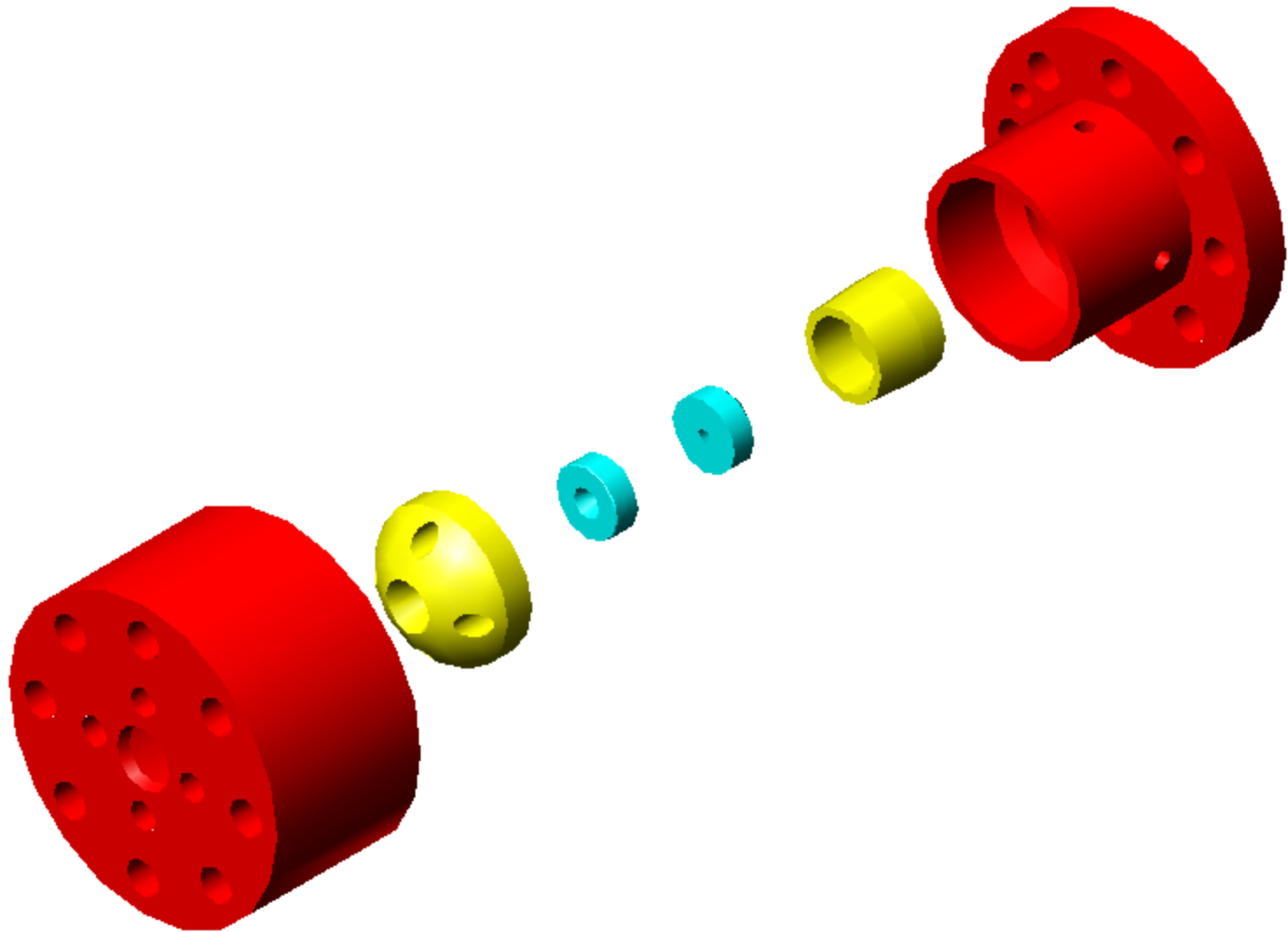
DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



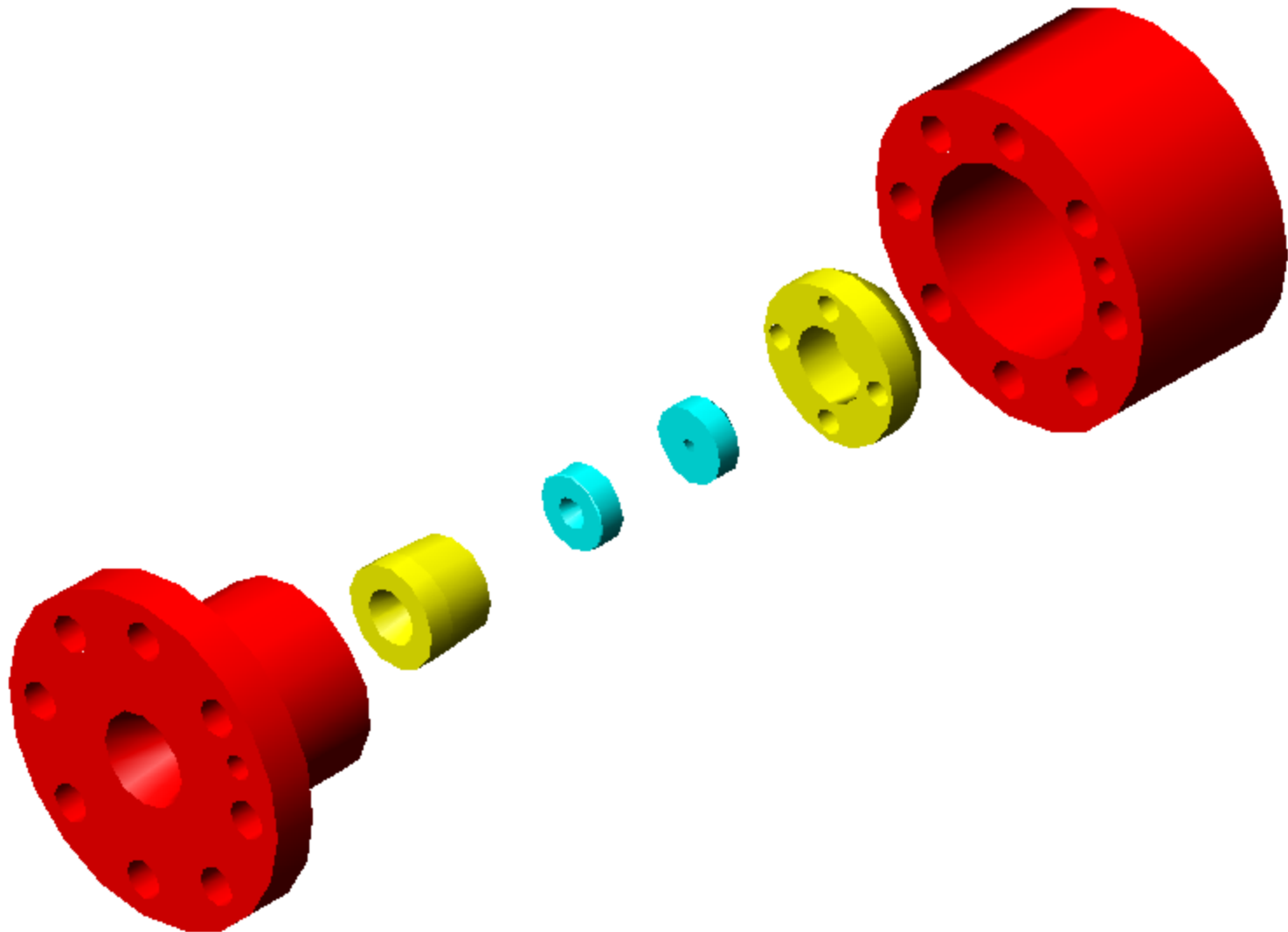
DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



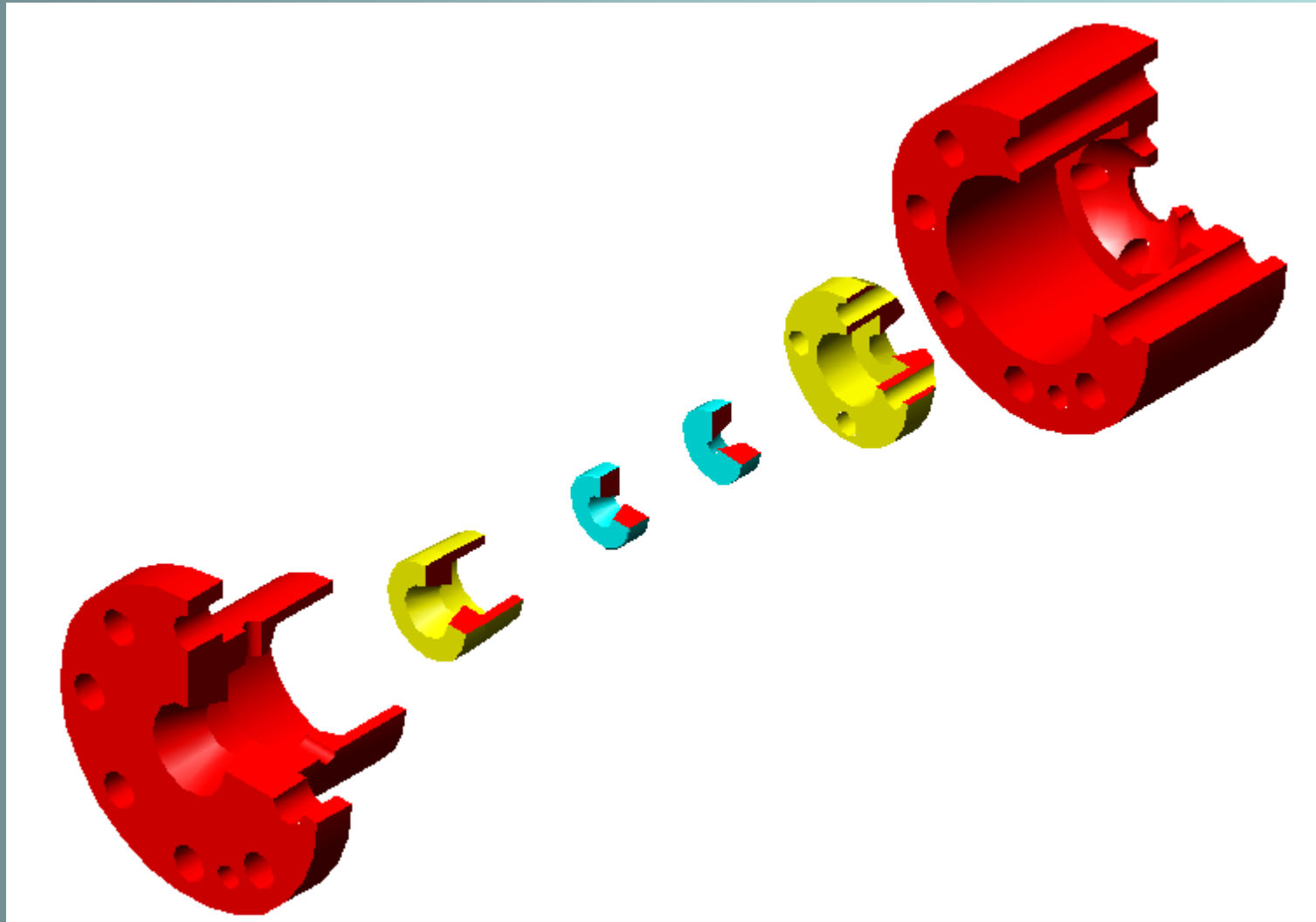
DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



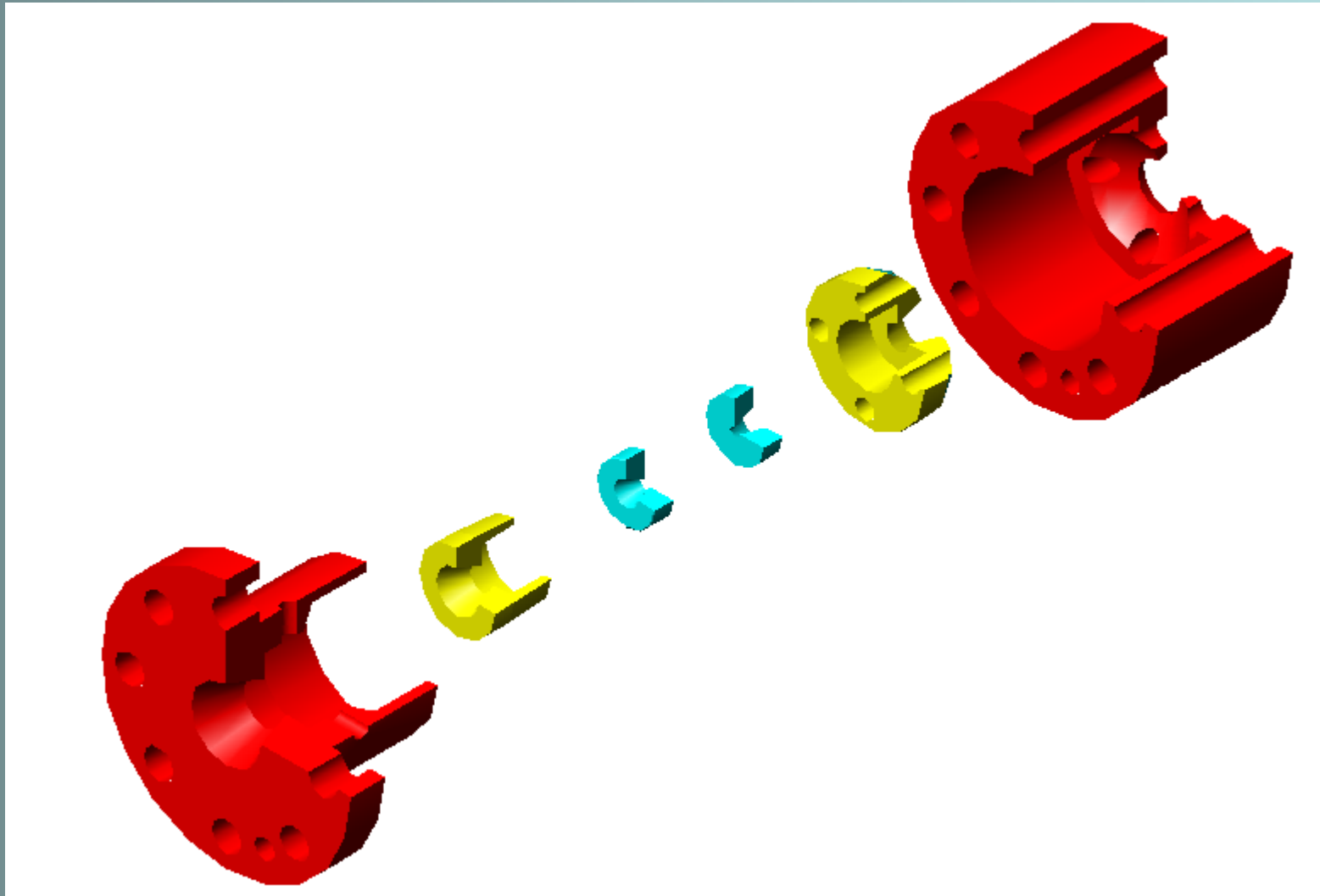
DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



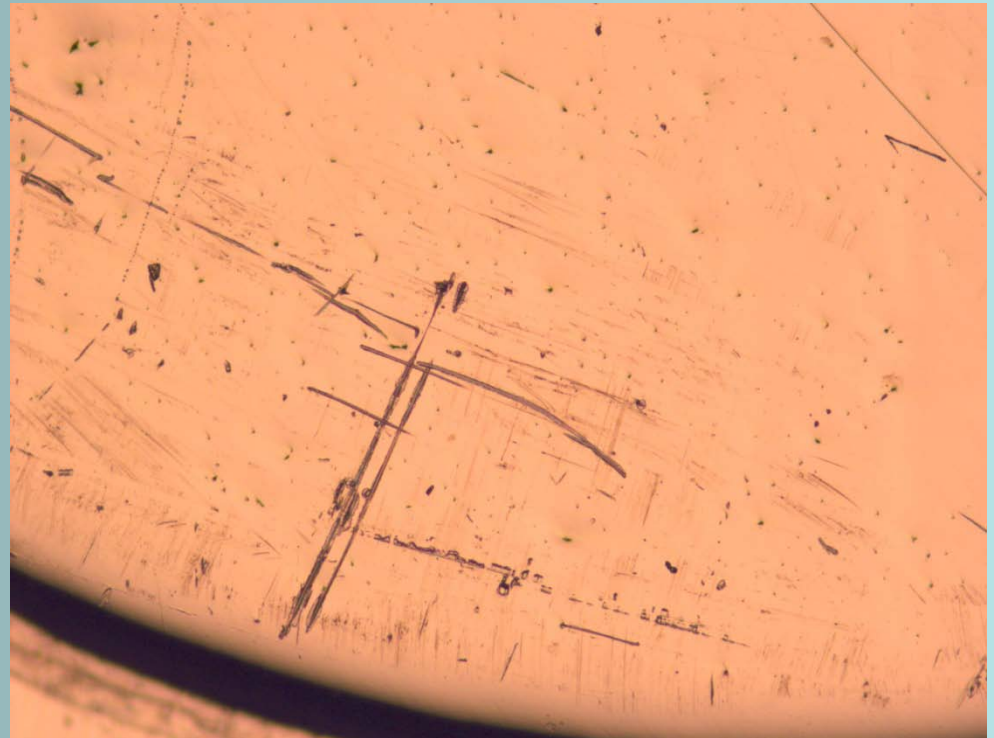
DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



DAC y SAC PARA MEDIDAS ÓPTICAS



Desarrollo de materiales ópticamente activos como sensores de temperatura



1. Introducción
2. Matrices de vidrios y vitrocerámicas analizadas
3. Medidas experimentales en Microesferas (“Whispering Gallery Modes”)
4. Perspectivas en desarrollo

Introducción



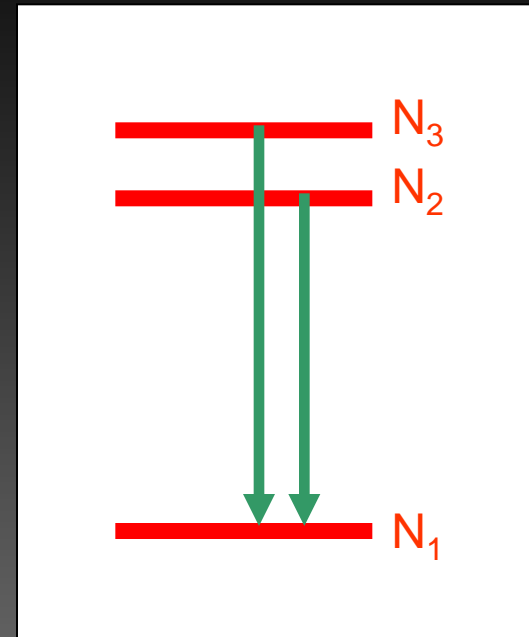
Objetivo: Materiales ópticamente activos como sensores de temperatura

Nos hemos centrado en:

- RT a 700-1000 K
- Materiales dopados con iones de tierras raras
- Diferentes magnitudes físicas a medir (tiempos de vida, intensidades relativas, ...).

Niveles Termalizados

- Separación $> 200 \text{ cm}^{-1}$
- Se analiza la relación entre las intensidades de dichos niveles



$$R = \frac{I_{31}}{I_{21}} = \frac{\omega_{31}^R g_3 h\nu_3}{\omega_{21}^R g_2 h\nu_2} \exp\left(\frac{-E_{32}}{KT}\right) = C \exp\left(\frac{-E_{32}}{KT}\right)$$

$$S = \frac{dR}{dT} = R \left(-\frac{\Delta E_{32}}{kT^2} \right)$$

Matrices Vítreas y Vitrocerámicas



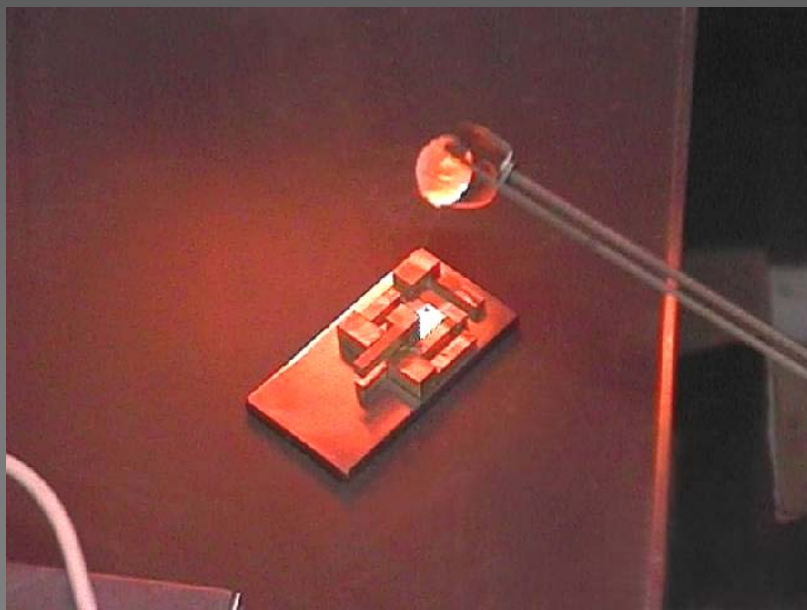
- Vidrios de fluoroindatos y Teluritos

- Fluoroindatos: InF_3 -20 ZnF_2 -20 SrF_2 -20 BaF_2
- Teluritos: TeO_2 - PbF_2 - CdF_2

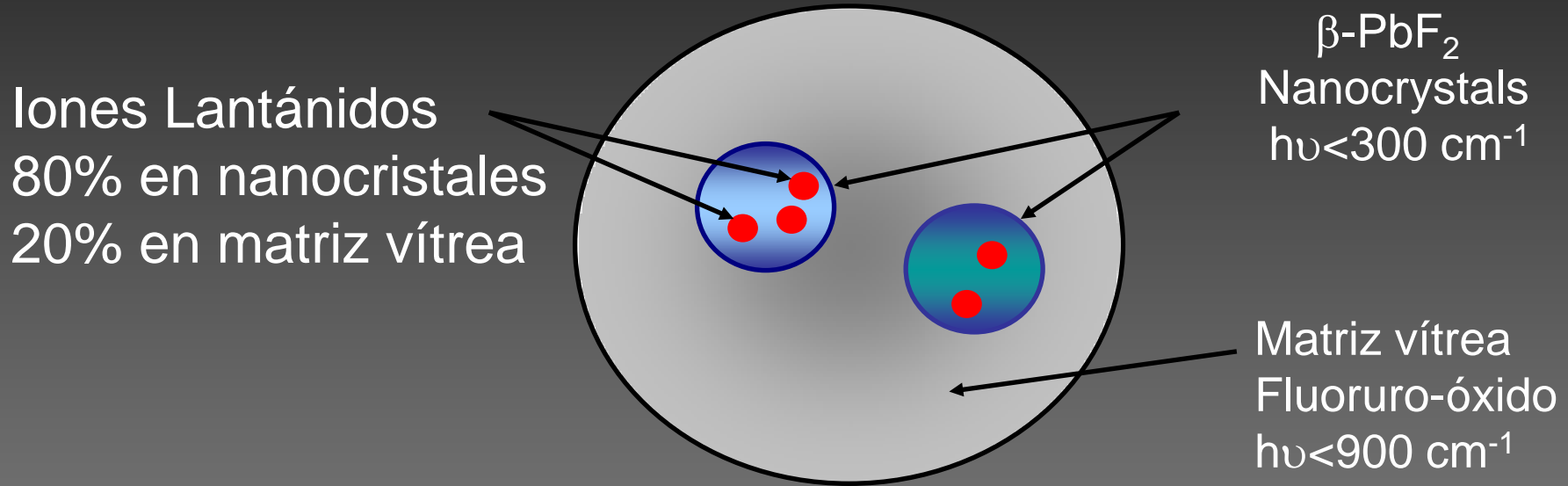
- Vitrocerámicos:

- Oxifluoruros TGC2: SiO_2 - Al_2O_3 - PbF_2 - CdF_2 - FY_3 ó LaF_3
- SBN: SrO - BaO - Nb_2O_5 - B_2O_5
- NaF: SiO_2 - Al_2O_3 - NaF - Na_3 - YF_3

- Dopadas con: Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+}

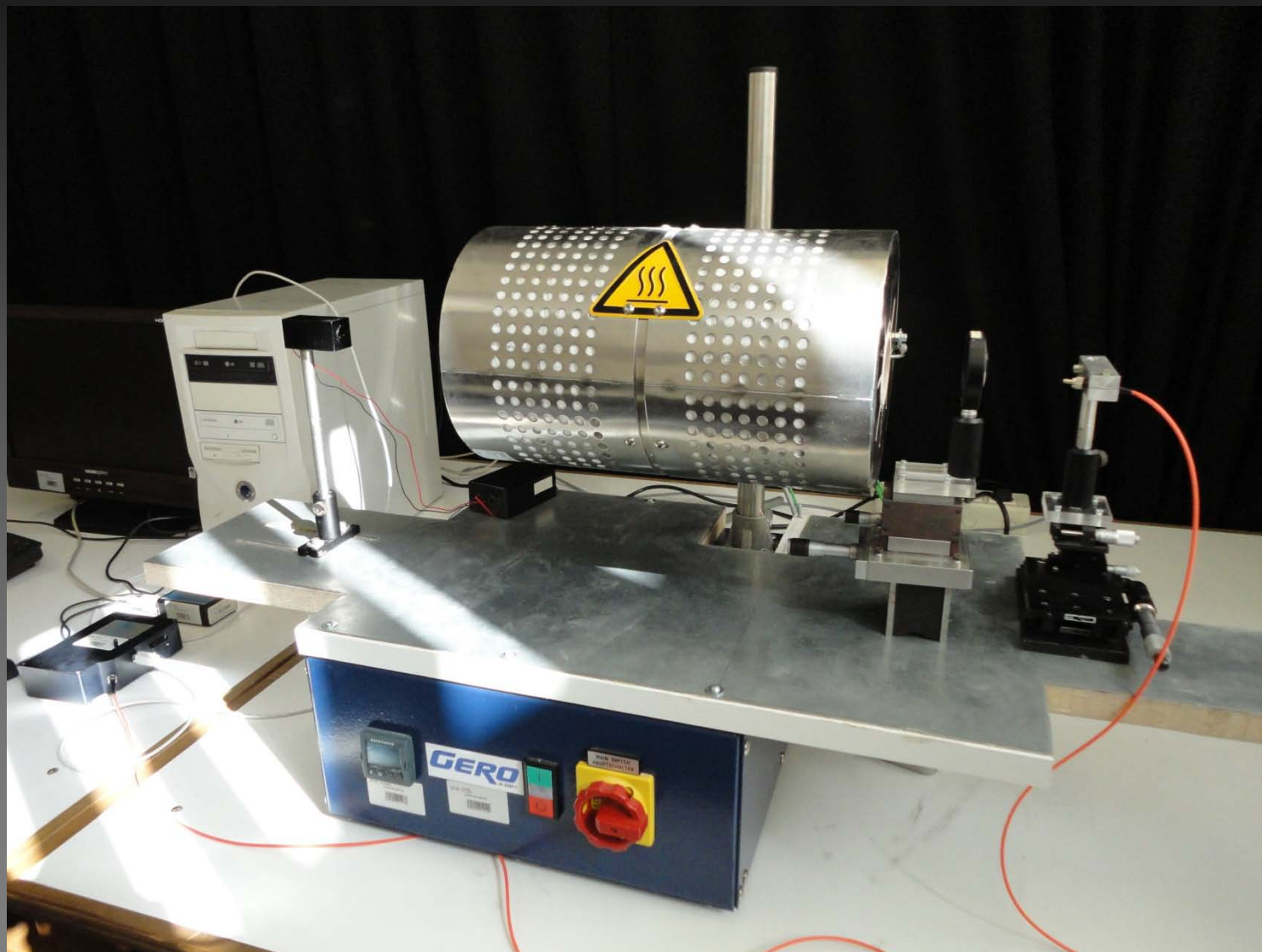


Oxifluoruros: nanocristales de $\beta\text{-PbF}_2$ de 20-30 nm

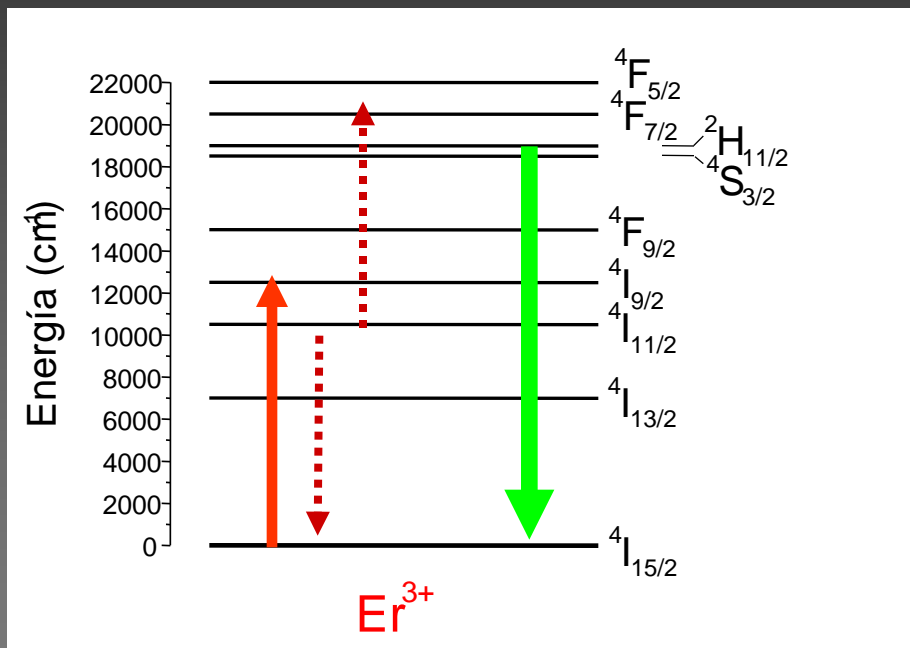
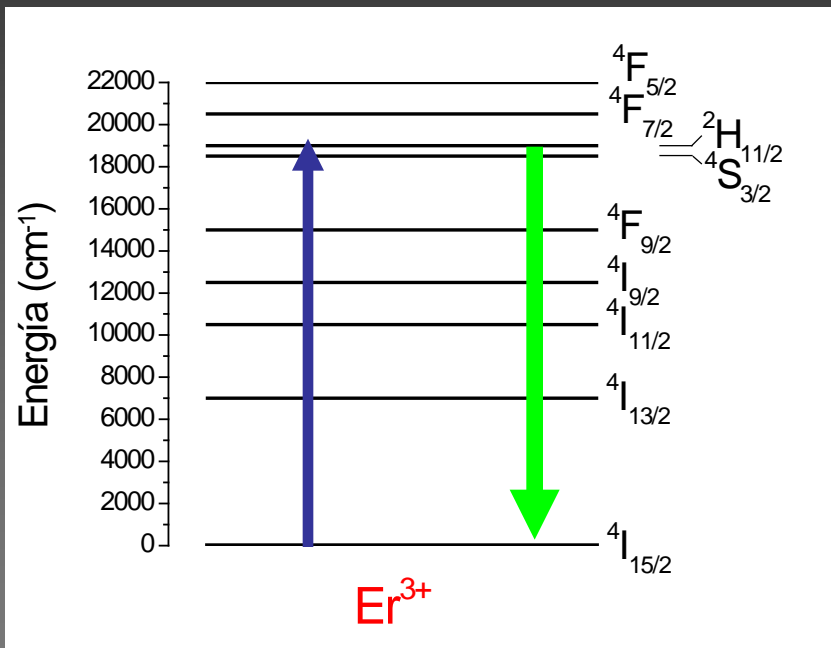


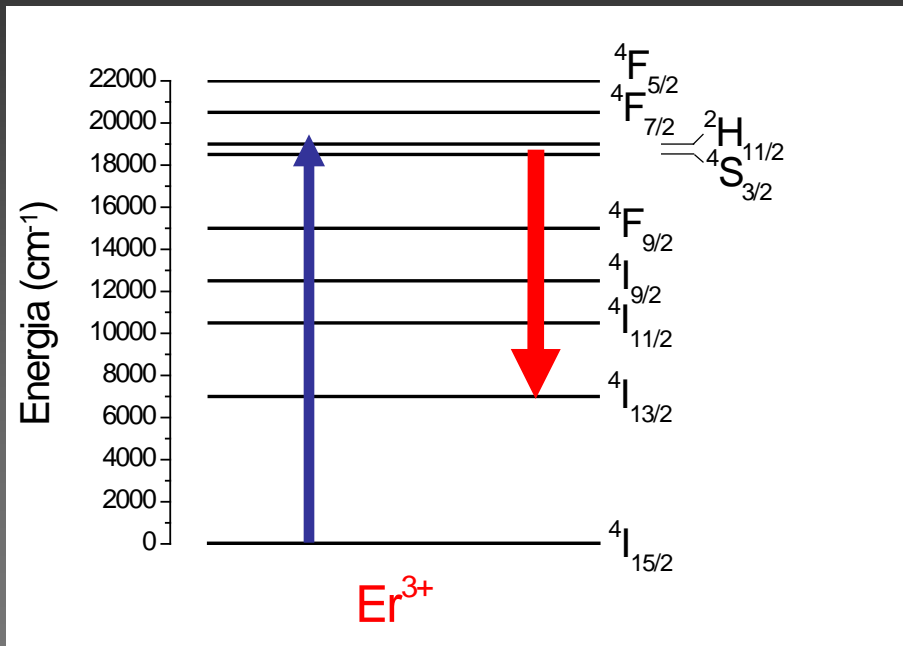
SBN: nanocristales de $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}(\text{Nb}_2\text{O}_6)$ de 50 nm

NaF: nanocristales de NaYF_4 de 40 nm



Trabajos previos:

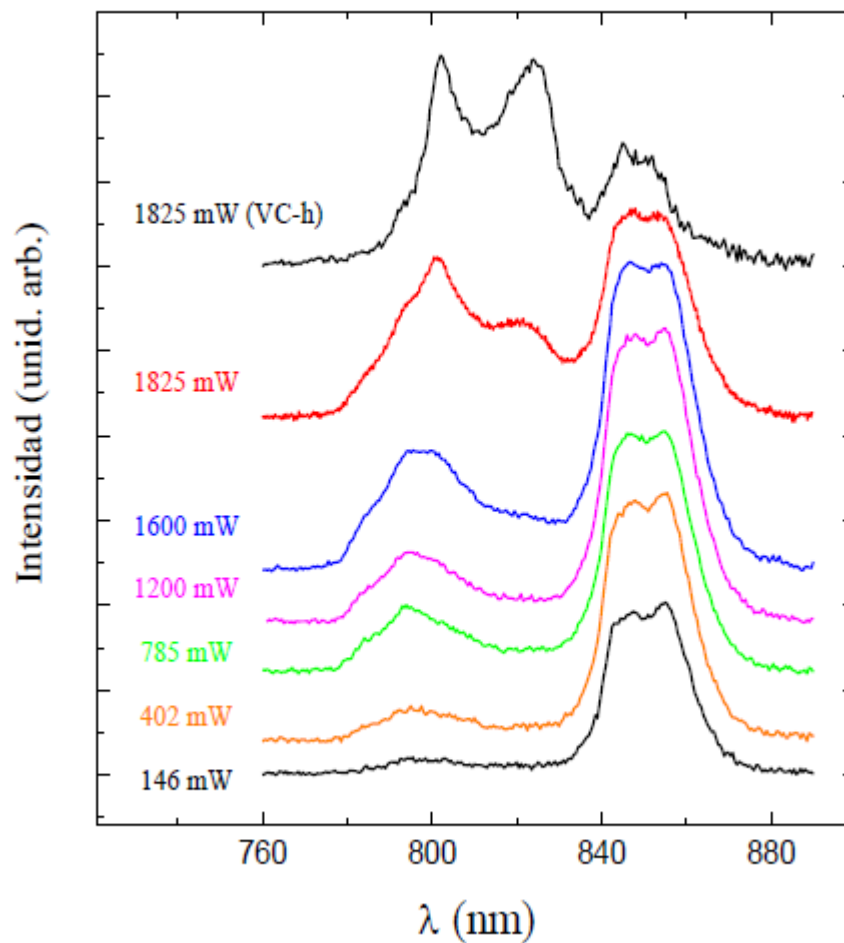


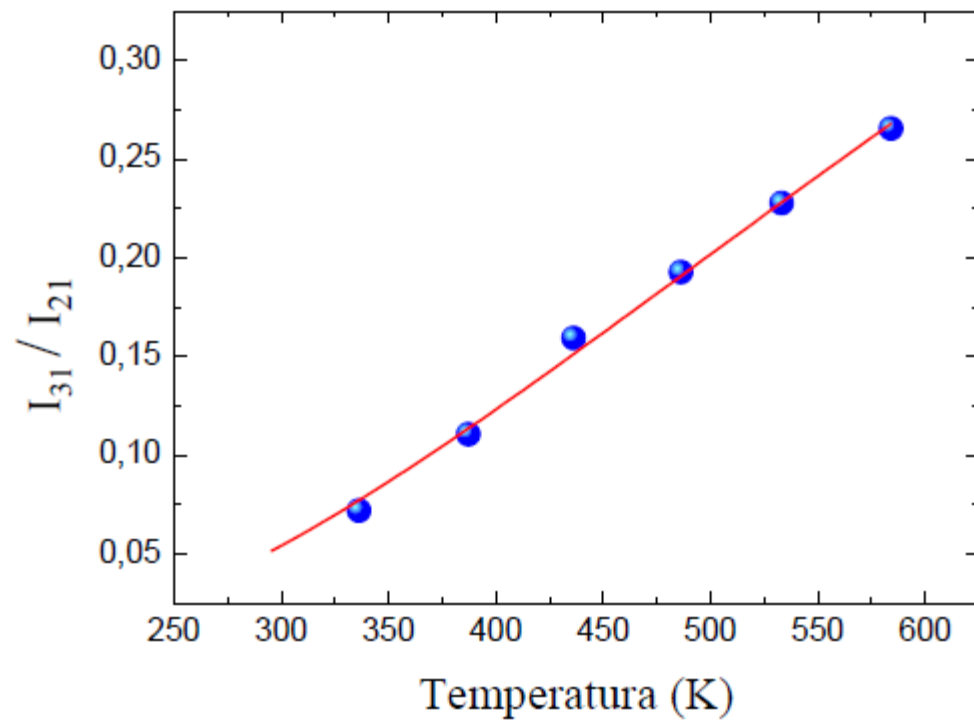


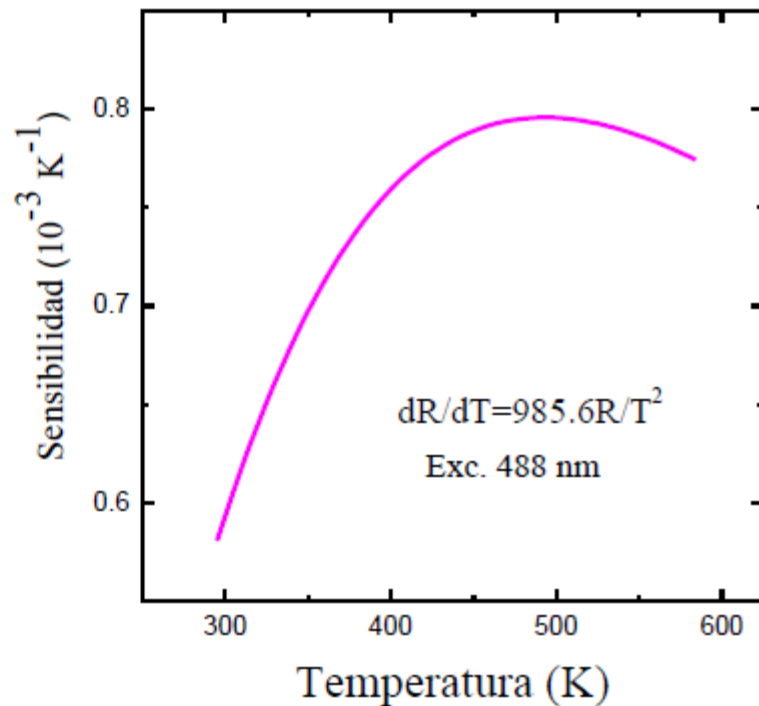
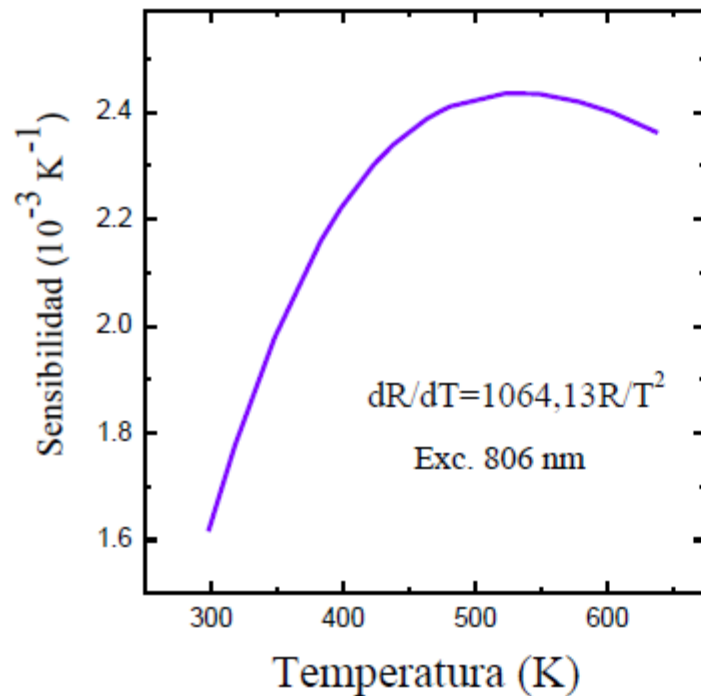
Matriz vítrea oxifluoruro TGC2



Er^{3+} : Glass TGC2







JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 108, 103103 (2010)

Control of the local devitrification on oxyfluoride glass doped with Er^{3+} ions under diode laser irradiation

S. González-Pérez,^{1,2,a)} I. R. Martín,^{1,2} D. Jaque,³ P. Haro-González,¹ and N. Capuj⁴
¹Departamento de Física Fundamental y Experimental, Electrónica y Sistemas, Universidad de La Laguna, 38206 La Laguna, Tenerife, Spain
²MALTA Consolider Team, Universidad de La Laguna, 38206 La Laguna, Tenerife, Spain
³Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain
⁴Departamento de Física Básica, Universidad de La Laguna, 38206 La Laguna, Tenerife, Spain



Appl Phys A (2008) 93: 983–986
 DOI 10.1007/s00339-008-4762-1

Applied Physics A
 Materials Science & Processing

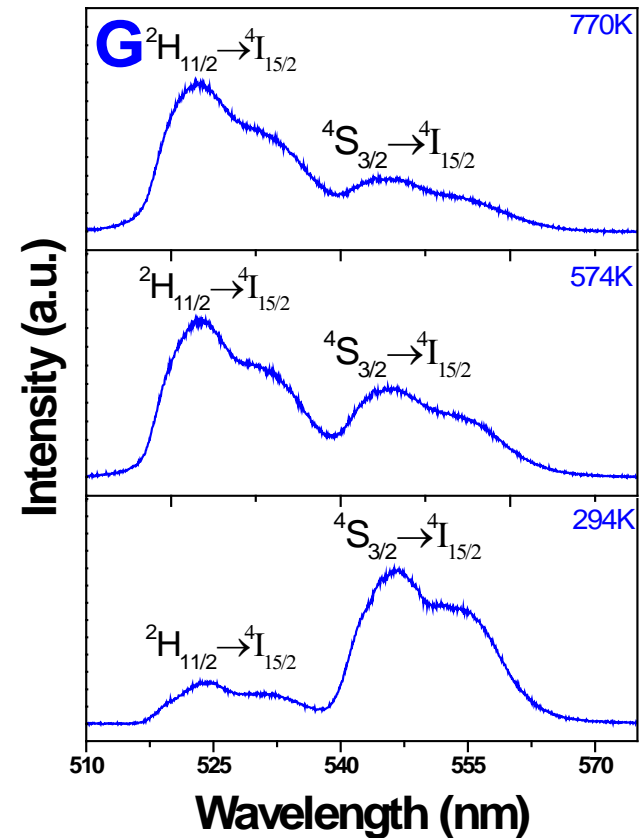
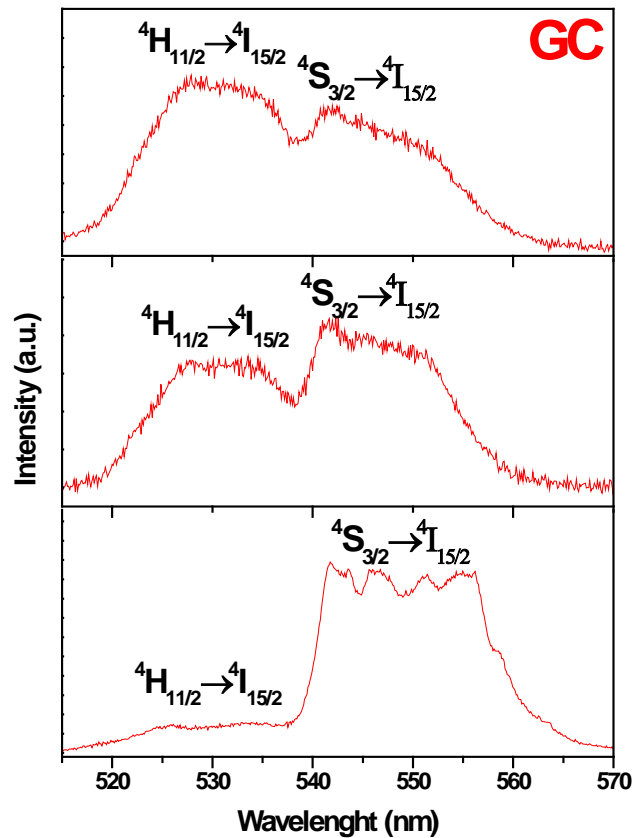
Local crystallization in an oxyfluoride glass doped with Er^{3+} ions using a continuous argon laser

S. González-Pérez · I.R. Martín · F. Lahoz ·
 P. Haro-González · J. Herveros

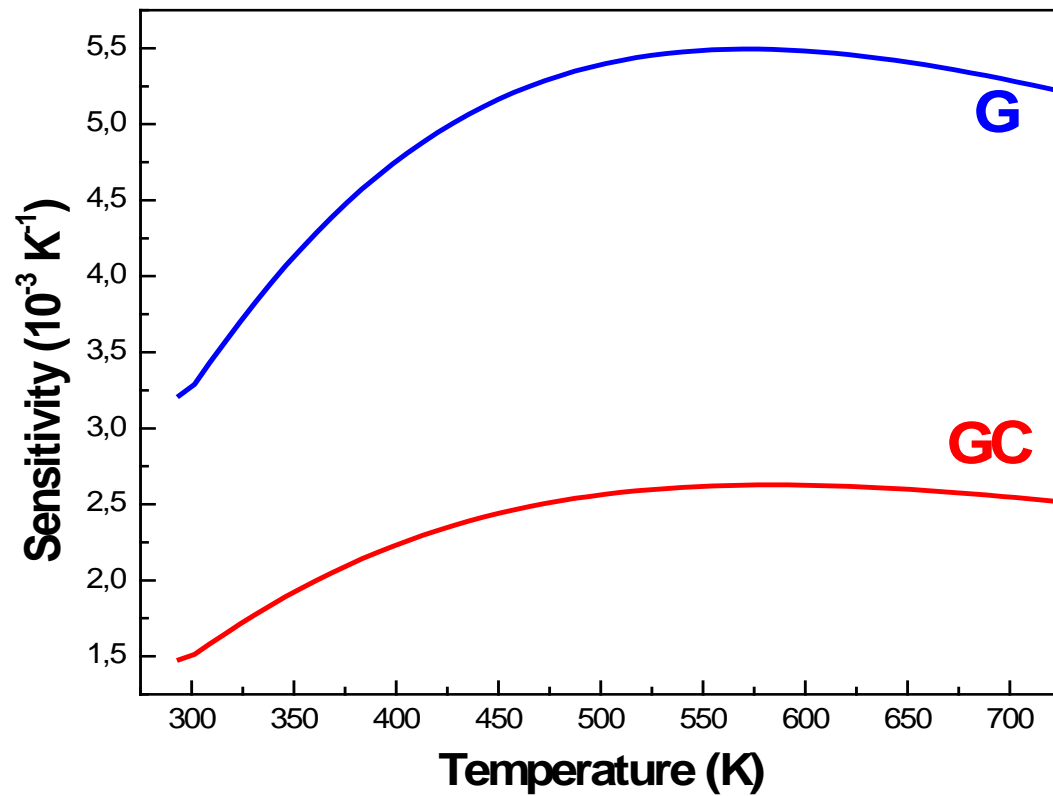
Matriz vítrea y vitrocerámica NaF



Er³⁺: NaF Glass and Glass Ceramic



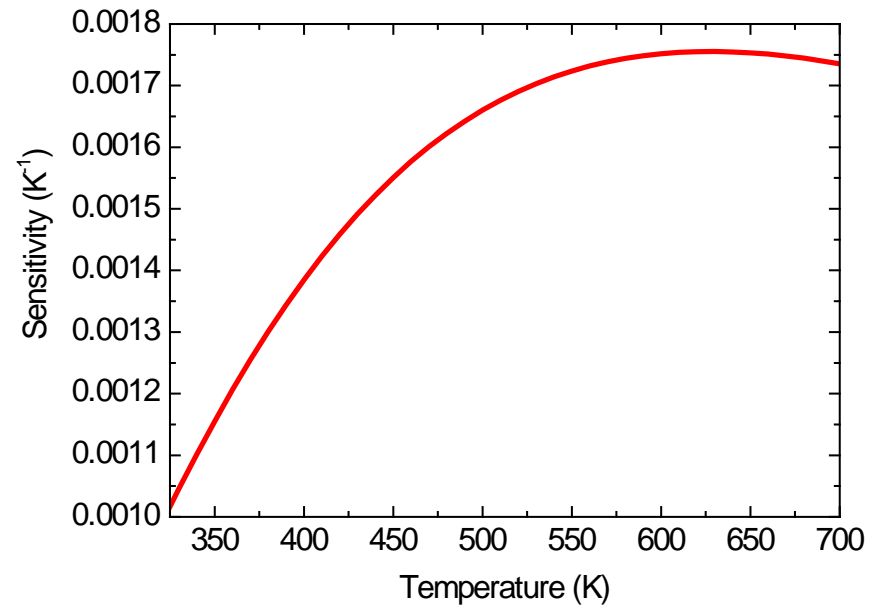
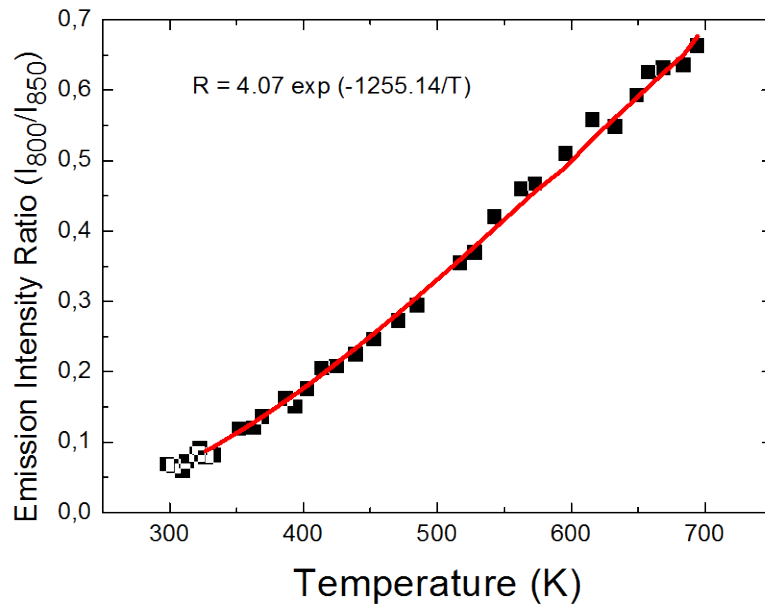
Er^{3+} : NaF Glass and Glass Ceramic
Green Emission



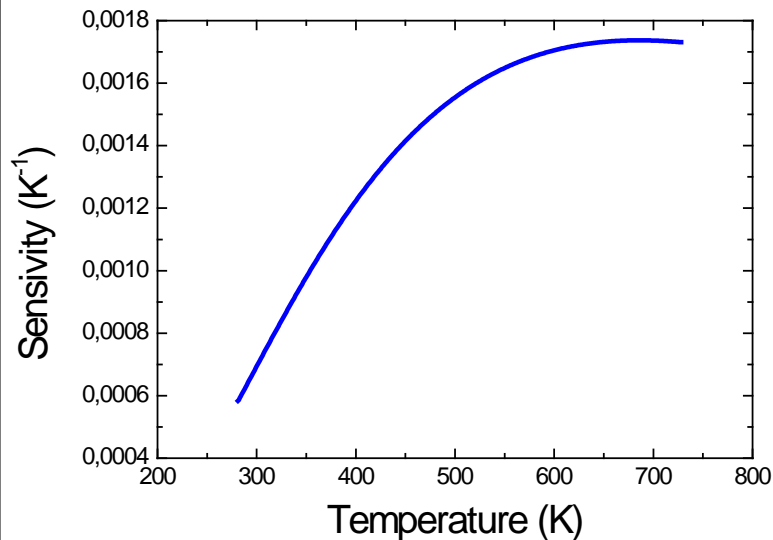
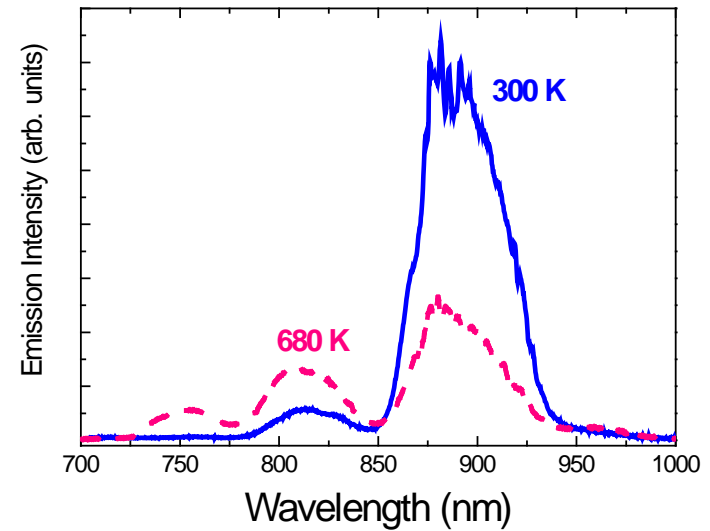
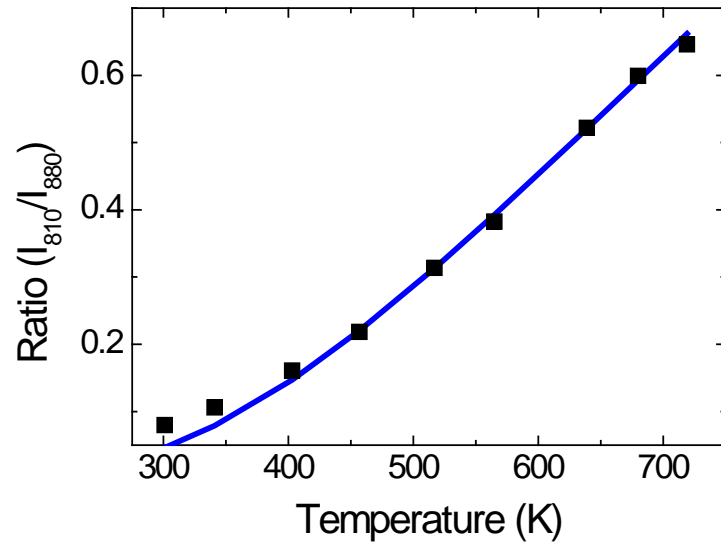
Matriz vítrea y vitrocerámica SBN



Er³⁺: SBN glass ceramic



Nd³⁺: SBN glass





Optical Materials 32 (2010) 1389–1392

Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Formation of Nd³⁺ doped Strontium Barium Niobate nanocrystals by two different methods

P. Haro-González^{*,1}, L.L. Martín, S. González-Pérez, I.R. Martín¹



JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 104, 013112 (2008)

Laser irradiation in Nd³⁺ doped strontium barium niobate glass

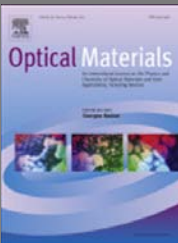
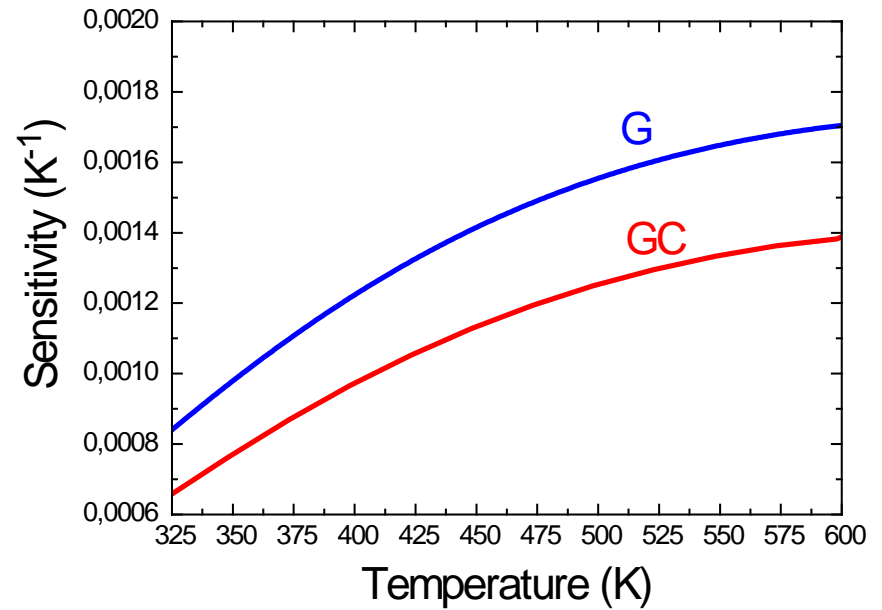
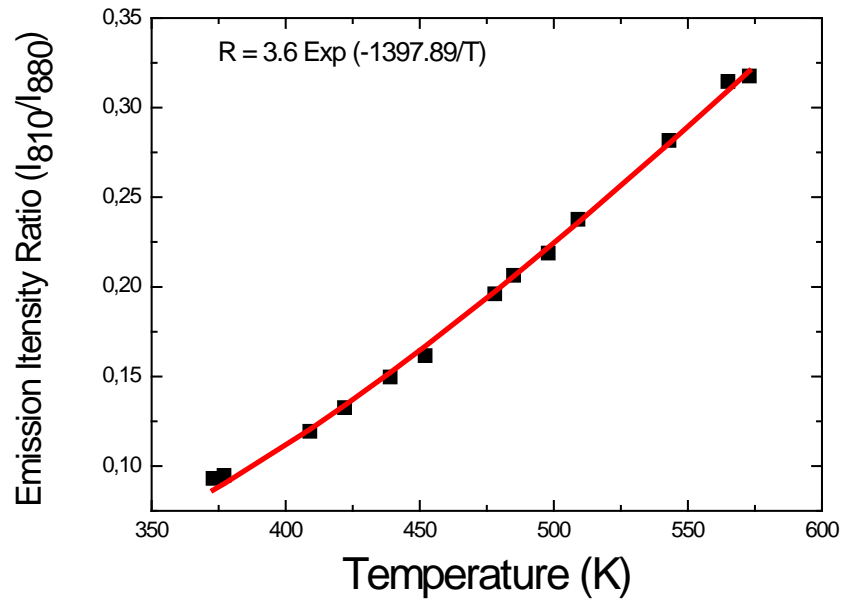
P. Haro-González,^{1,*)} I. R. Martín,¹ E. Arbelo-Jorge,¹ S. González-Pérez,¹ J. M. Cáceres,² and P. Núñez³

¹Departamento de Física Fundamental y Experimental, Electrónica y Sistemas, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife 38206, Spain

²Departamento de Edafología y Geología, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife 38206, Spain

³Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife 38206, Spain

Nd³⁺: SBN glass ceramic



Characterization of Er³⁺ and Nd³⁺ doped Strontium Barium Niobate glass ceramic as temperature sensors

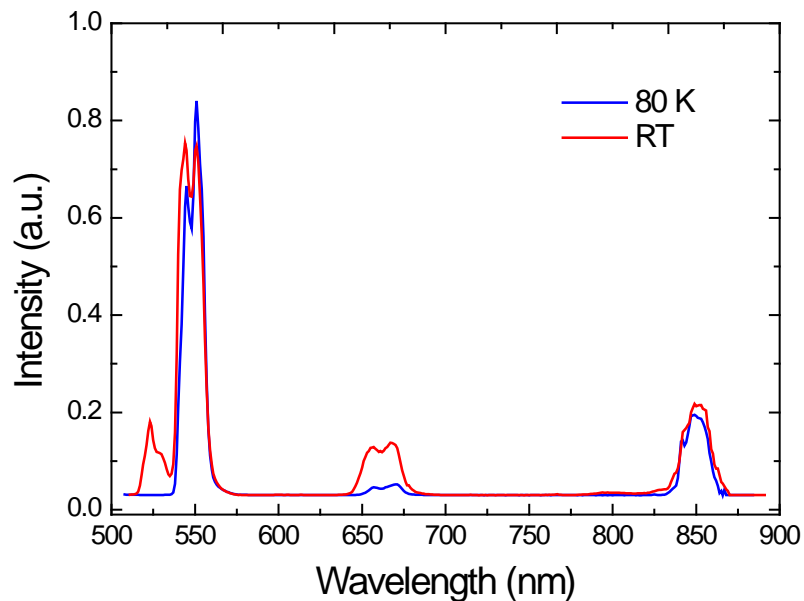
P. Haro-González *, I.R. Martín¹, L.L. Martín, Sergio F. León-Luis¹, C. Pérez-Rodríguez, V. Lavín¹

Dep. Física Fundamental, Electrónica y Sistemas, Universidad de La Laguna, E38206 La Laguna, Tenerife, Spain

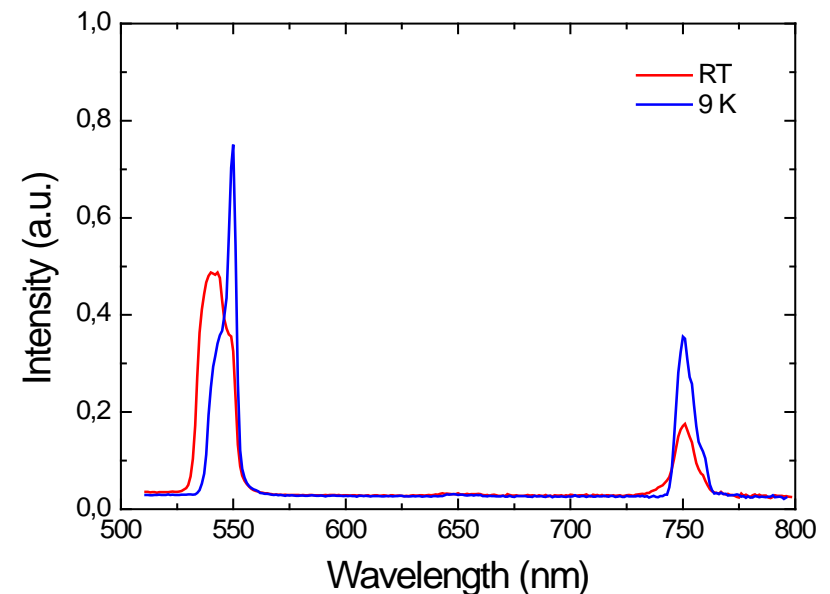
Matriz vítrea fluoroindato



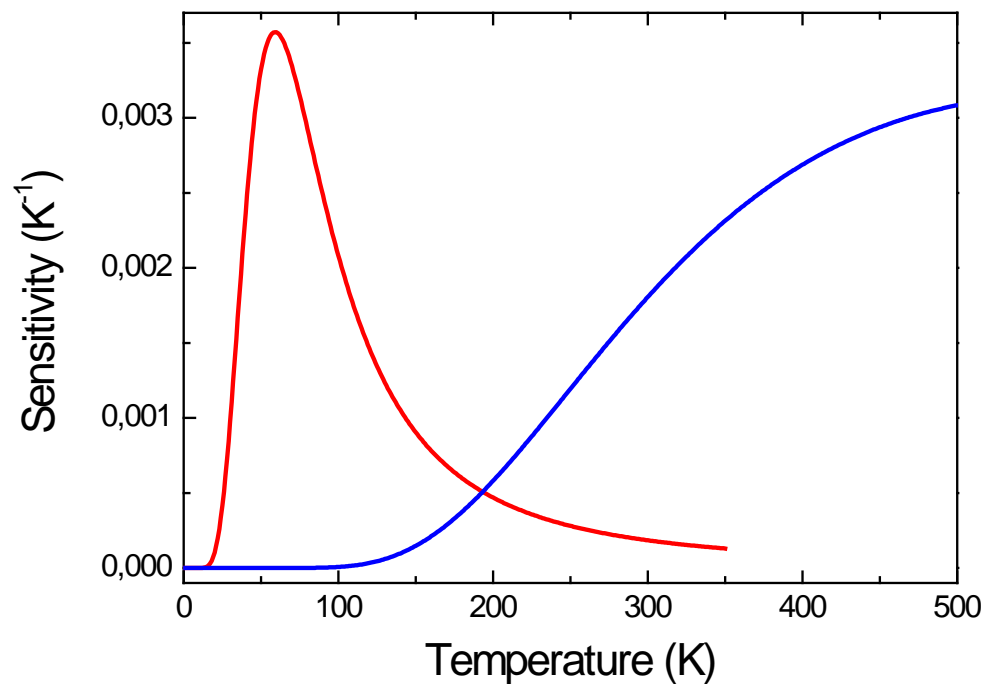
Er³⁺ doped Fluoroindate glass



Ho³⁺ doped Fluoroindate glass



Una muestra codopada con Ho^{3+} y Er^{3+} puede ser utilizada como sensor desde 20 a 500 K



**Analysis of Er^{3+} and Ho^{3+} codoped fluorindate glasses
as wide range temperature sensor**

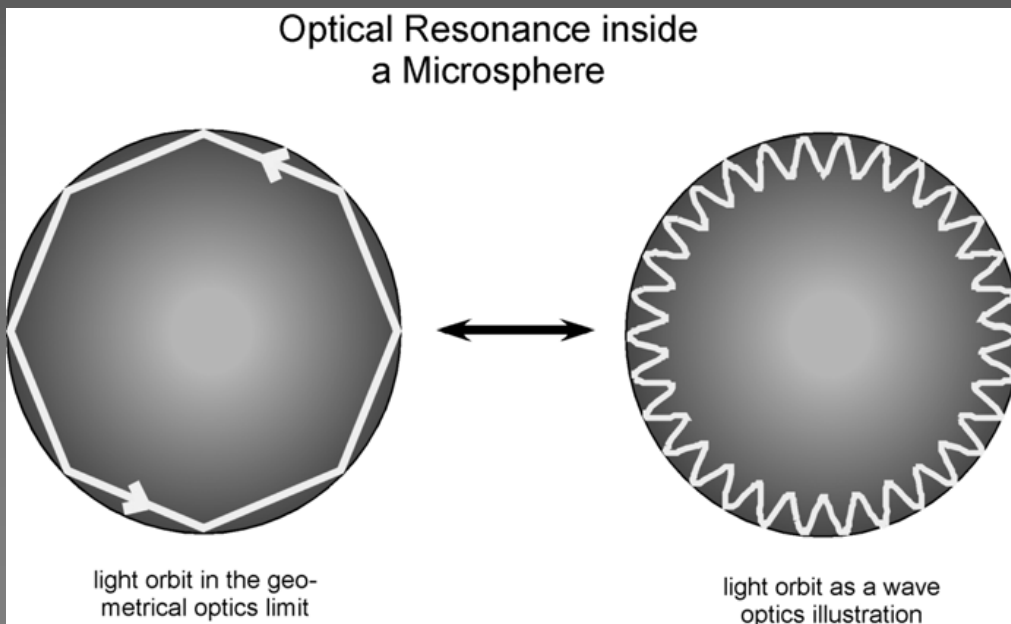
P. Haro-González, S.F. León-Luis*, S. González-Pérez and I.R. Martín*

*MALTA ConsoliderTeam

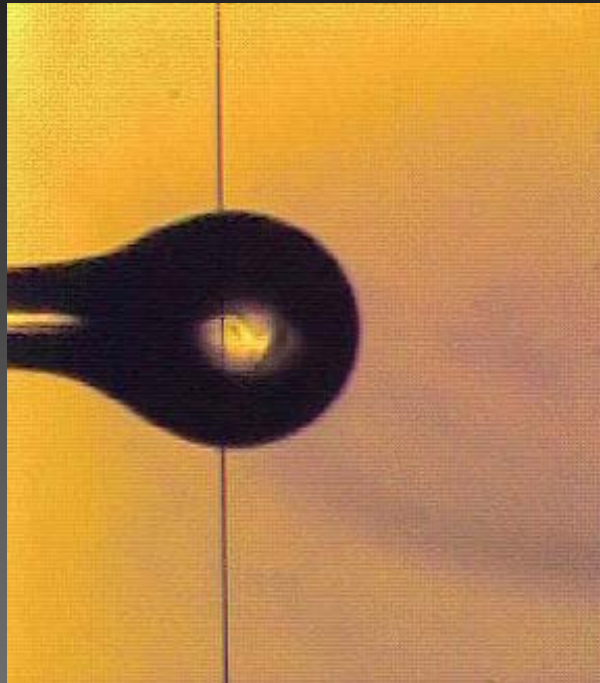
Microesferas



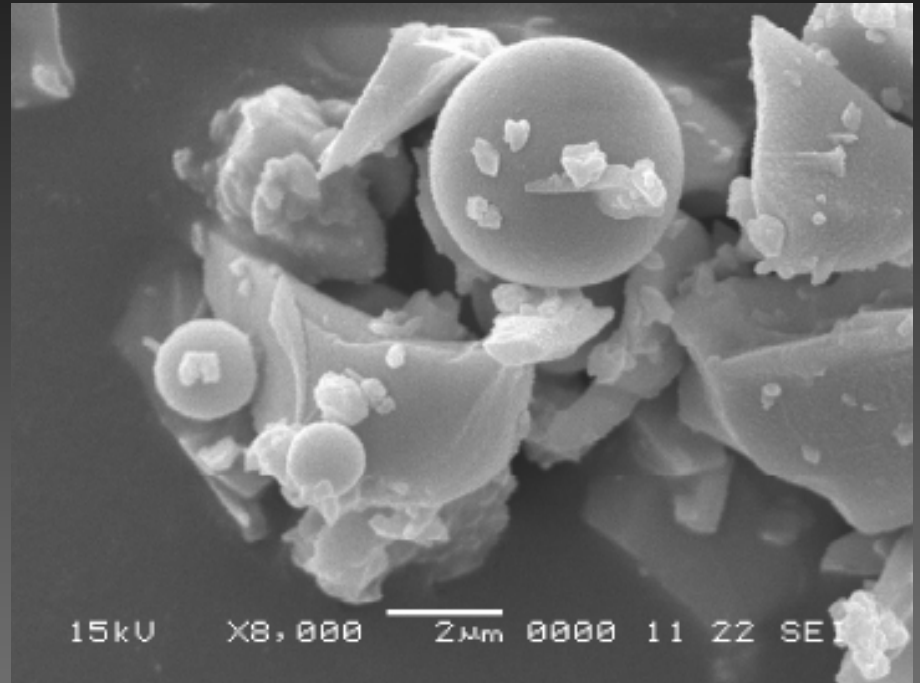
“Whispering Gallery Modes (WGM)”



Catedral de San Pablo
(Londres)

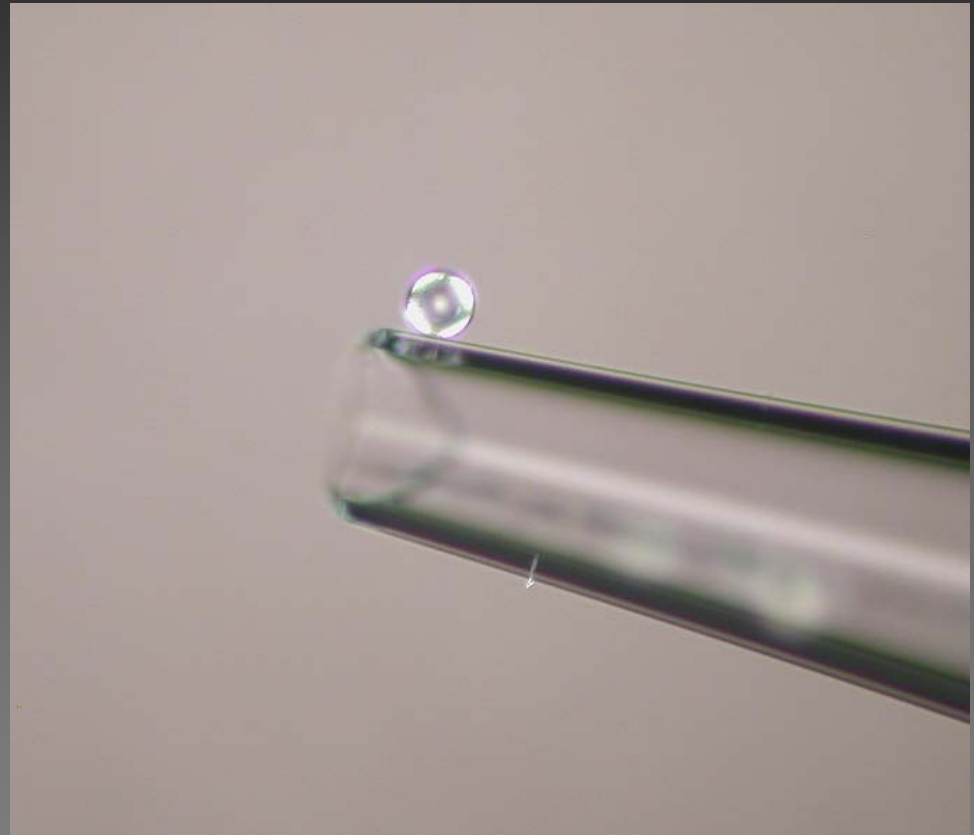
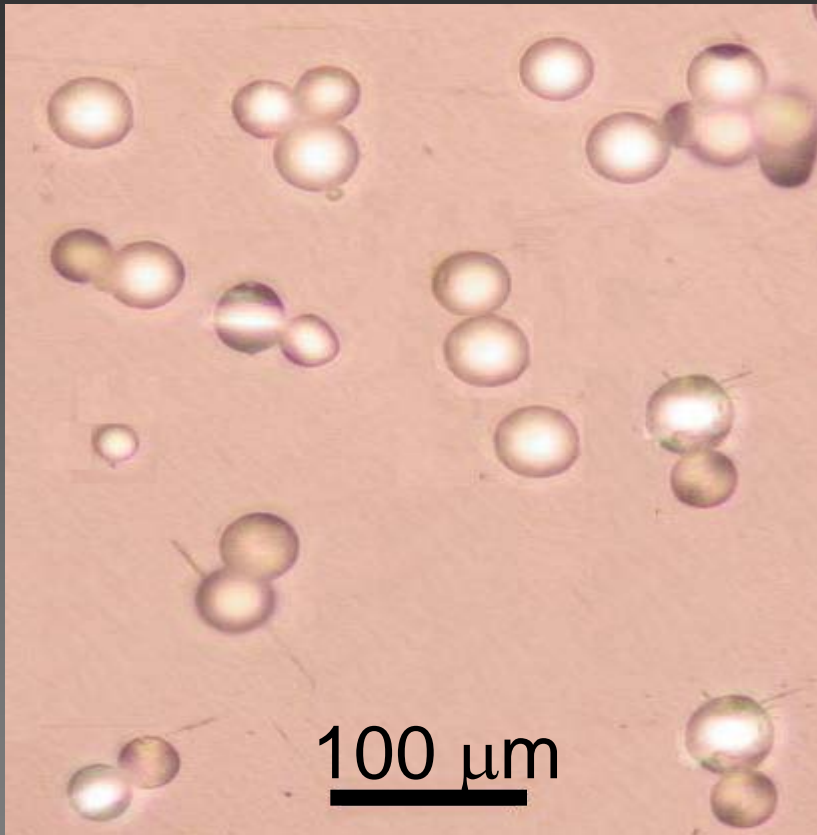


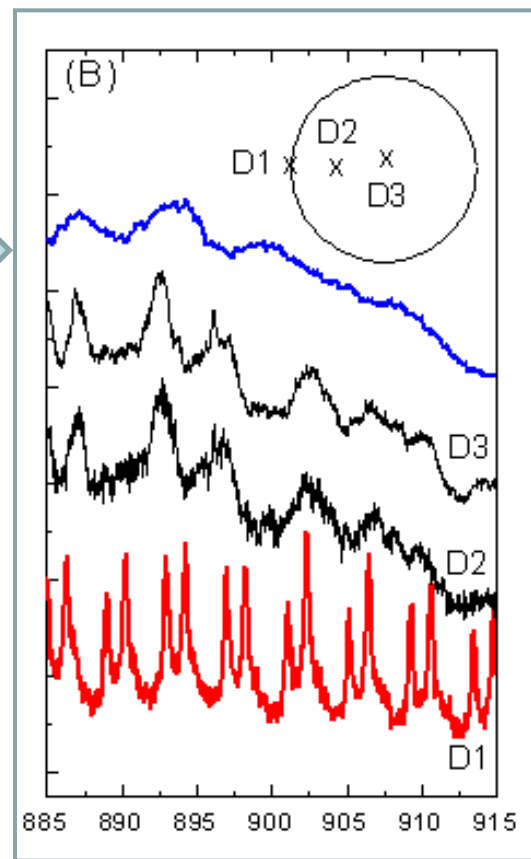
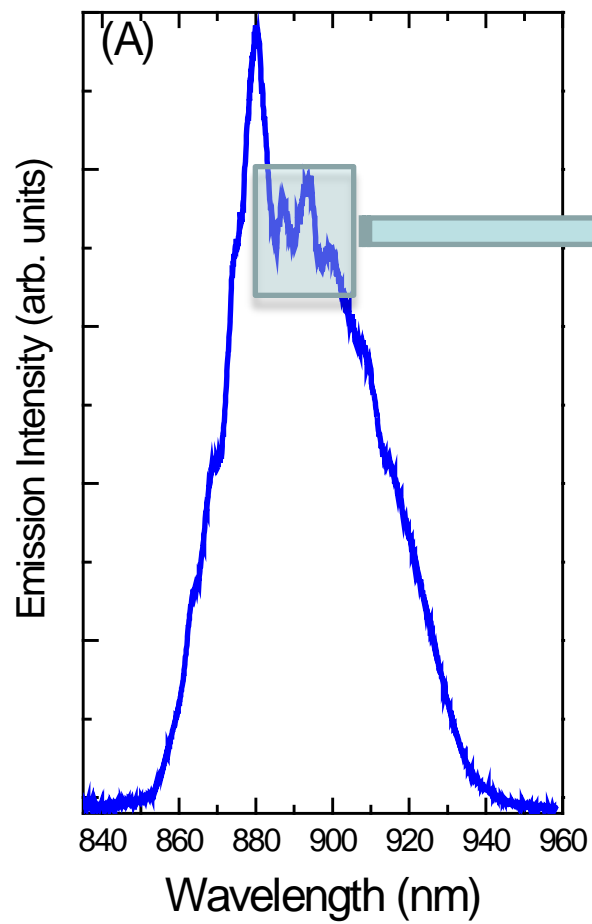
Fundido del extremo de una fibra.
G. Adamovsky *et al.*
NASA/TM-2009-215183

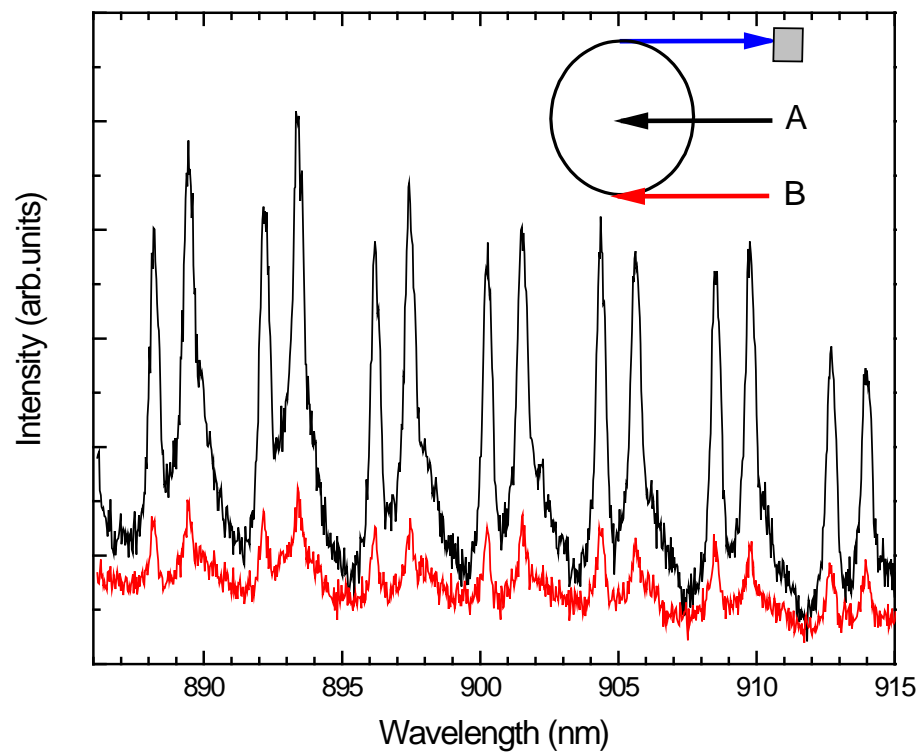
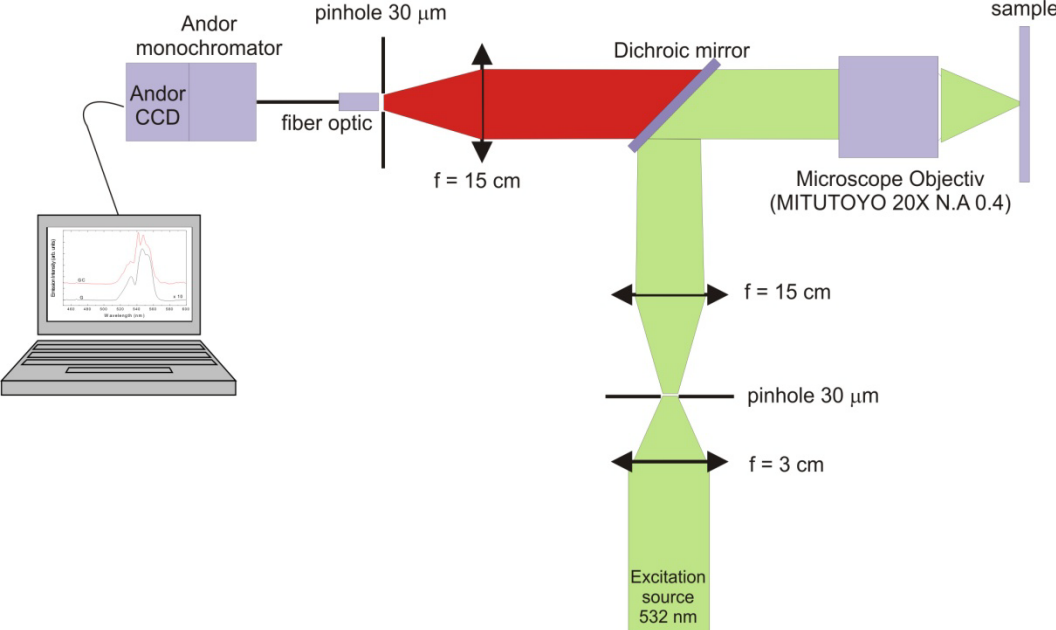


Fundidos de esquiras en un horno vertical
G. R. Elliot *et al.* Optics Express 15
(2007) 17542

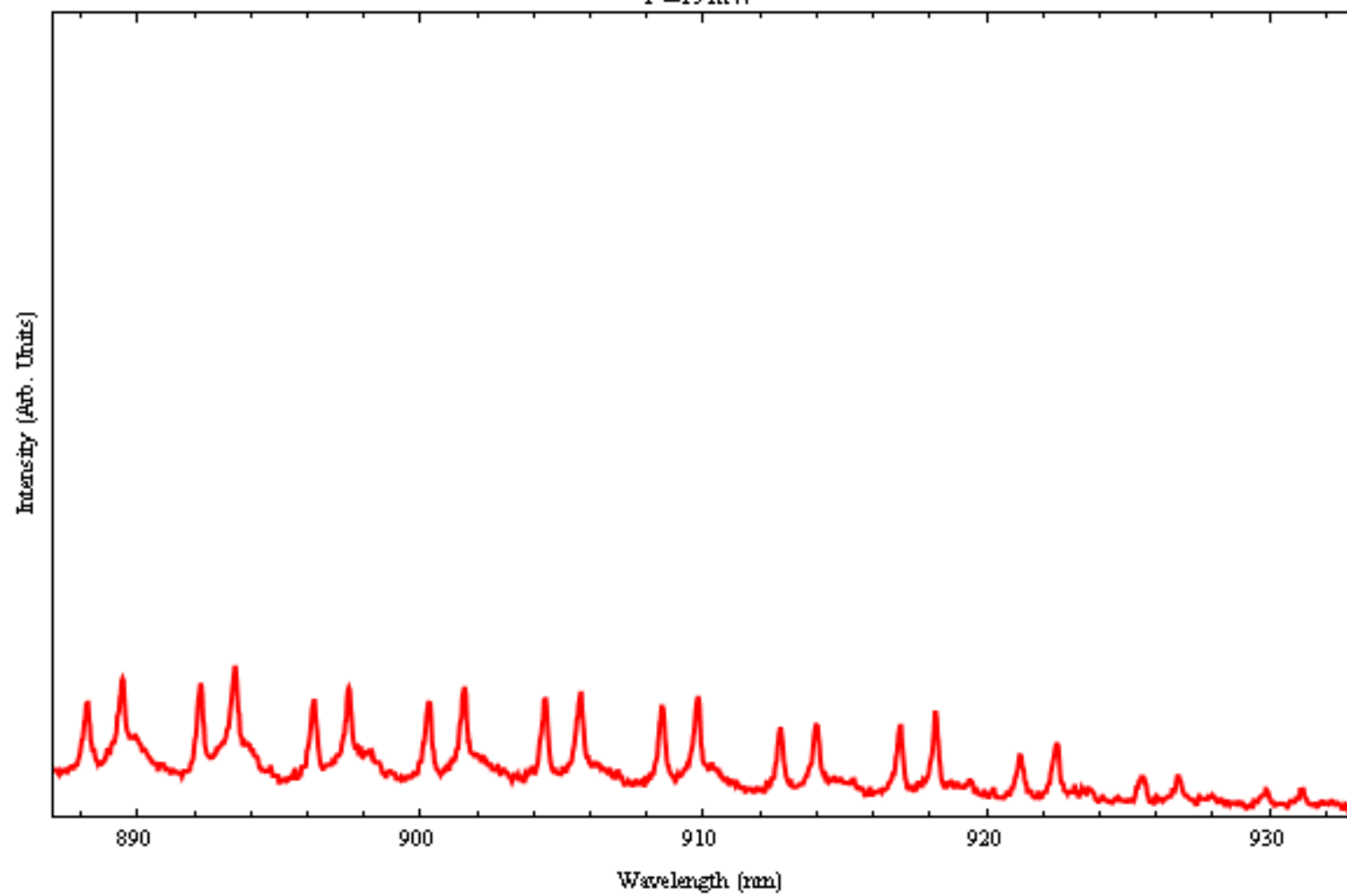
En nuestro laboratorio (ULL) se ha desarrollado un procedimiento para obtener microesferas de distintas matrices vítreas y vitrocerámicas.

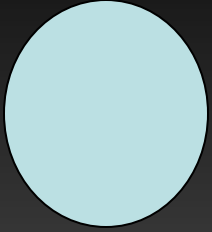






P=19mW

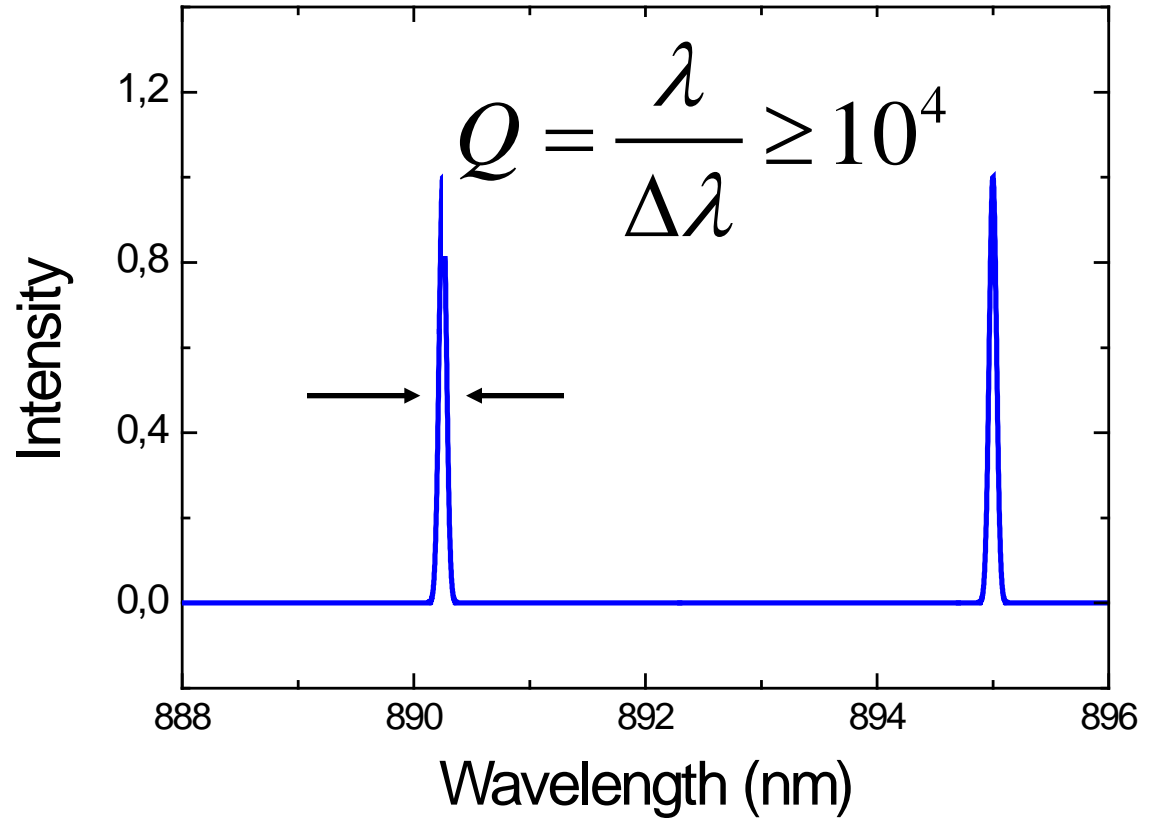


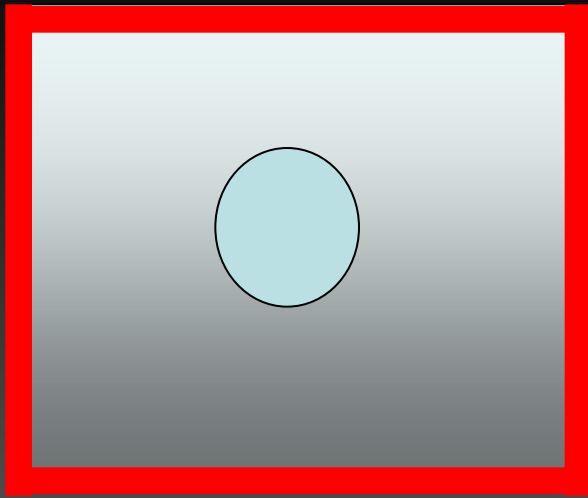


$R=30$ micras

$n_{\text{esfera}}=1.75$

$n_{\text{medio}}=1.38$

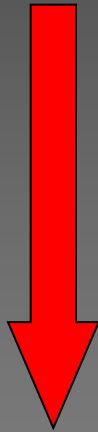




$R=30$ micras

$n_{\text{esfera}}=1.75$

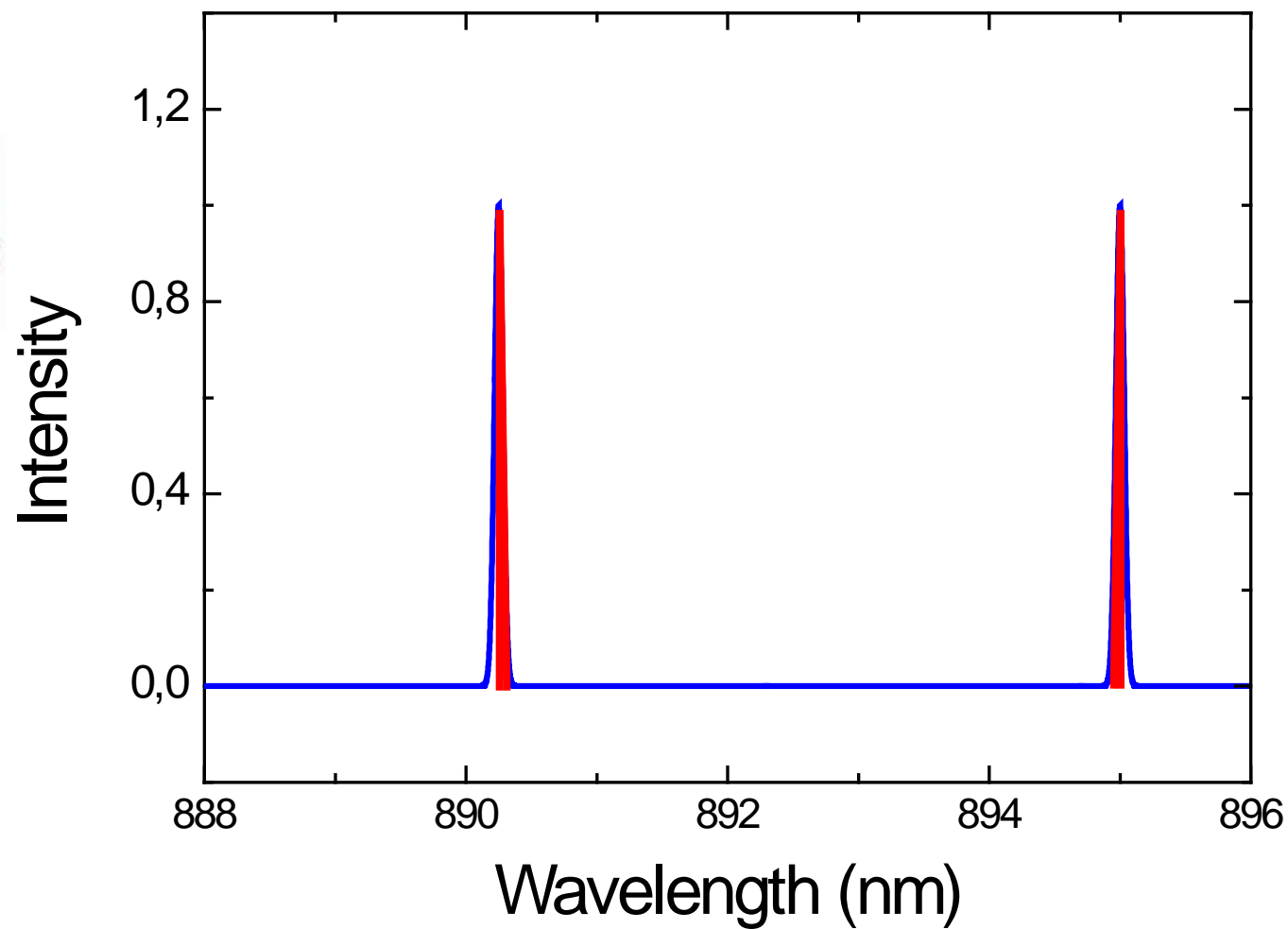
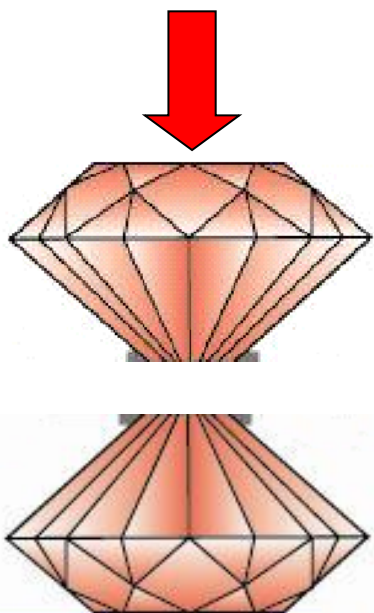
$n_{\text{medio}}=1.38$

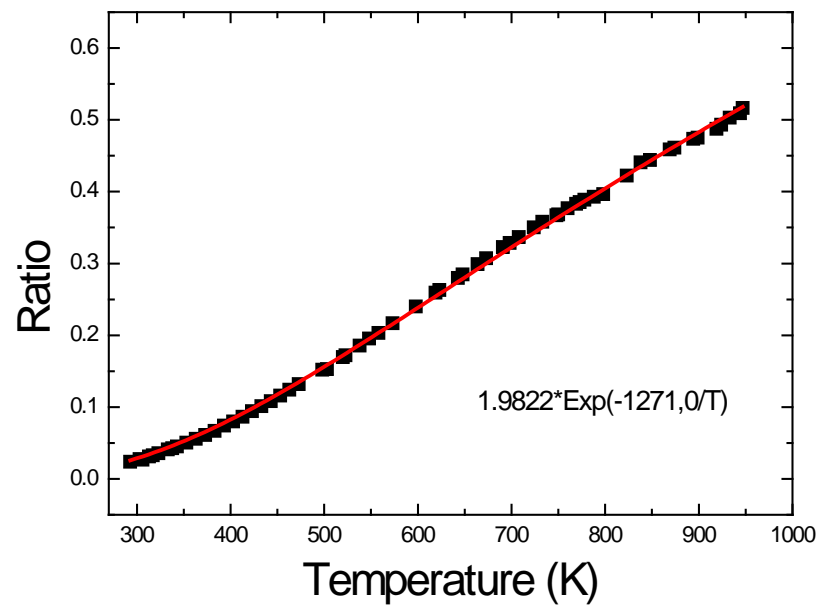
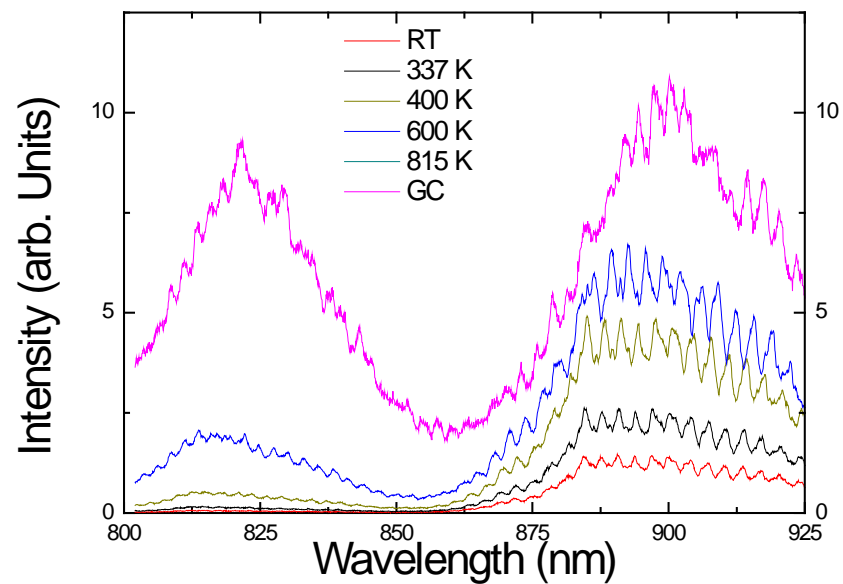


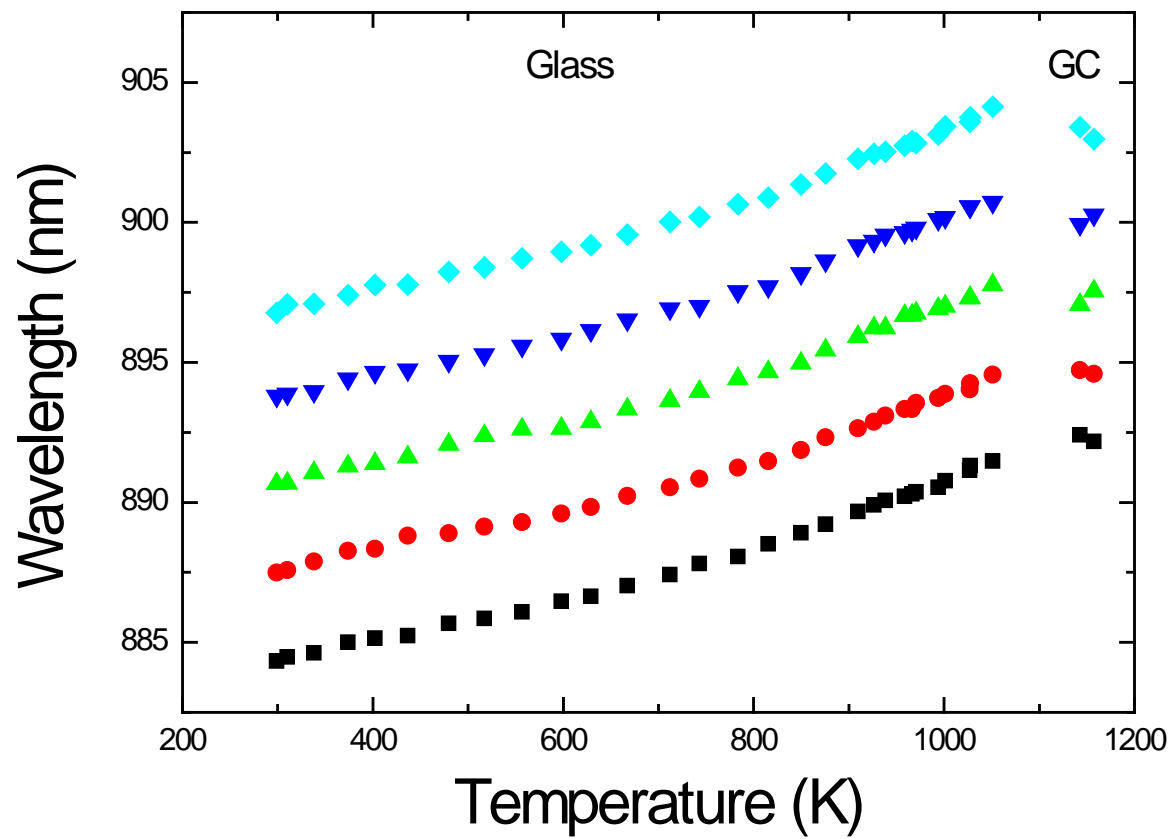
Aplicamos una perturbación:

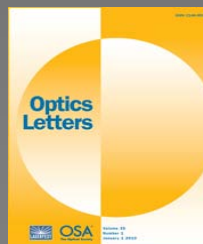
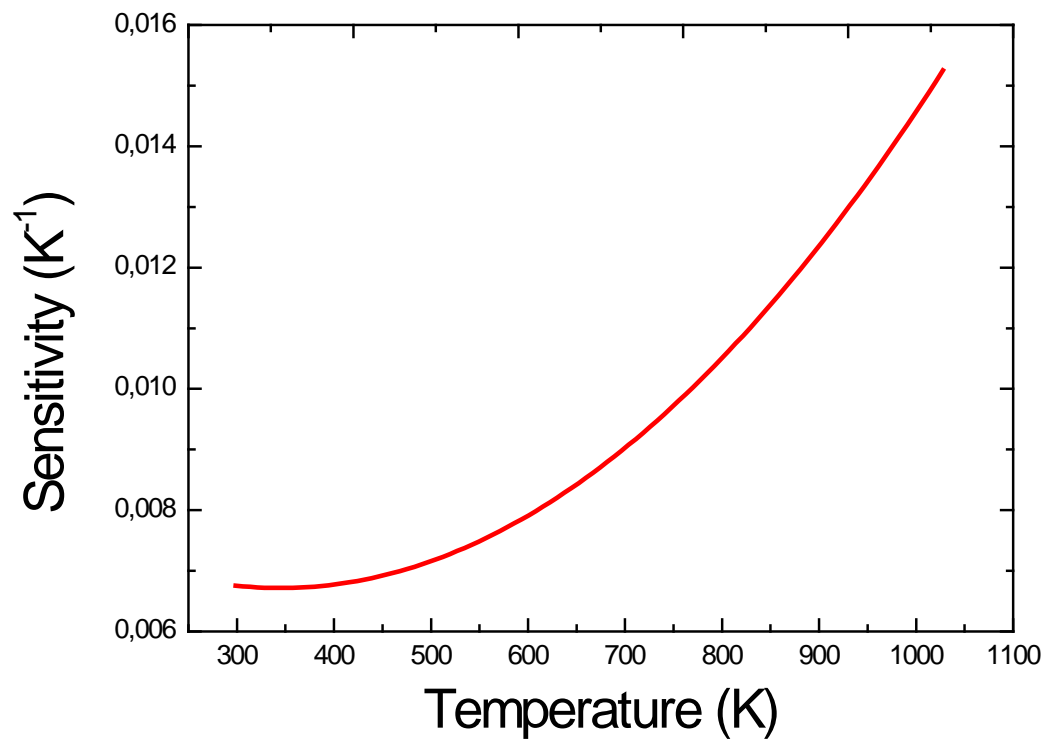
Temperatura, Presión, cambio en
concentración del medio

Ejemplo: $n_{\text{medio}}=1.38+0.02$









**Whispering gallery modes in glass microspheres:
Optimization of pumping in a modified confocal microscope.**

L. L. Martín^{1,*}, P. Haro-González¹, I. R. Martín^{1,2}, D. Navarro-Urrios³, D. Alonso^{1,4}, C.

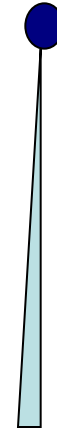
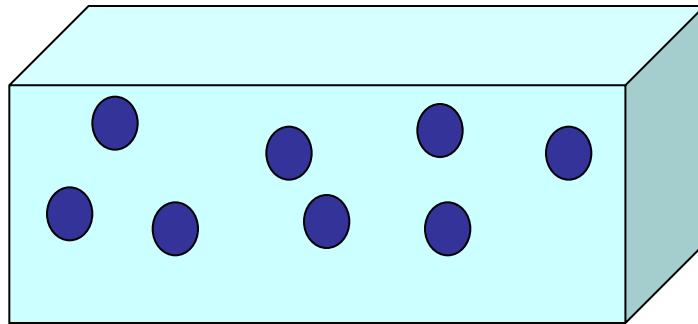
Pérez-Rodríguez¹, D. Jaque⁵, N. E. Capuj⁶.

Perspectivas en desarrollo



- Sensores de Temperatura

Incorporación de las microesferas en matrices amorfas de bajo índice refracción.



- Sensores de Presión, Biosensores,....

SCATTERING RAMAN DE ALTAS PRESIONES EN COMPUESTOS AB_2X_4



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Grupo de Altas Presiones - UPV

**R. Vilaplana¹, O. Gomis¹, F. J. Manjón², P. Rodriguez-Hernandez³,
E. Pérez-González³, A. Muñoz³, D. Errandonea⁴, J. Ruiz-Fuertes⁵, A. Segura⁵,
D. Santamaria-Pérez⁶, M. Fuentes-Cabrera⁷, I. M. Tiginyanu⁸ and V. V. Ursaki⁸**

¹*Centro de Tecnologías Físicas: Acústica, Universidad Politécnica de Valencia*

²*Instituto de Diseño para la Fabricación y Producción Automatizada, Universidad Politécnica de Valencia*

³*Departamento de Física Fundamental II. Instituto de Materiales y Nanotecnología Universidad de La Laguna*

⁴*Fundación General de la Universidad de Valencia*

⁵*Departamento de Física Aplicada-ICMUV*

⁶*Departamento de Química Física I, Universidad Complutense de Madrid*

⁷*Center for Nanophase Materials Sciences, USA*

⁸*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova*

- **Objetivos**
- **Introducción**
- **Estrategía a seguir**
- **Resultados de las medidas de espectroscopía Raman bajo presión**
 - **CdGa_2Se_4 y HgGa_2Se_4**
 - **ZnGa_2Se_4 y $\text{tt-ZnGa}_2\text{Se}_4$**

- **Papel de las vacantes y cationes en las transiciones de fase de estos compuestos.**
- **Evidenciar qué ocurre en una segunda subida en presión (estudiar las posibles transiciones de fase y su reversibilidad).**
- **Avanzar en el estudio sistemático de transiciones estructurales en la familia AB_2X_4 ($A=Zn,Cd,Hg$; $B=Al,Ga,In$; $X=O,S,Se$).**

- **ZnGa_2Se_4 , CdGa_2Se_4 y HgGa_2Se_4 son semiconductores tetragonales de la familia $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{X}_4^{\text{VI}}$**
- **Son compuestos con vacantes estequiométricas ordenadas $[\text{AB}_2\text{X}_4]$**
- **El CdGa_2Se_4 y HgGa_2Se_4 cristalizan en la estructura calcopirita defectuosa (DC), SG: *I-4***
- **El ZnGa_2Se_4 presenta una estructura de estanita defectuosa (DS), SG: *I-42m***
- **El *tt*- ZnGa_2Se_4 tratado térmicamente (calentado hasta 400 °C y seguido de una disminución lenta de temperatura) presenta una estructura calcopirita defectuosa (DC), SG: *I-4***

$\text{Cd Ga}_2\text{Se}_4$, $\text{Hg Ga}_2\text{Se}_4$ y $\text{tt-ZnGa}_2\text{Se}_4$

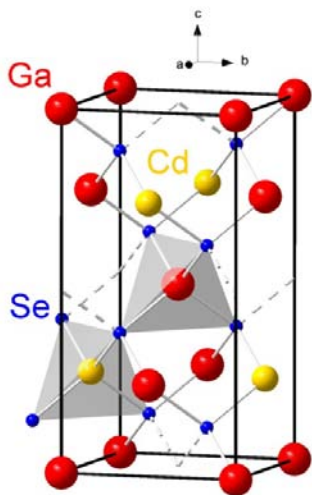
Estructura tetragonal I-4 (S.G. 82) derivada de la zincblenda

Catión A (Cd, Hg, Zn) en posiciones 2d con coordinación 4

Catión B (Ga) en posiciones 2a y 2c con coordinación 4

Anión X (Se) en posiciones 8g con coordinación 4

Vacante [] en posición 2b con coordinación 4



Calcopirita defectuosa (orden catiónico total)

ZnGa_2Se_4

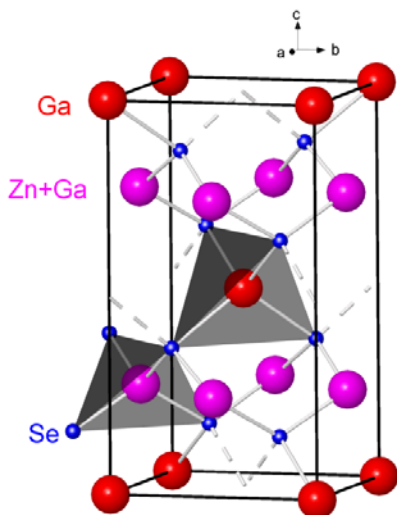
Estructura tetragonal I-42m (S.G. 121) derivada de la zincblenda

Catión A (Zn) en posiciones 4d con coordinación 4

Catión B (Ga) 2a y 4d en posiciones con coordinación 4

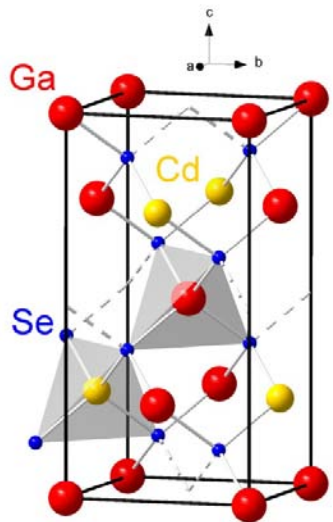
Anión X (Se) en posiciones 8i con coordinación 4

Vacante [] en posición 2b con coordinación 4



Estanita defectuosa (desorden catiónico parcial)

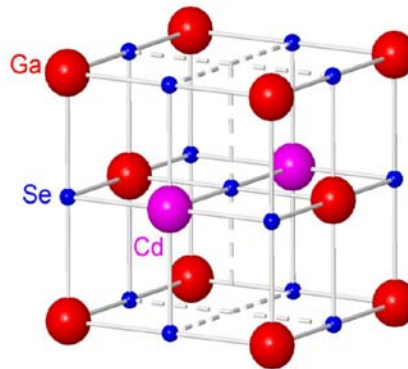
Introducción



I-4

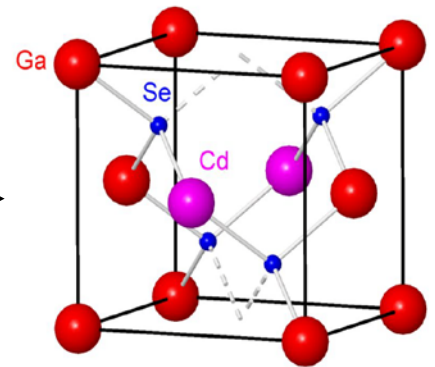
Experimentos previos de XRD con CdGa_2Se_4 (Grzechnik et al. 2001) y ZnGa_2Se_4 (D. Errandonea et al. 2008)

$P \sim 22 \text{ GPa}$

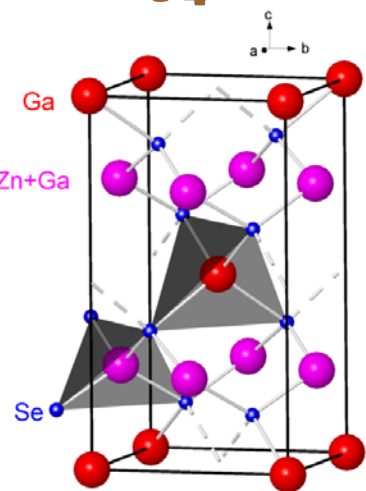


**Rocksalt desordenada
(Fm3m)**

$P_r \sim 4 \text{ GPa}$



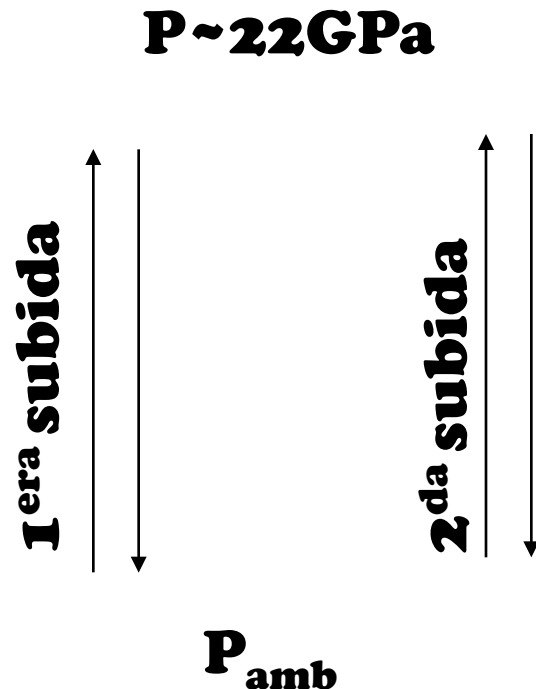
**Zincblenda desordenada
(F-43m)**



I-42m

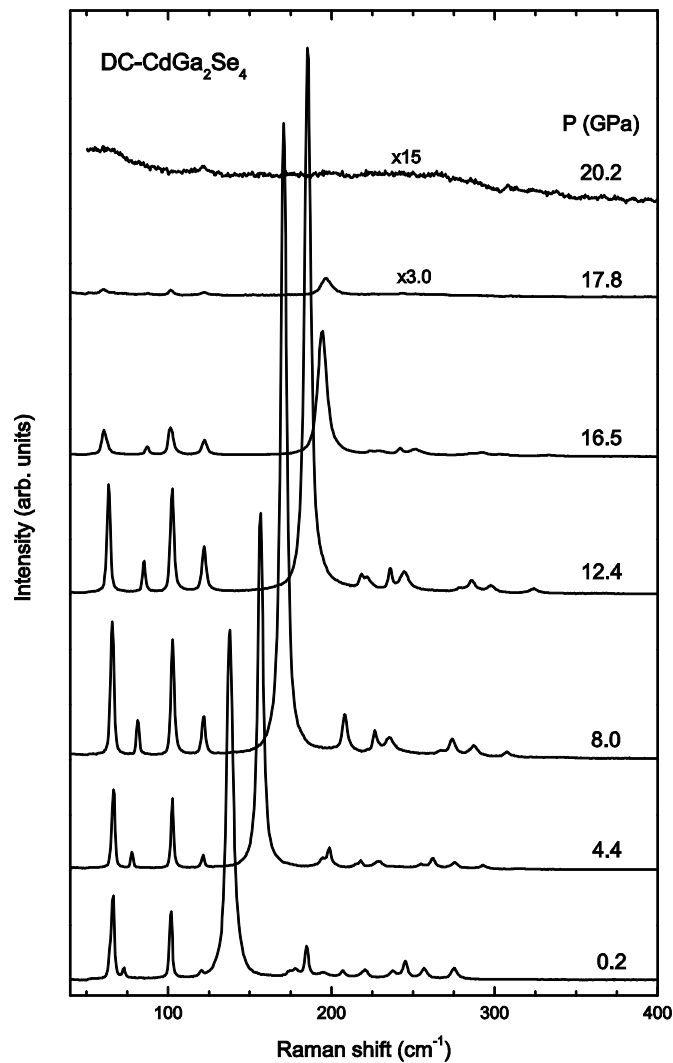
Hay algunos estudios de espectroscopia Raman sobre el ZnGa_2Se_4 y CdGa_2Se_4 realizados pero sólo en una primera subida en presión, no habiendo sido comparados con cálculos teóricos.

El HgGa_2Se_4 y $\text{tt-ZnGa}_2\text{Se}_4$ están por estudiar.



Resultados de CdGa_2Se_4 y HgGa_2Se_4

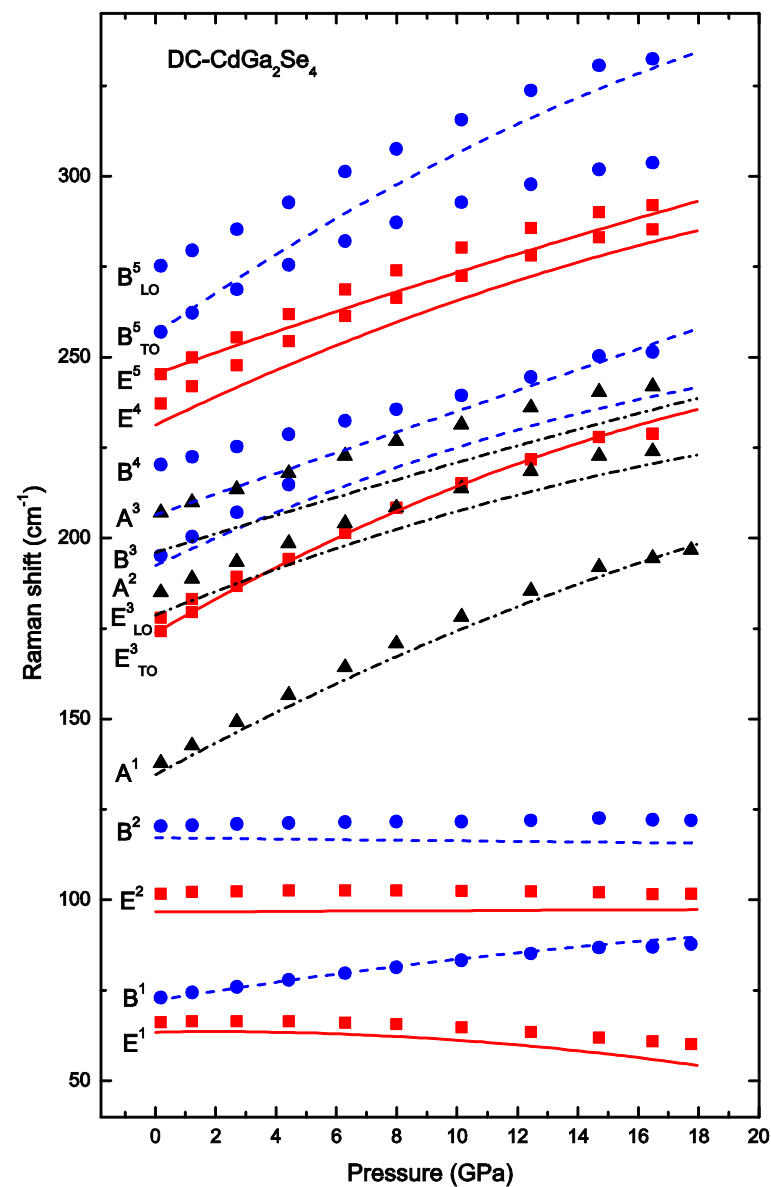
13 Raman-active optical modes: 3A+5B+5E



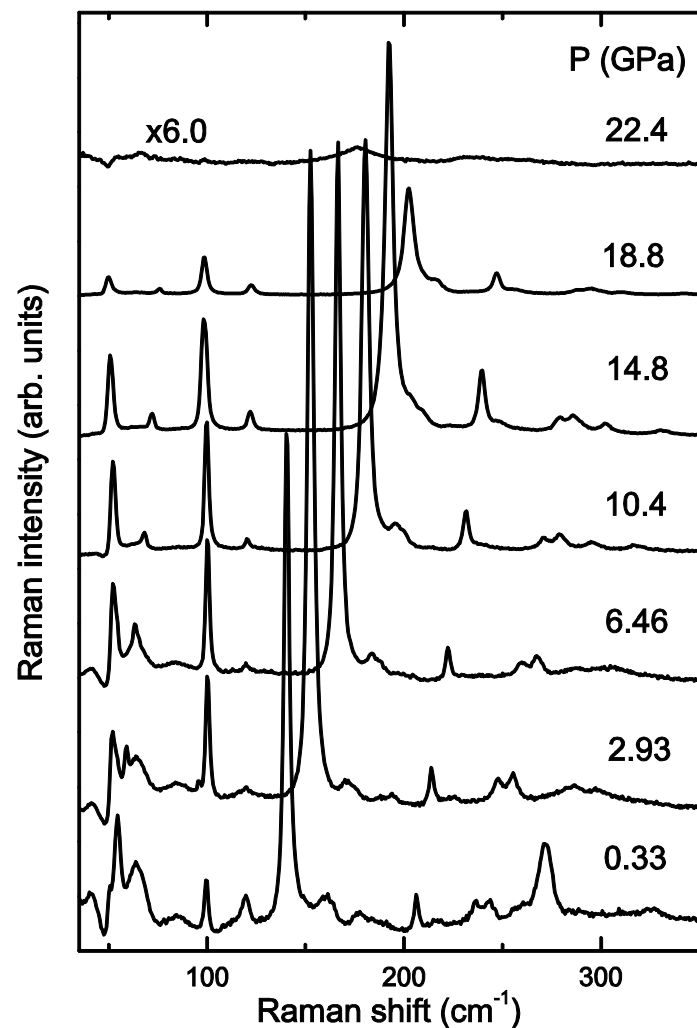
DR



DC



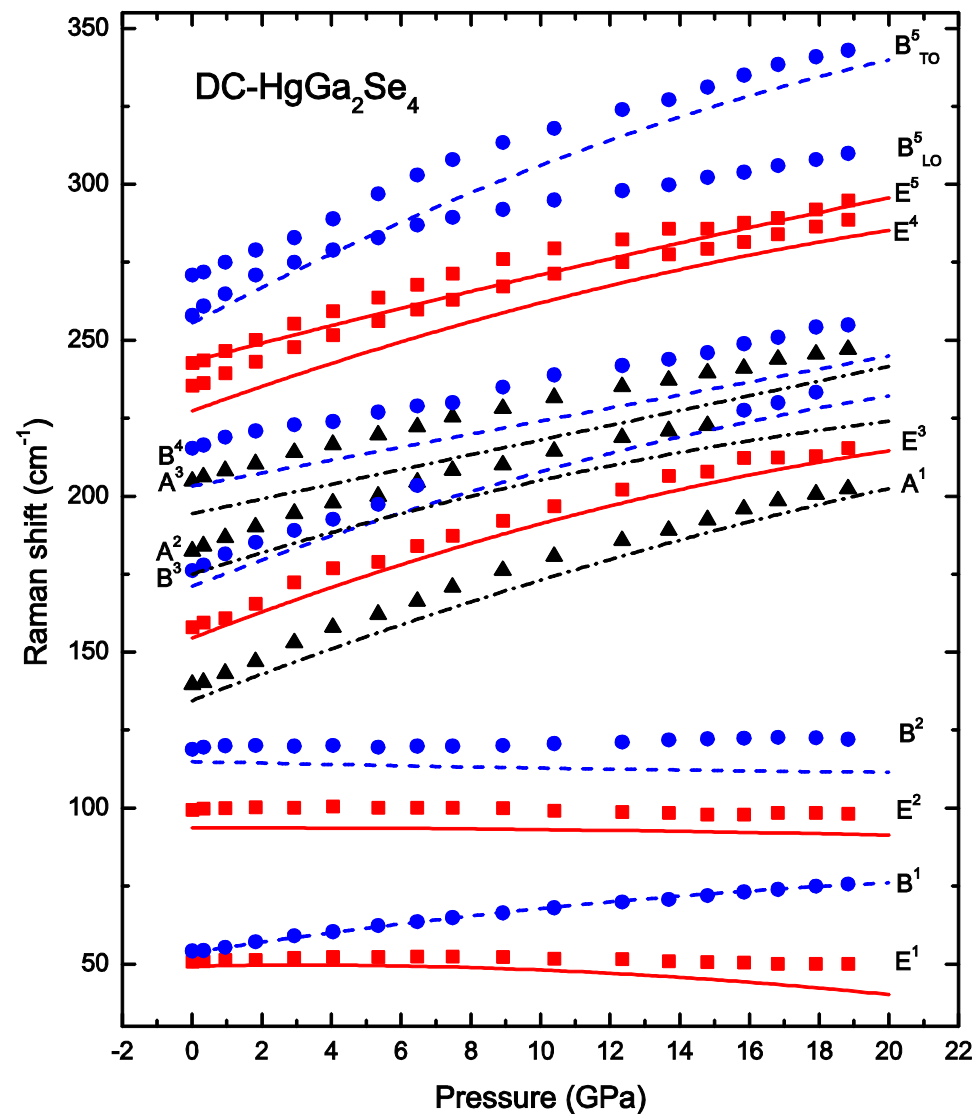
13 Raman-active optical modes: $3\text{A}+5\text{B}+5\text{E}$

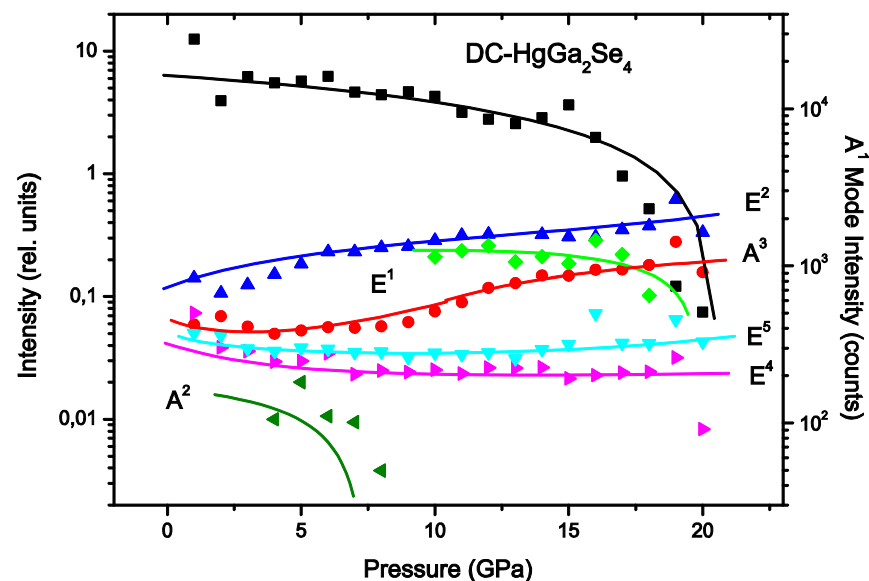
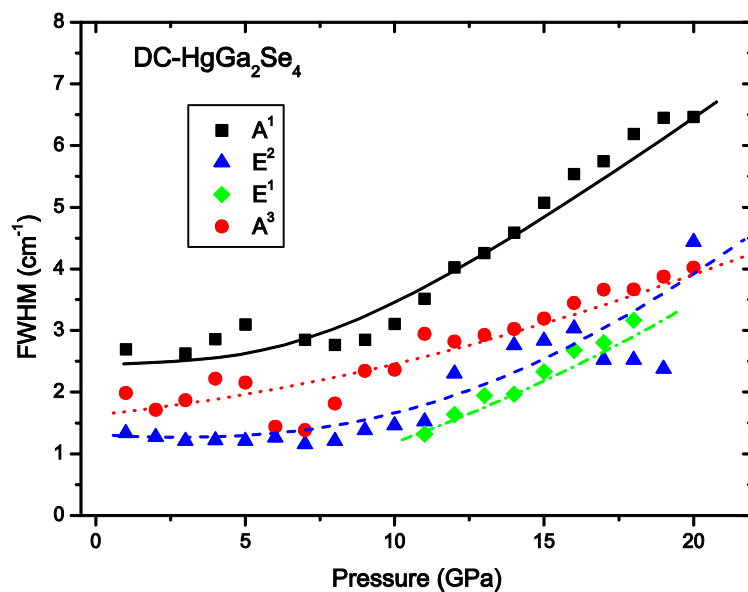
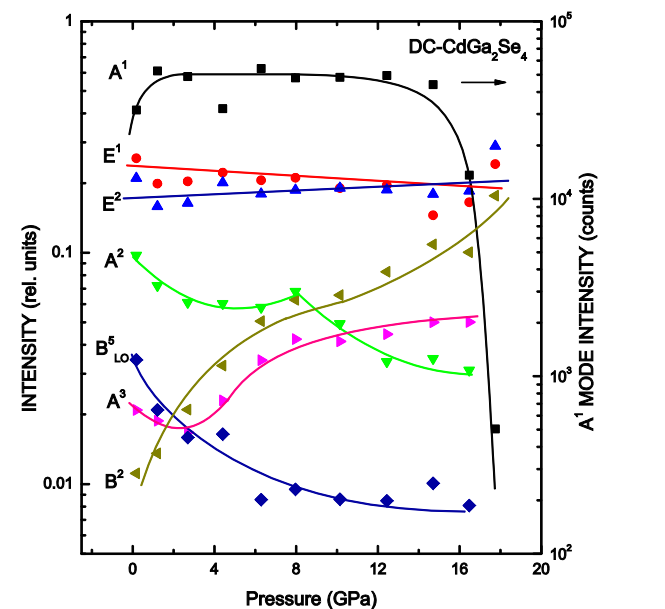
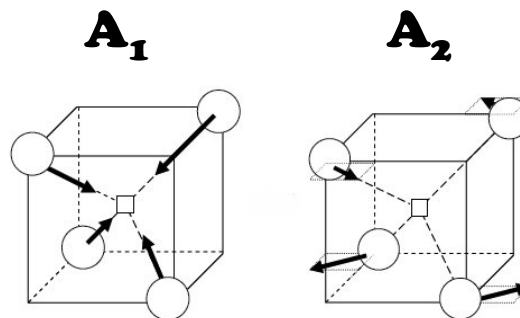
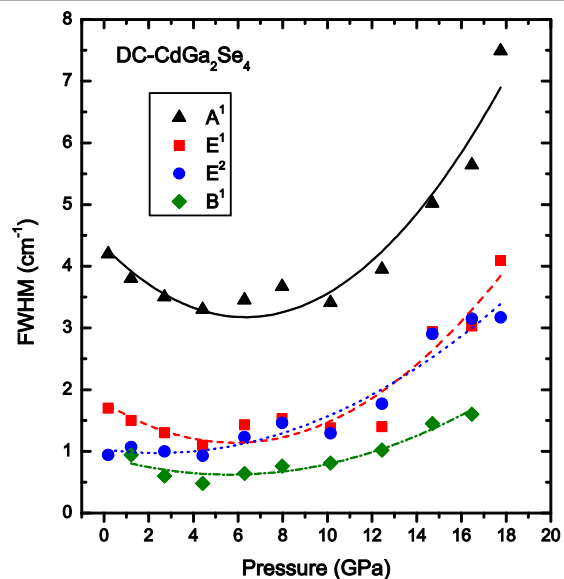


DR



DC





Primera subida en presión

CALCOPIRITA

ESTANITA

ROCKSALT

DEFECTUOSA

→

DEFECTUOSA

→

DESORDENADA

(~ 6-10 GPa)

(~ 20 GPa)

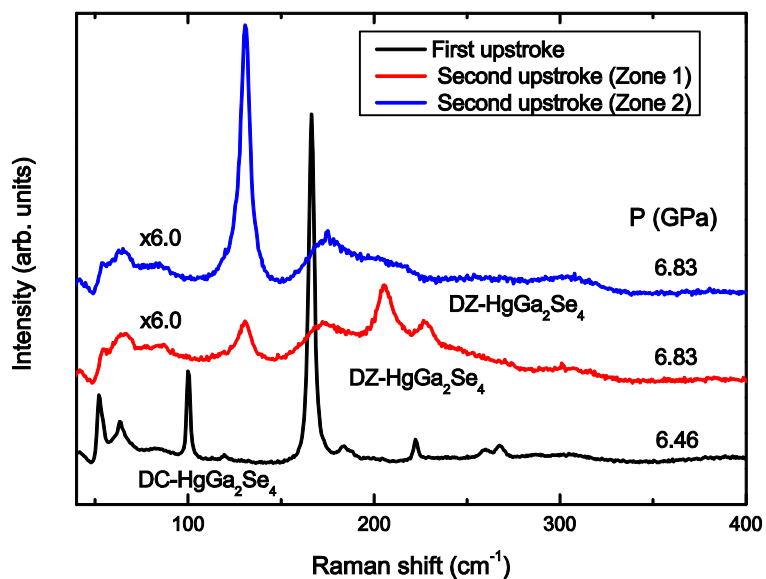
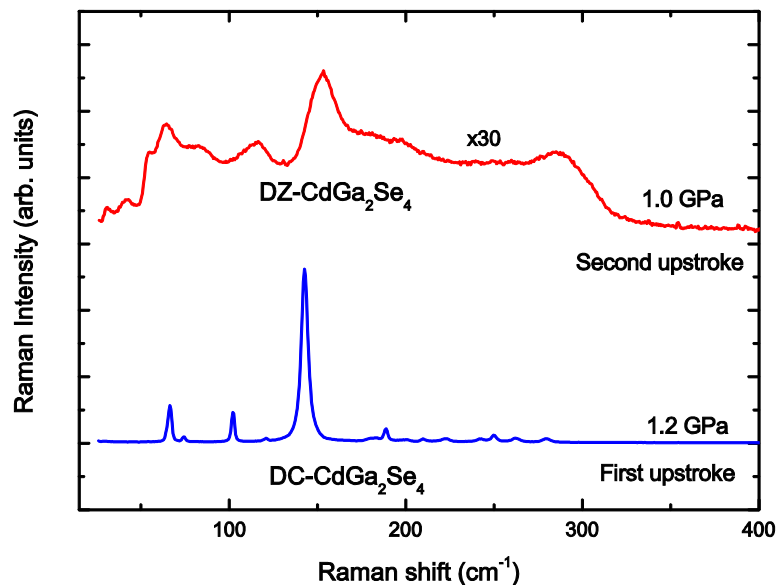
~ 20 GPa → en los dos compuestos ocurre el cambio fase a una posible fase **Rocksalt desordenada**:

- 1.- La muestra se vuelve **opaca**.
- 2.-Y no se observan **picos Raman**.

~ 6-10 GPa → en los dos compuestos se observa fenómeno de **aumento de desorden**

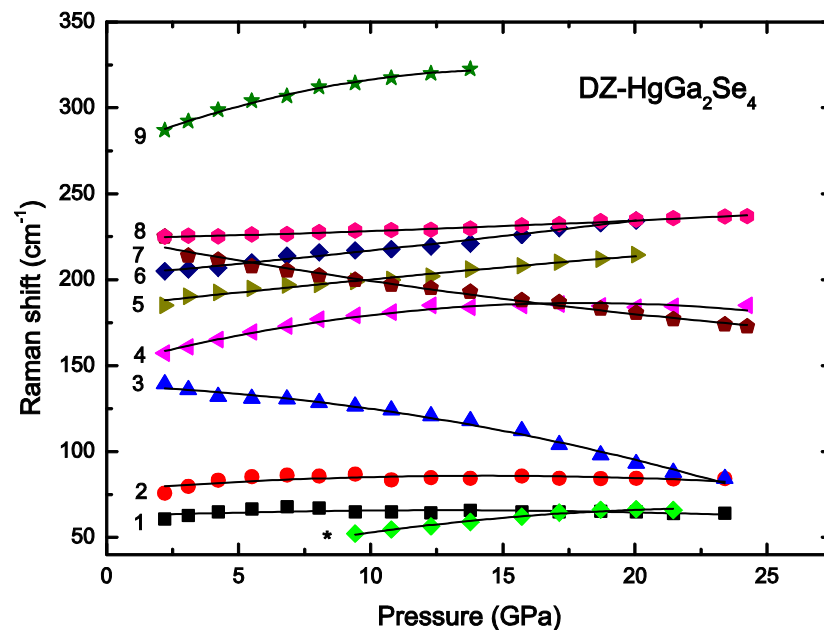
- 1.- **FWHM aumenta** (~ 6-10 GPa).
- 2.- Hay un cambio en la intensidad de algunos modos a presiones (~6 -10 GPa).
 - A2** mode **disminuye o desaparece** (~6 -10 GPa).
 - A3** mode **aumenta** (parece que hay una correlación con la disminución del modo A2).
- 3.- El **gap decrece** por el aumento del desorden (~ 6-10 GPa) en las medidas de **absorción óptica**.

Lo hemos interpretado como una posible transformación gradual en la fase **Estanita defectuosa**



En el caso del mercurio hay dos modos muy intensos con coeficiente de presión negativo que son muy intensos según que zona (3 y 7).

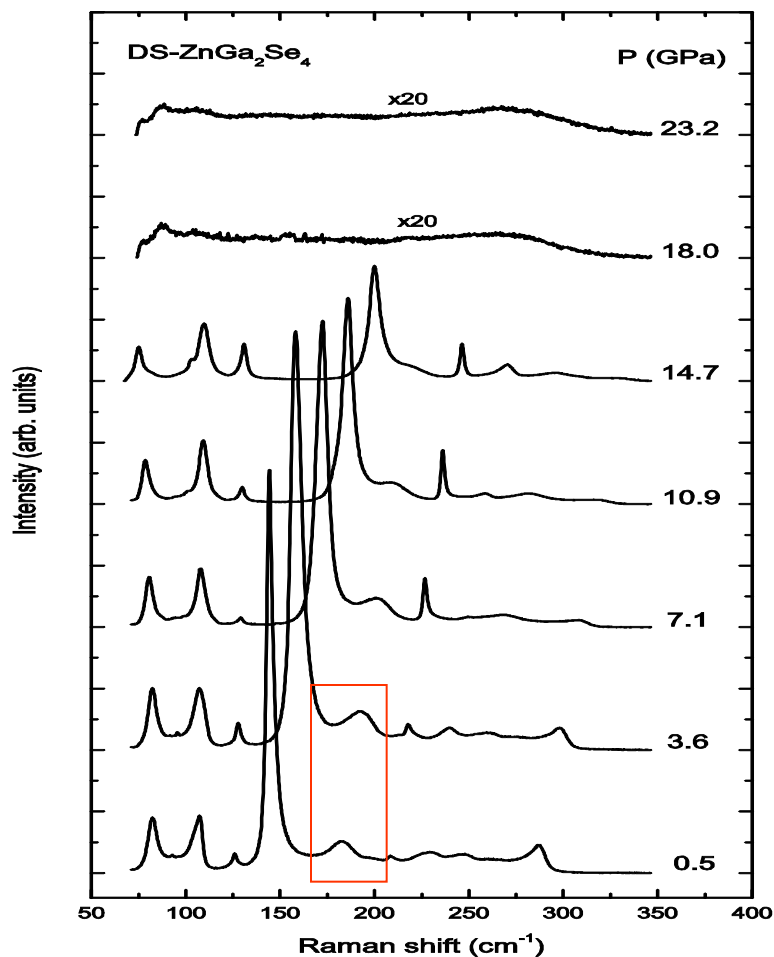
DZ



Resultados de ZnGa_2Se_4 y $\text{tt-ZnGa}_2\text{Se}_4$

12 Raman-active optical modes:

$$2A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 + 5E$$



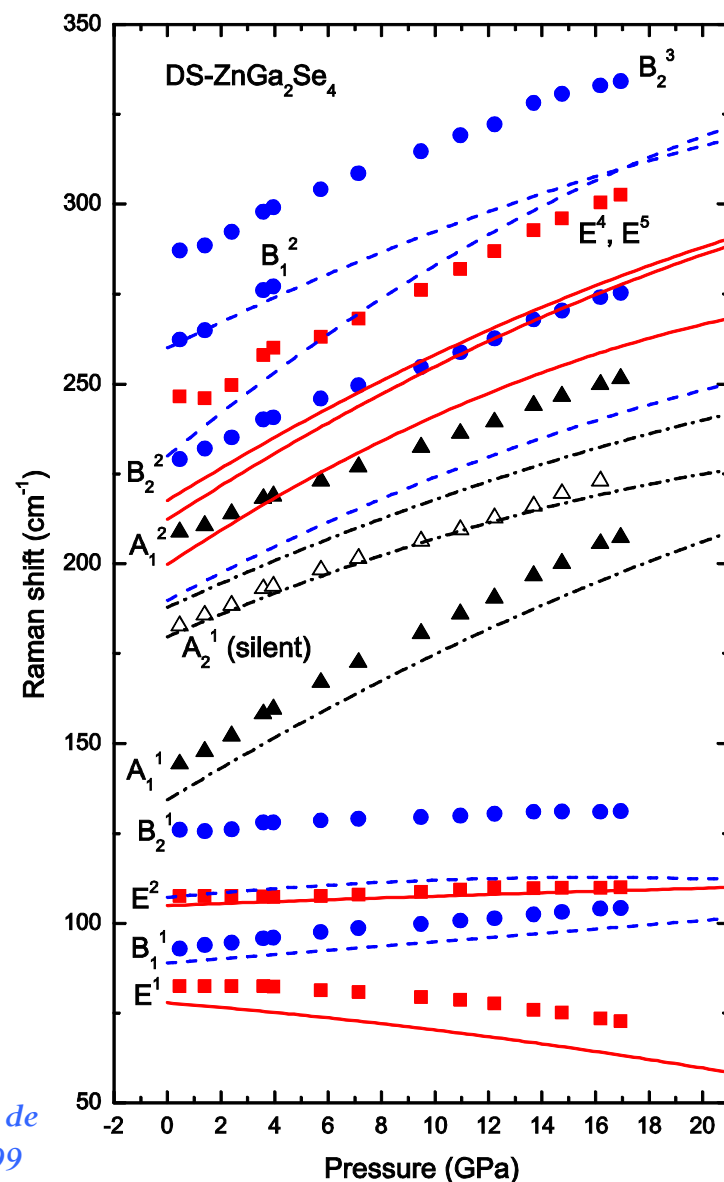
DR

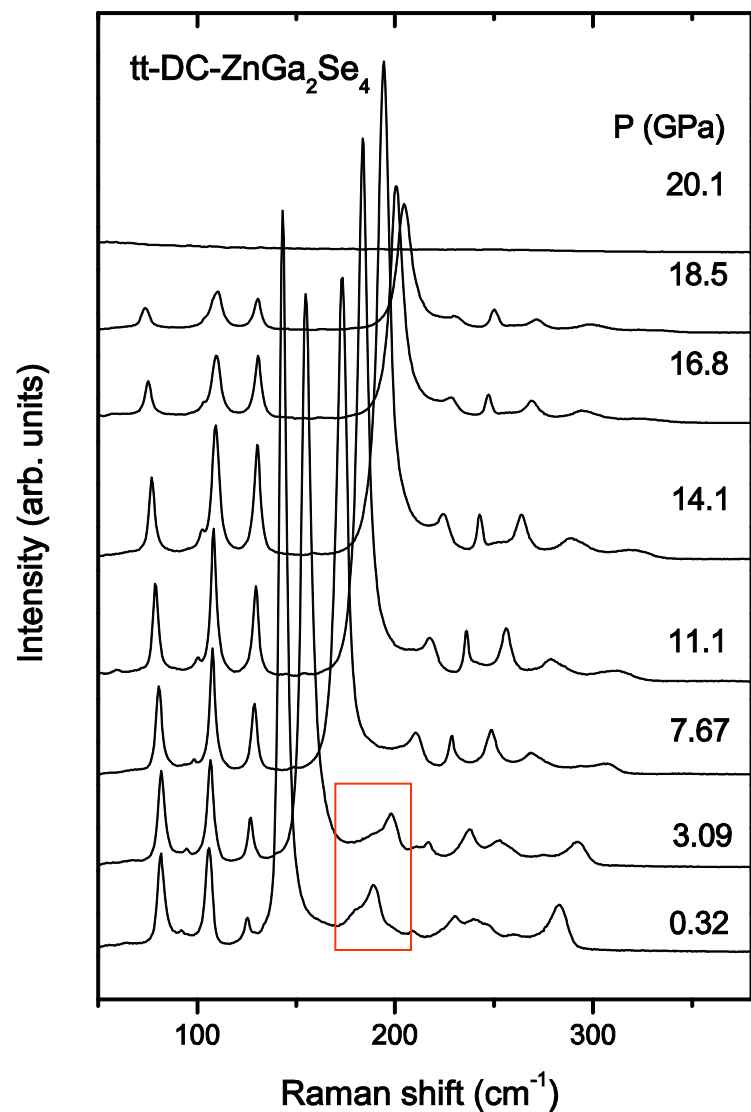


DS

Banda ancha (modo silencioso)

*Modelos de orden de
A. Eifler et al. 1999*



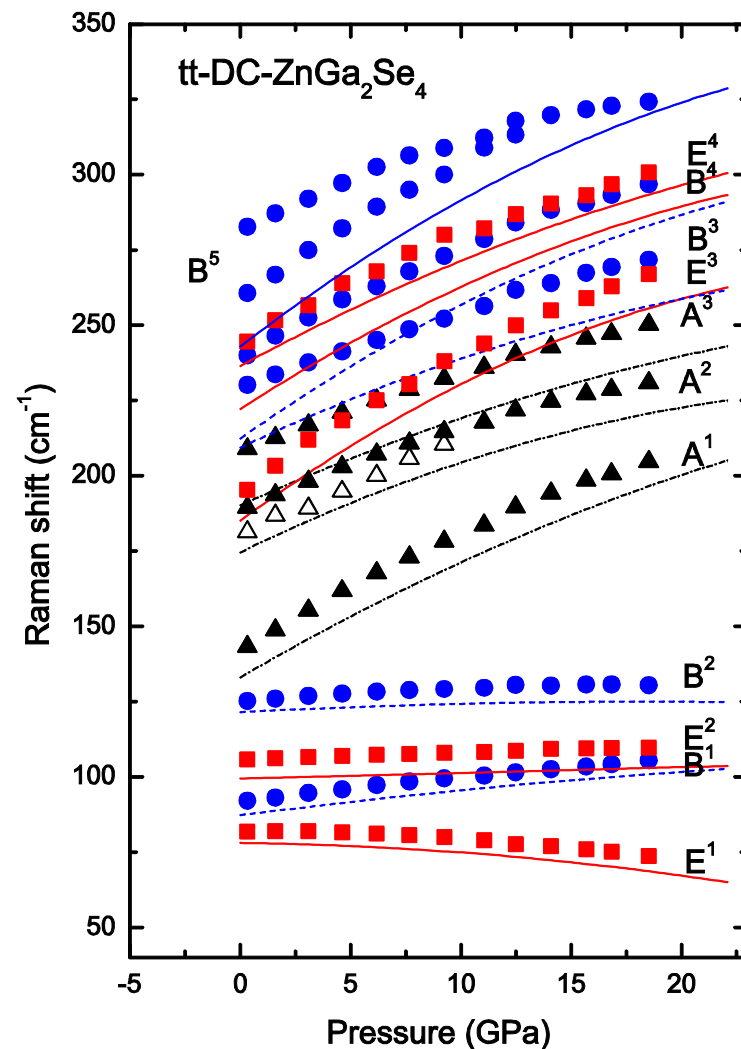


13 Raman-active optical modes: 3A+5B+5E

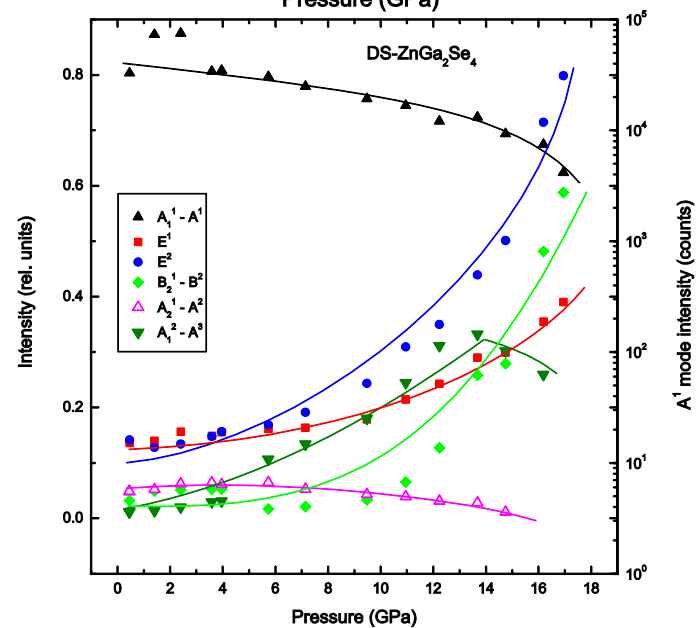
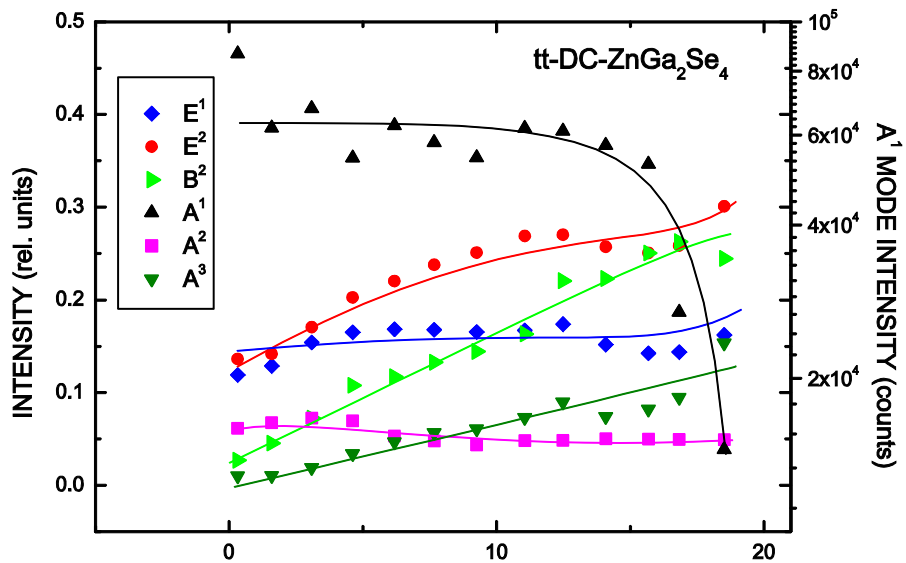
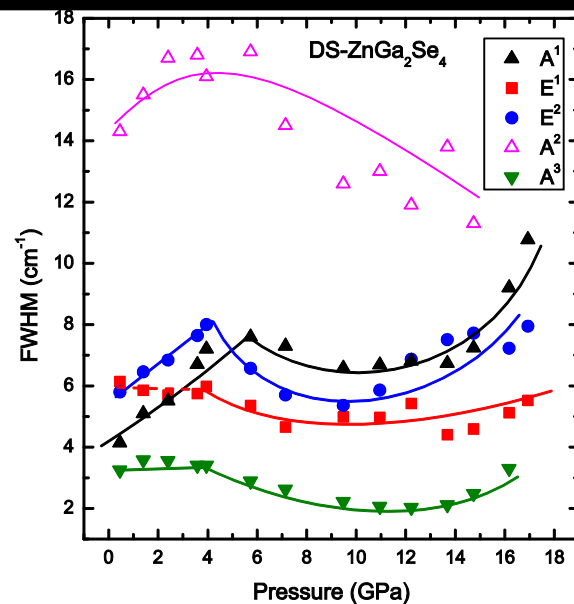
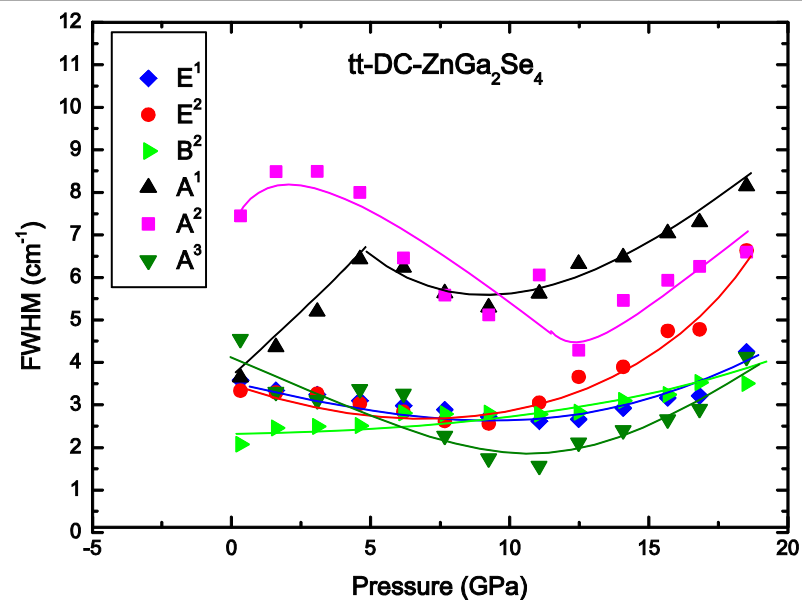
DR



DC



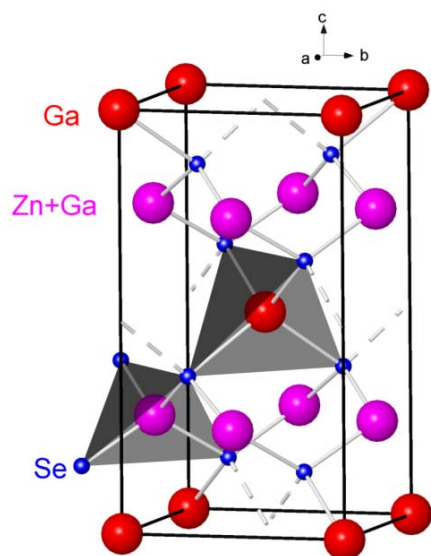
Banda ancha (modo silencioso) + Modo A₂



Banda ancha se ha usado como un **indicador del desorden**

(Tesis de Pablo Alonso Gutierrez)

I-42m \rightarrow desorden catiónico natural

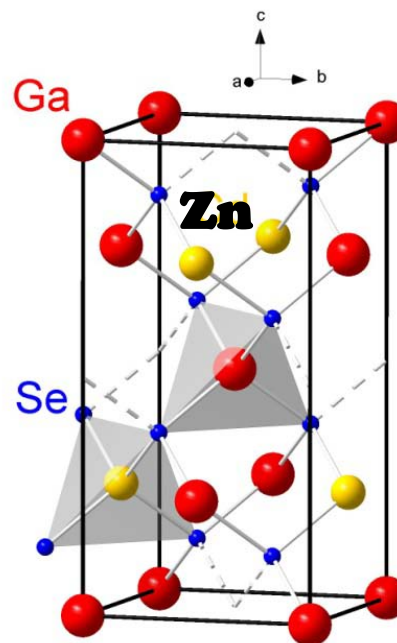


Zn+Ga \rightarrow 4d

**Vibraciones locales
de Se con frecuencia
variable a las del
modos A2**



I-4 \rightarrow cierto desorden estructural



**Zn \rightarrow 2a o 2c
Ga \rightarrow 2d**

- 1.- Ruptura de la periodicidad en la red**
- 2.- Formación de dominios locales**



DS (desorden catiónico) =====→DR

(Pamb)

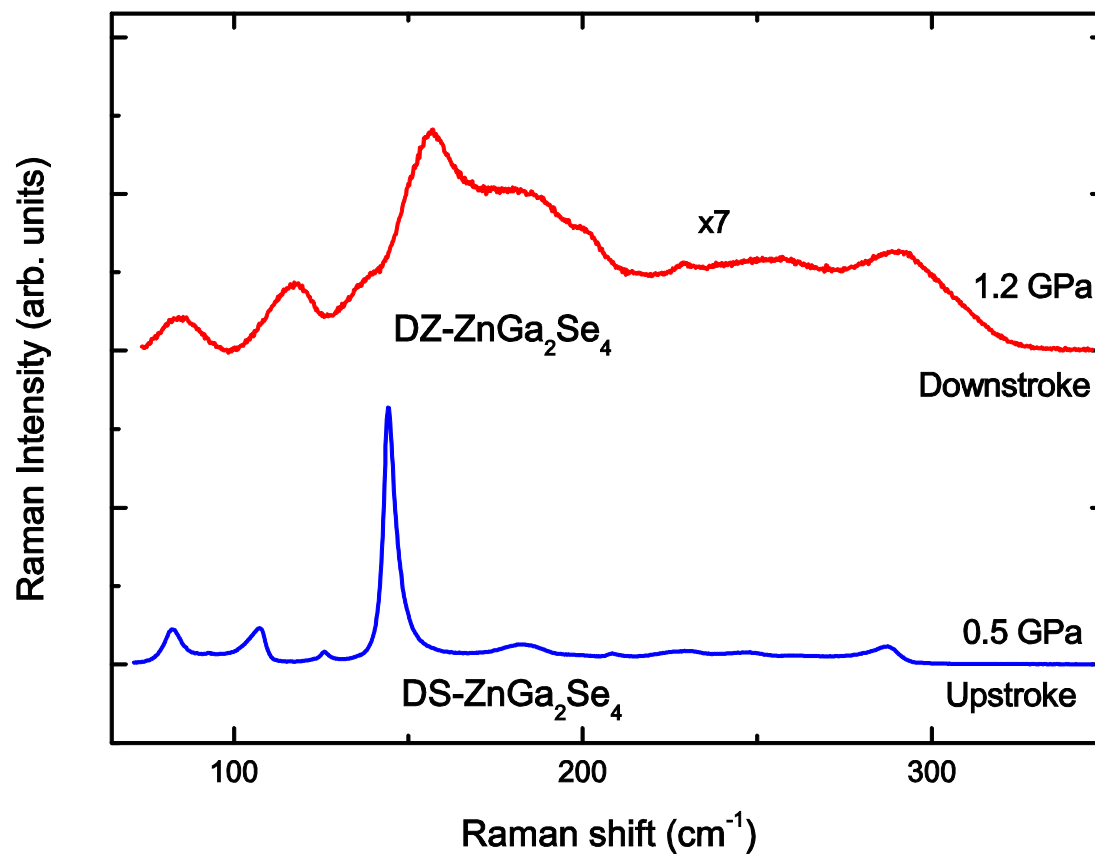
(~ 18 GPa)



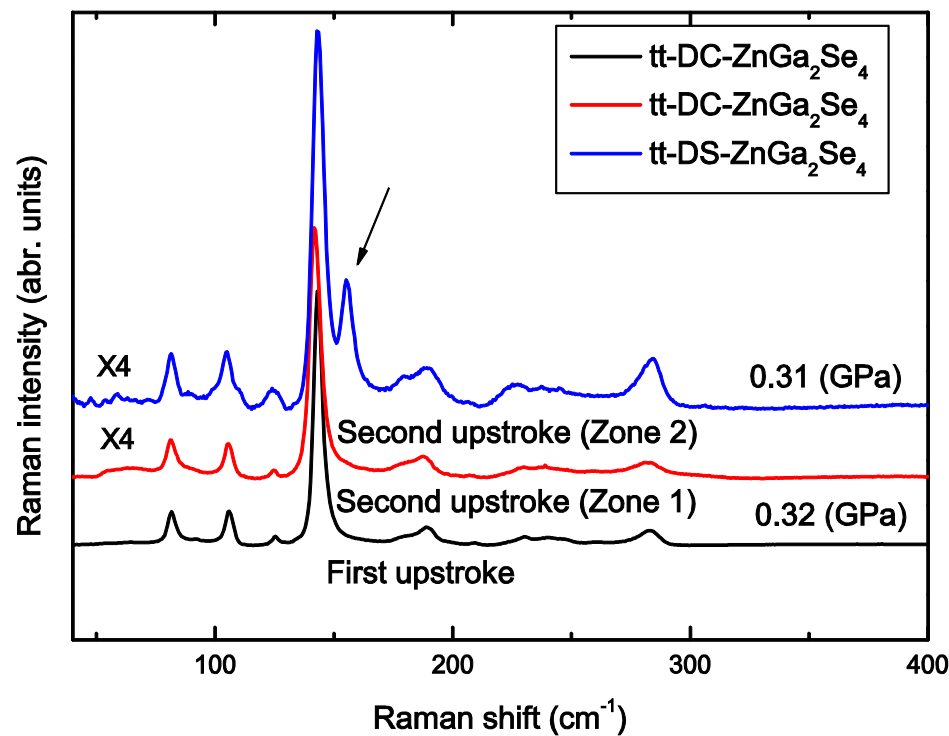
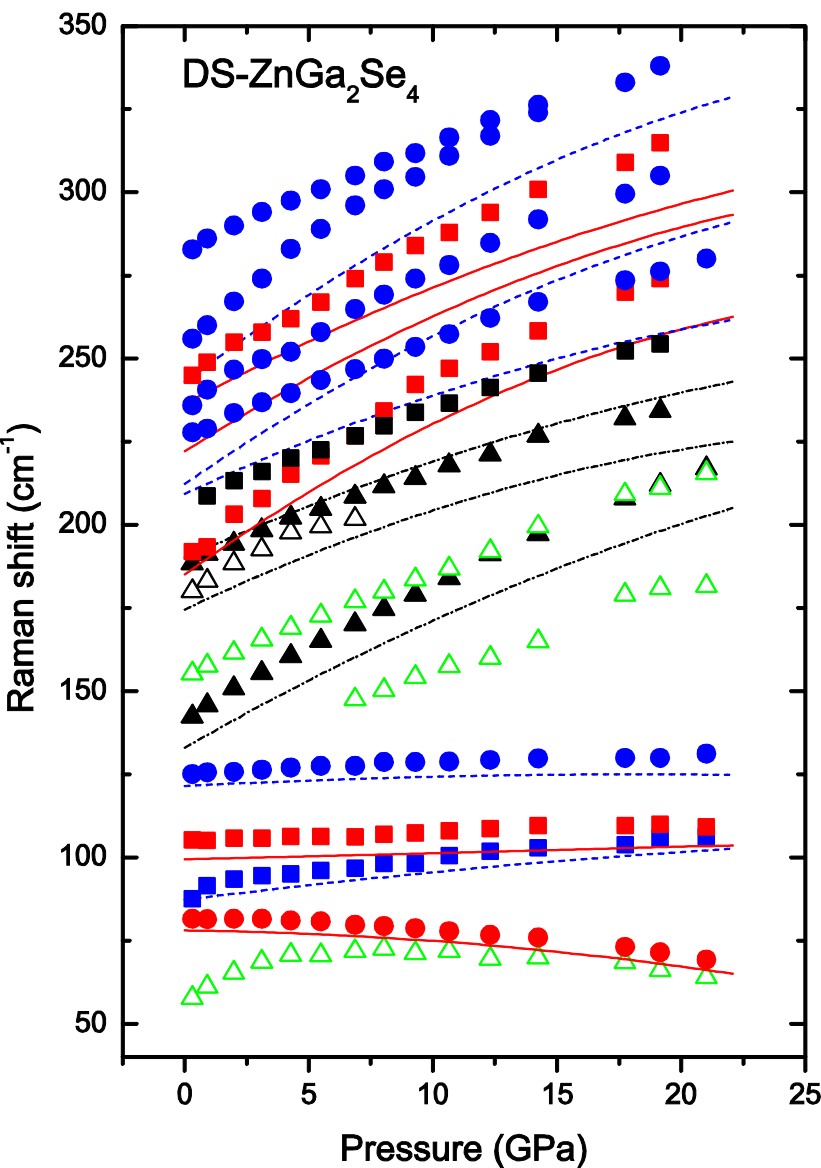
DC (cierto desorden) =====→DR

(Pamb)

(~ 20 GPa)



DZ

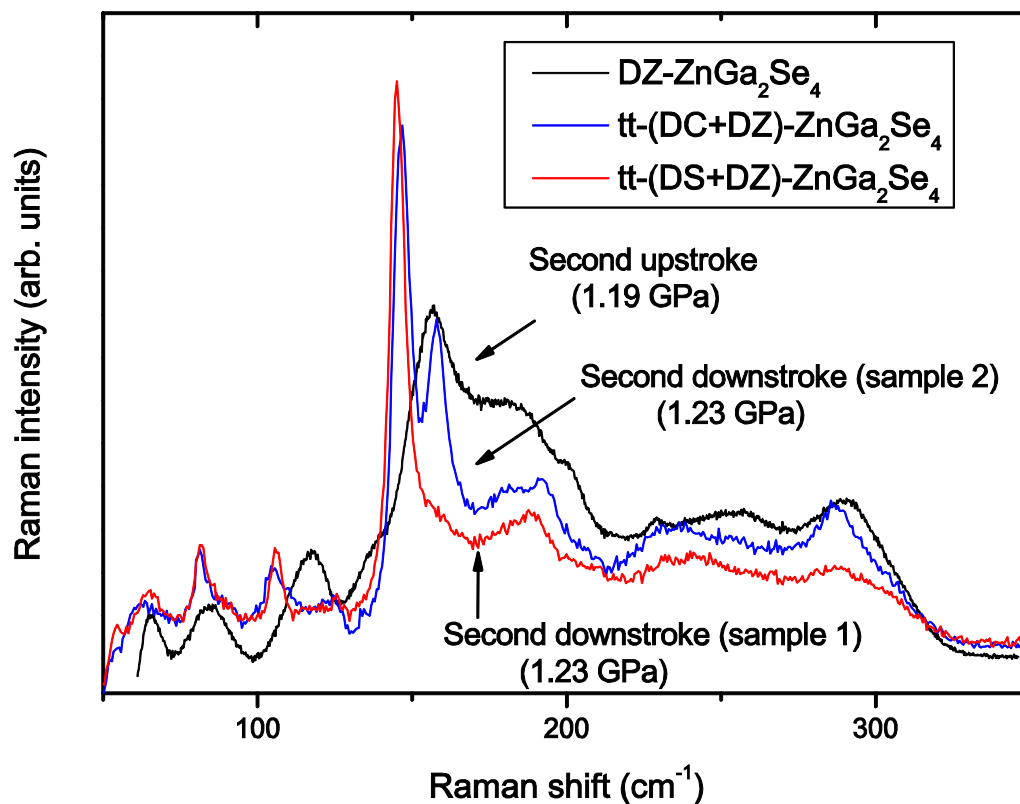
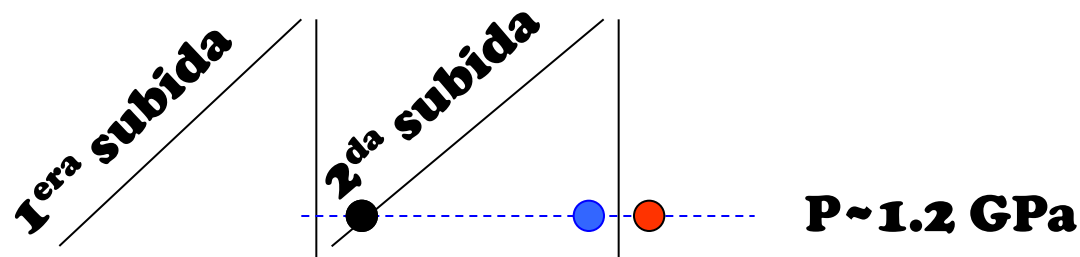


Zona 1

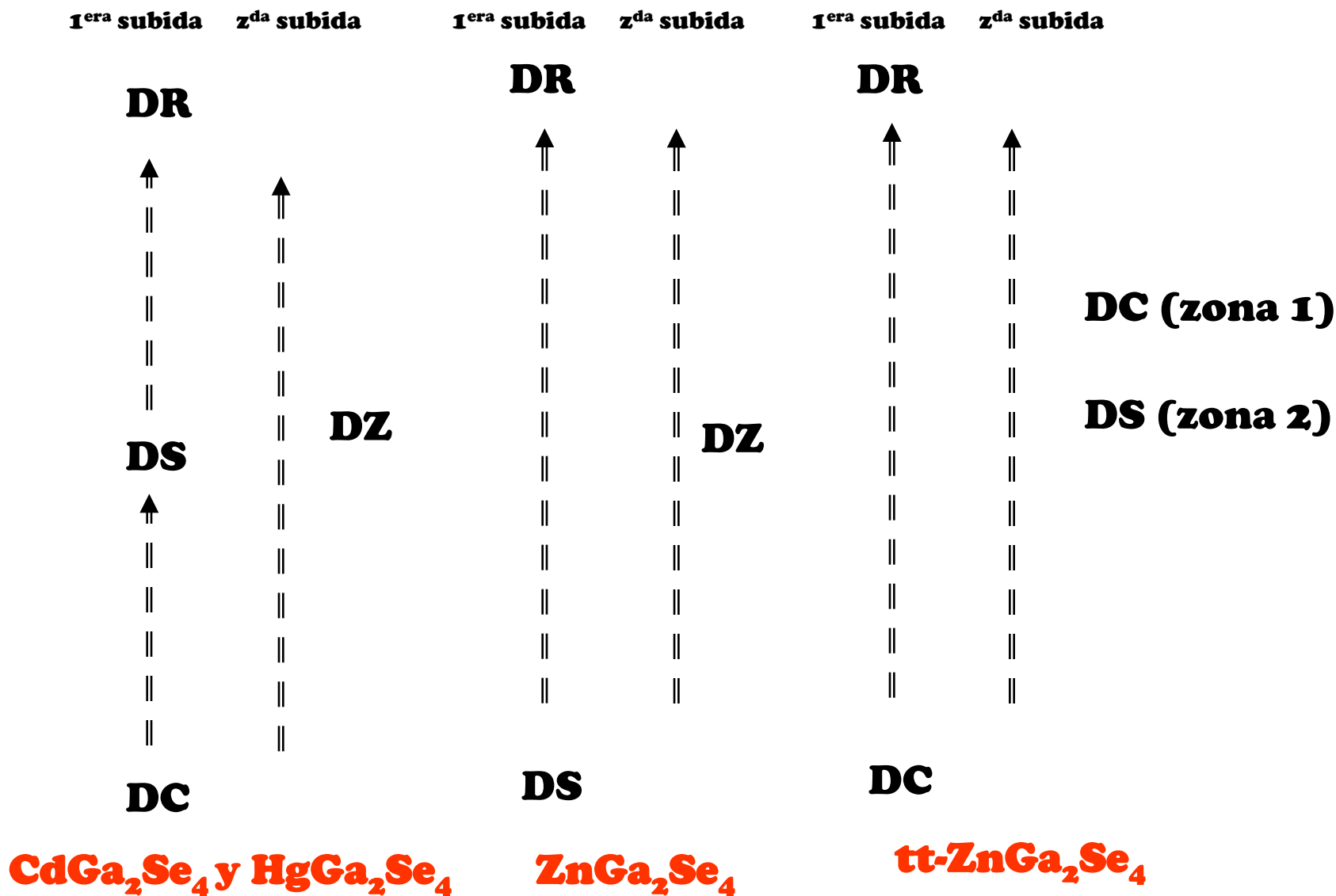
DC → DC (*reversible*)

Zona 2

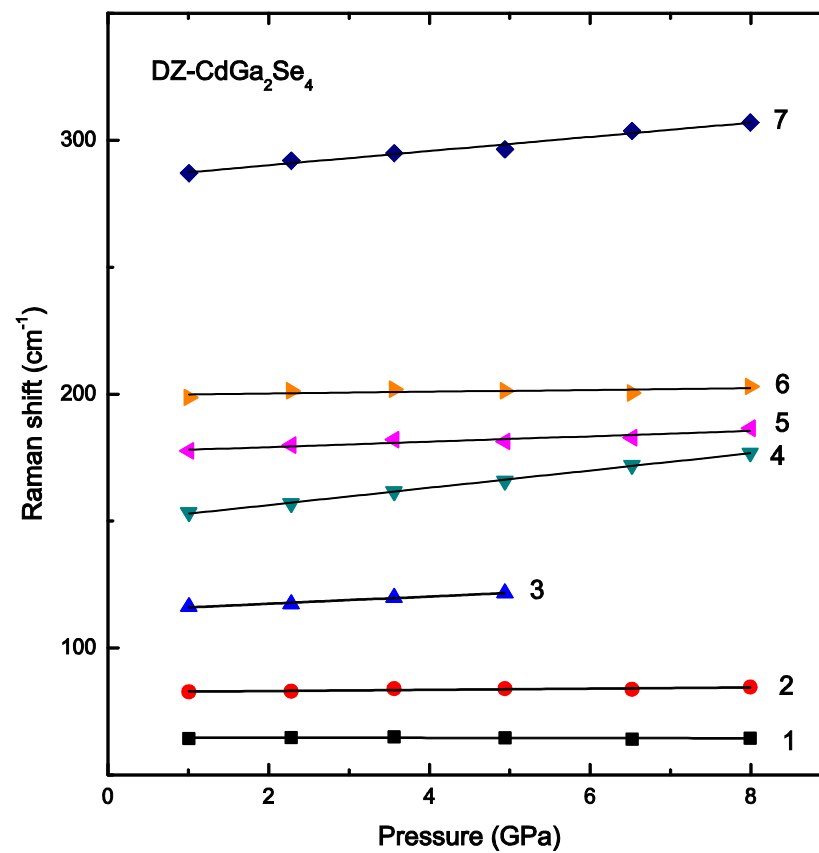
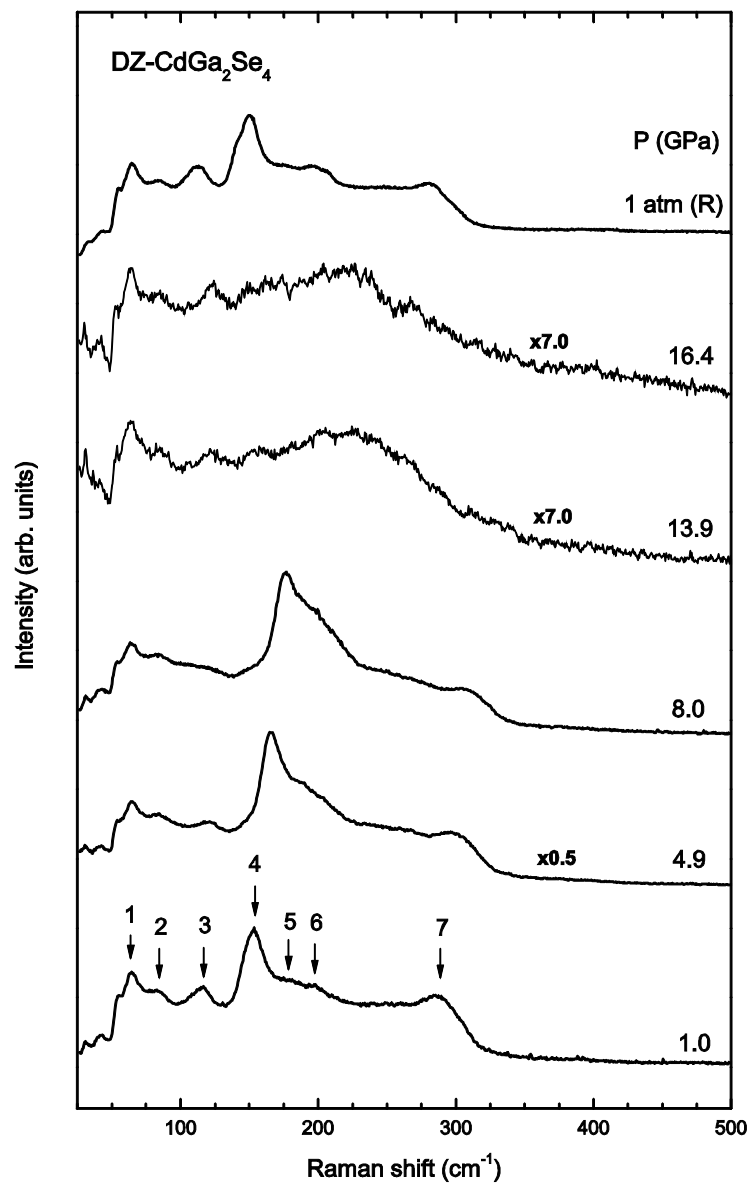
DC → DS (desorden involucrando a vacantes)

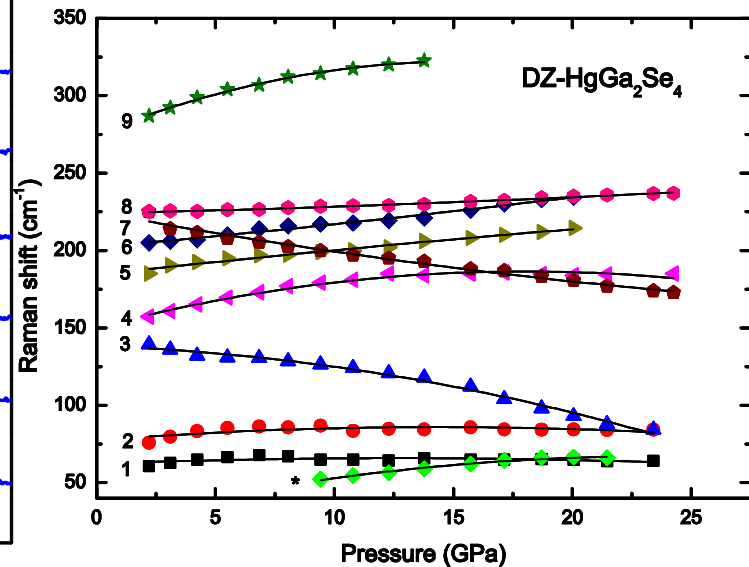
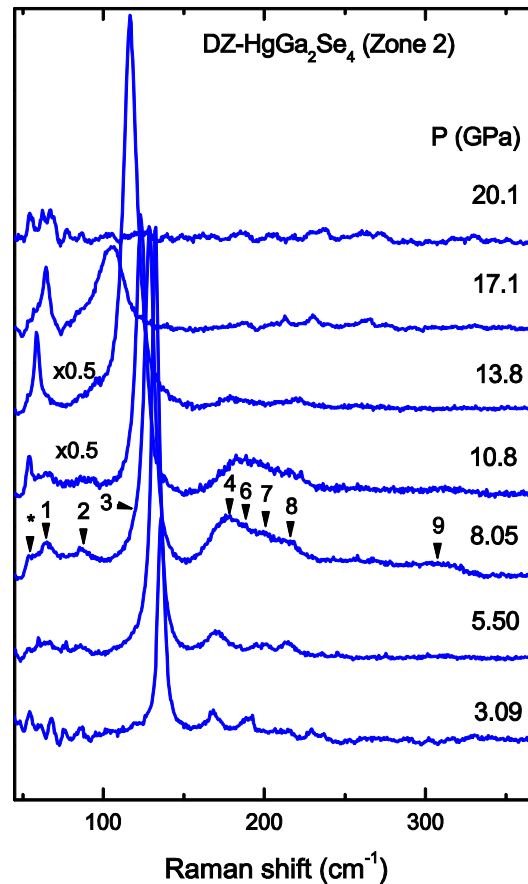
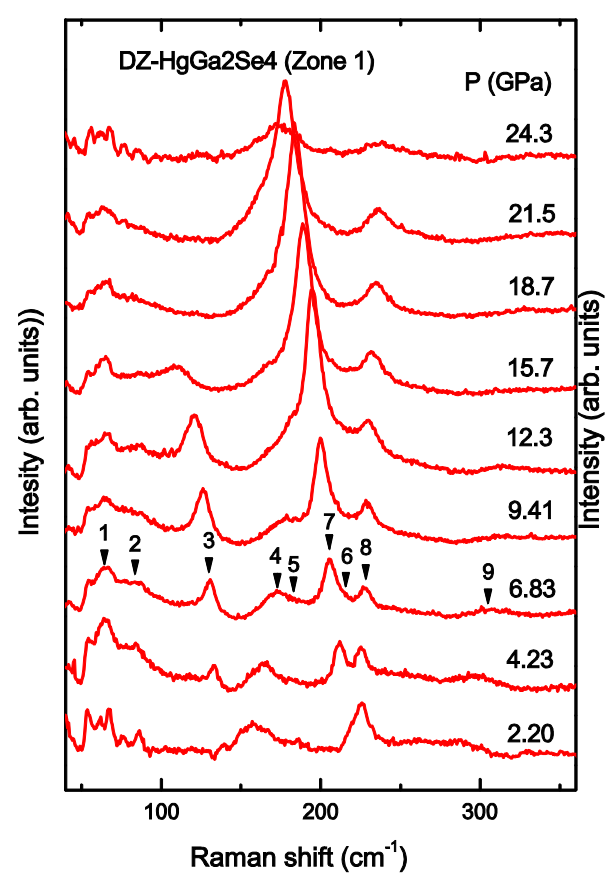


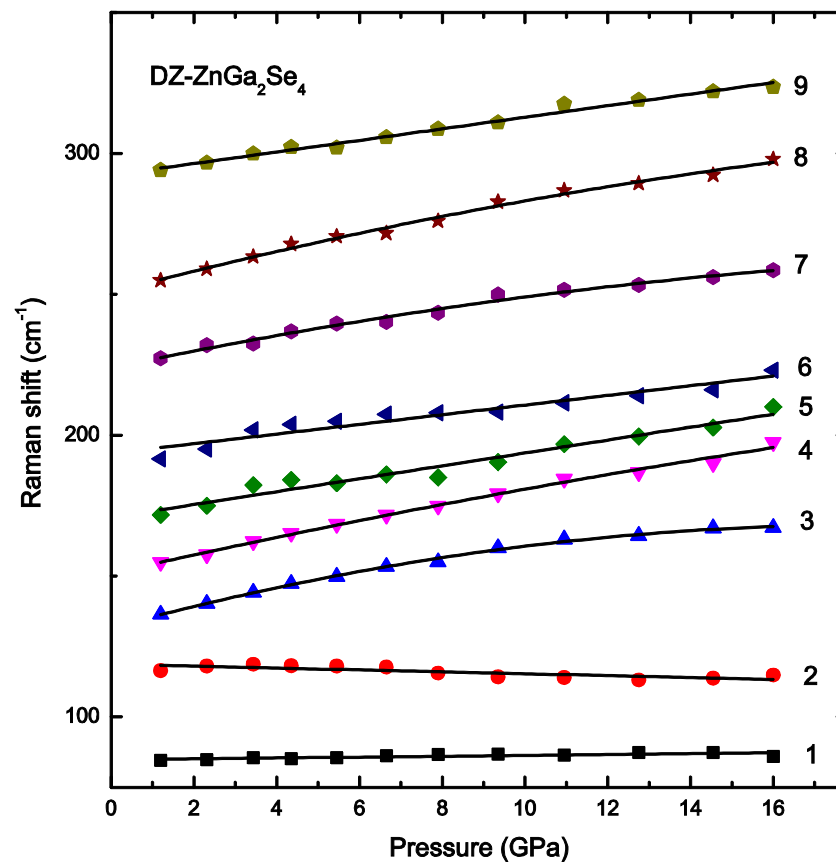
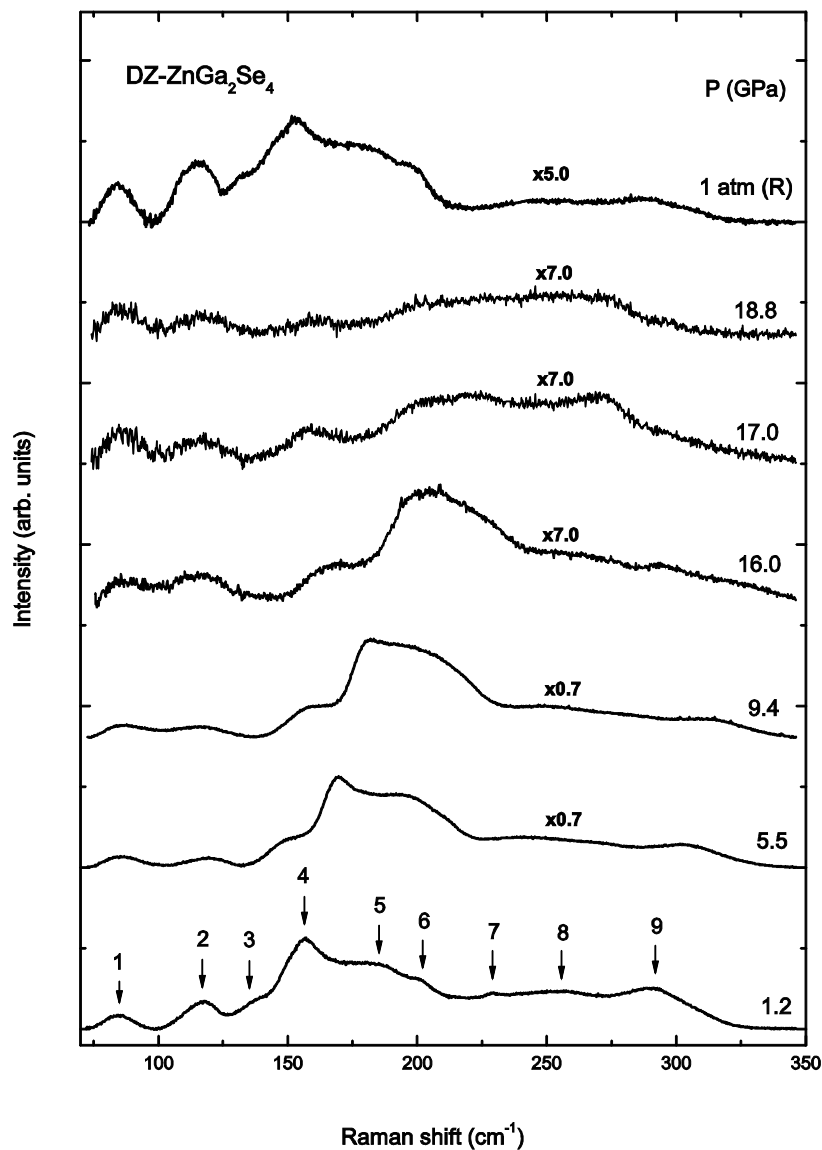
Resumen de resultados



¡Gracias por la atención!







Grupo de Altas Presiones - UPV



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Miembros:

Fco. Javier Manjón Herrera

Oscar Gomis Hilario

Rosario Vilaplana Cerdá

Óxidos y minerales II – Espectroscopía 2

III. Estructura, estabilidad y reactividad de minerales

III.a. Diagramas Presión-Temperatura-Composición (PTx) y propiedades físicas de materiales con composición ABO_3 , ABO_4 , y AB_2O_4

Resumen de actividades 2007-2010

Actividades planeadas para 2011-2012

Óxidos y minerales II – Espectroscopía 2

Óxidos (ABX_4)

Chelitas

- ✓ Absorción óptica y Raman en wolframatos ($CaWO_4$, $SrWO_4$, $BaWO_4$, $PbWO_4$) (UV, UPV, ULL2)

Wolframitas

- ✓ Absorción óptica y Raman en wolframatos ($HgWO_4$, $ZnWO_4$, $CdWO_4$, $CuWO_4$, $MgWO_4$, $MnWO_4$) (UV, UPV, UNICAN, ULL2, UCM)

Zircones - Monazitas

- ✓ Absorción óptica y Raman en vanadatos (YVO_4 , $ScVO_4$, $NdVO_4$, $CeVO_4$) (UV, UPV, ULL2, UCM)

Baritas (iniciados...)

- ✓ Raman en $BaSO_4$, $SrCrO_4$, $PbCrO_4$ (UV, UPV, ULL2)

Diagrama de Bastide

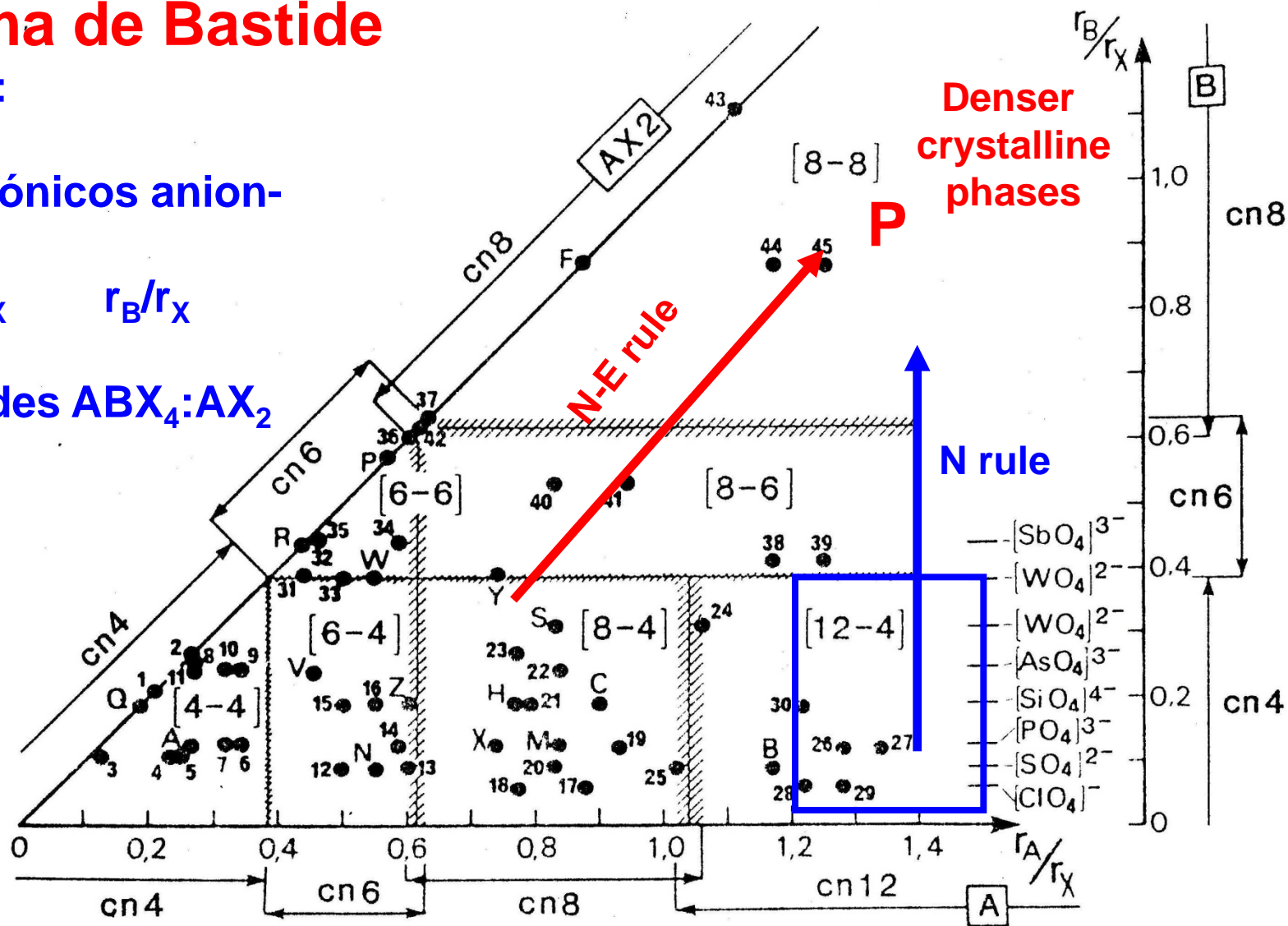
basado en:

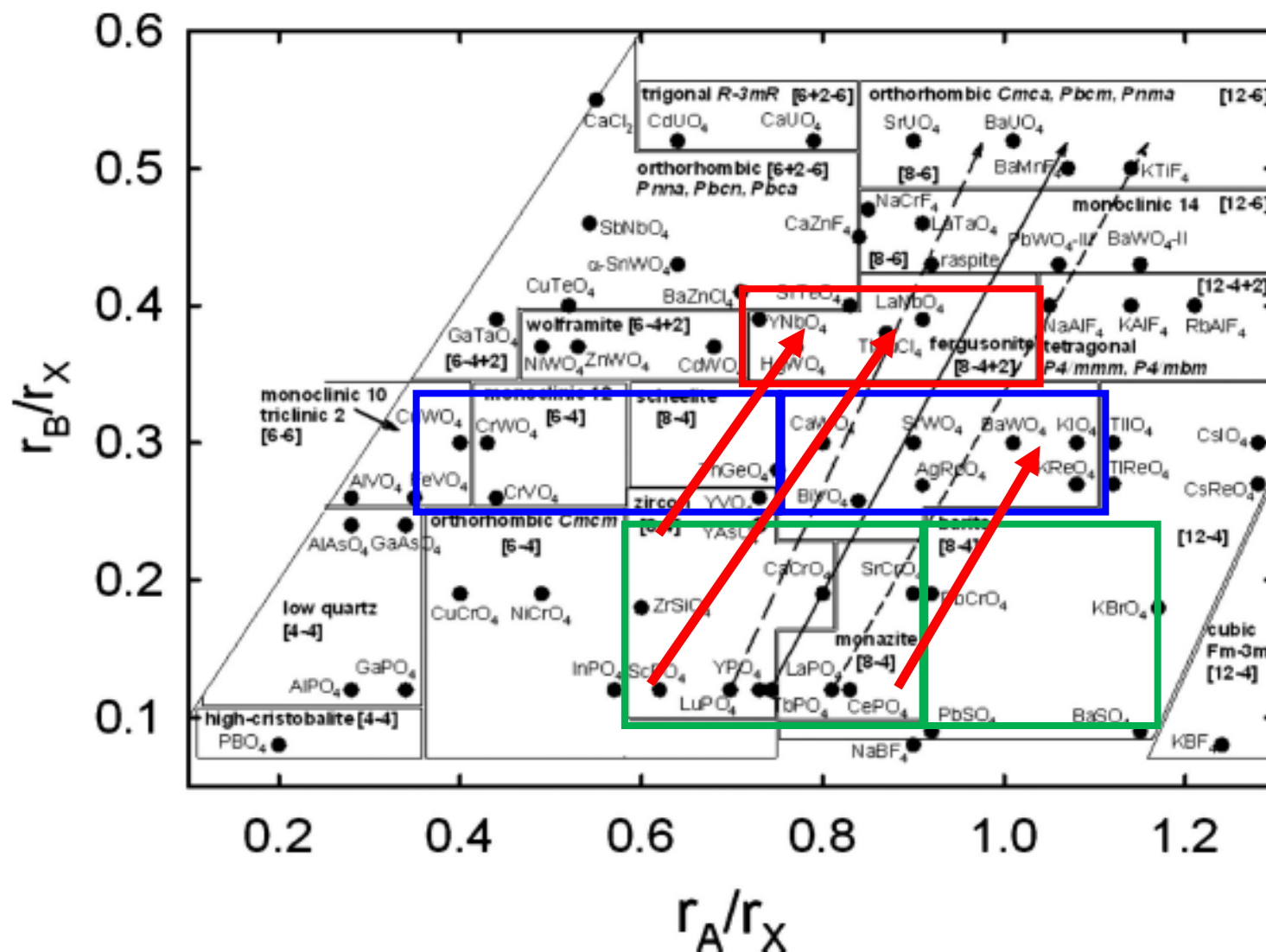
1) Radios iónicos anion-cation

$$r_A/r_X \quad r_B/r_X$$

2) Similitudes $ABX_4:AX_2$

3) $r_A > r_B$





D. Errandonea & F. J. Manjon, Progress in Materials Science 53 (2008) 711–773

Efectos de la presión:

- 1) decrecimiento de radios iónicos (especialmente de aniones)
- 2) repulsión entre cationes

A.W. Sleight, Acta Cryst. B 28, 2899 (1972)

Caso 1

Incremento de r_A/r_X y r_B/r_X

Regla N-E

Caso 2

r_A/r_X cte o decrece y
 r_B/r_X aumenta

Regla N o N-O

Las transiciones de fase en compuestos ABO_4 bajo presión satisfacen la regla N-E del diagrama de Bastide. Algunas transiciones de fase como la chelita-wolframita se pueden observar bajo condiciones no hidrostáticas

Óxidos y minerales II – Espectroscopía 2

Óxidos (ABX_3 y AB_2X_4)

Espinelas (y derivados)

- ✓ Raman en $ZnAl_2O_4$ y $ZnGa_2O_4$ (UPV, UV, ULL2, Moldavia)
- ✓ Raman en $NiAl_2O_4$ y $SrAl_2O_4$ (previstos) (UPV, UV, ULL2, UJI, UNIZAR)
- ✓ Raman y PL en $BaGd_2O_4:Eu$ y Tb , $BaLa_2O_4:Eu$, $SrLa_2O_4:Eu$,
 $Al_{0.8}Gd_{1.2}O_3:Eu$, $Mg_xZn_{1-x}Gd_2O_4:Eu$ (previstos) (UPV, ULL1, ULL2, India)

Calcitas (iniciados...)

- ✓ Raman en $ScBO_3$ (UV, UPV, México)

Lattice dynamics of ZnAl_2O_4 and ZnGa_2O_4 under high pressure

S. López-Moreno^{1,*}, P. Rodríguez-Hernández¹, A. Muñoz¹, A. H. Romero², F. J. Manjón³, D. Errandonea⁴, E. Rusu⁵, and V. V. Ursaki⁵

Ann. Phys. (Berlin) 523, No. 1–2, 157–167 (2011)

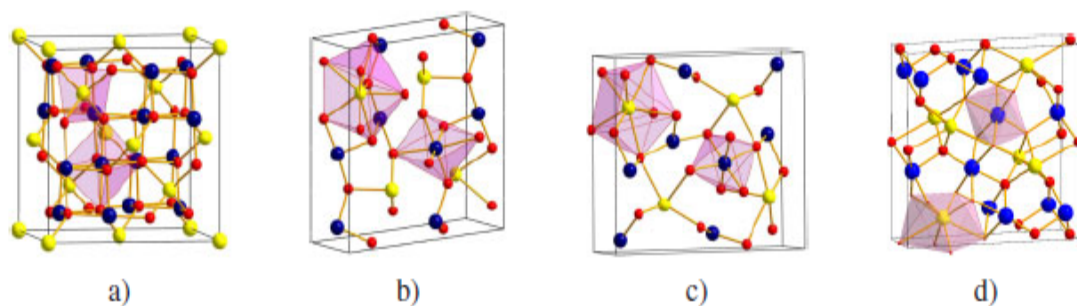
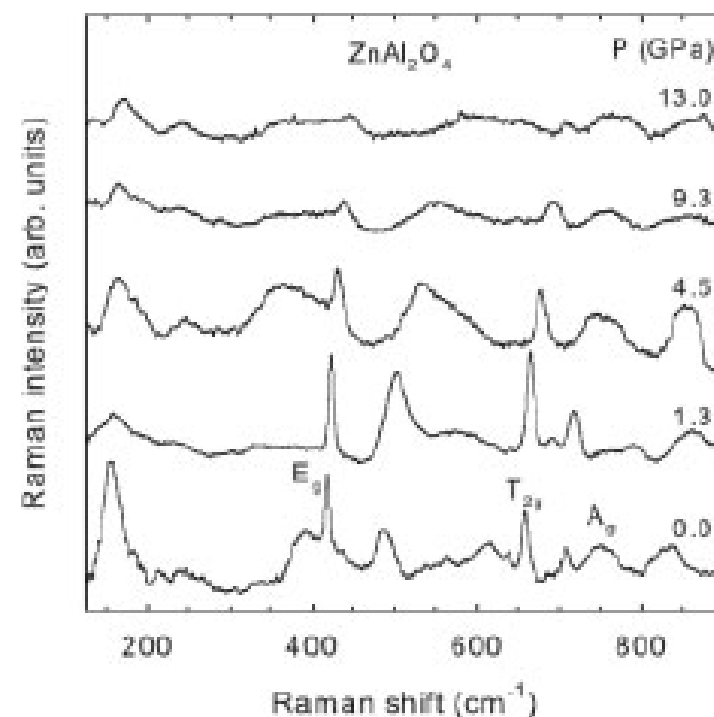


Fig. 1 (online colour at: www.ann-phys.org) Unit cell of the AB_2O_4 structures a) cubic spinel, b) marokite-type, c) CaFe_2O_4 -type, and d) CaTi_2O_4 structure. The atom color palette for A(Zn), B(Ga or Al), and O are yellow, blue, and red, respectively.



Óxidos y minerales II – Espectroscopía 2

Óxidos (AX)

- ✓ Absorción óptica en w-ZnO:M (M=Al,Ga,In) (UV)

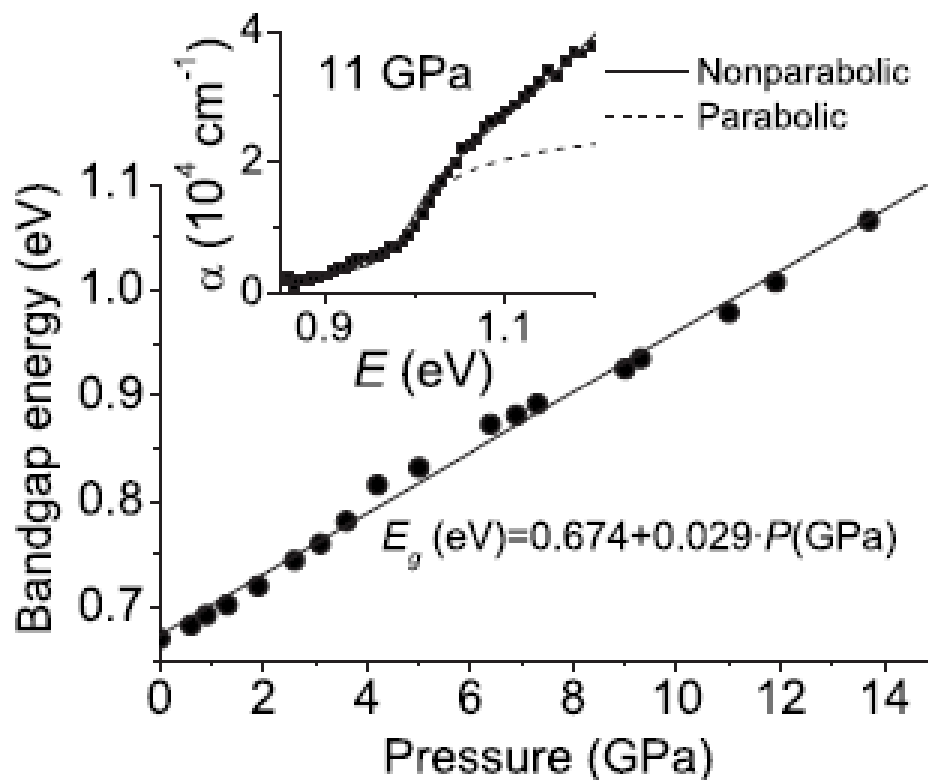
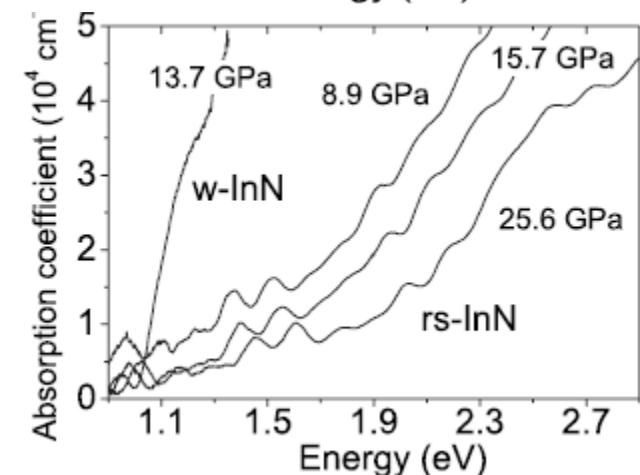
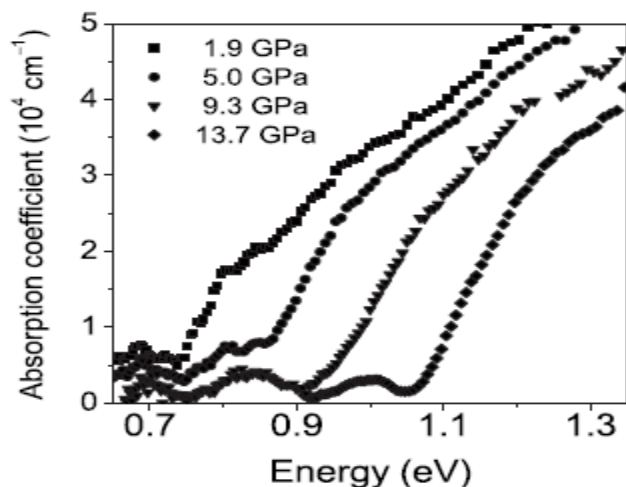
Nitruros (AX)

- ✓ Raman en w-AlN (UV, UPV)
- ✓ Absorción óptica y Raman en w-InN (UV, UPV, ICTJA-CSIC-Barcelona)

Electronic structure of wurtzite and rocksalt InN investigated by optical absorption under hydrostatic pressure

J. Ibáñez,^{1,2,a)} A. Segura,¹ F. J. Manjón,³ L. Artús,² T. Yamaguchi,⁴ and Y. Nanishi⁴

APPLIED PHYSICS LETTERS 96, 201903 (2010)



Óxidos y minerales II – Espectroscopía 2

Sulfuros, Seleniuros y Telururos (AX y AB_2X_4)

Laminares

- ✓ Absorción óptica y magneto-óptica en InSe (UV, UNICAN)

Espinelas

- ✓ Absorción óptica en espinelas Aln_2S_4 ($A=Mg, Cd, Mn$)

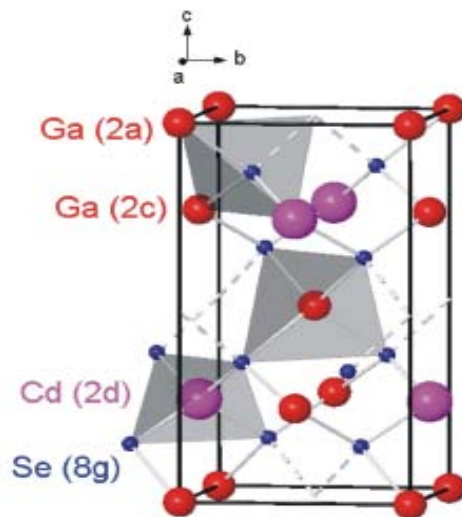
(UPV, UV, ULL2, UCM, Moldavia)

Calcopirita y estanita defectuosa

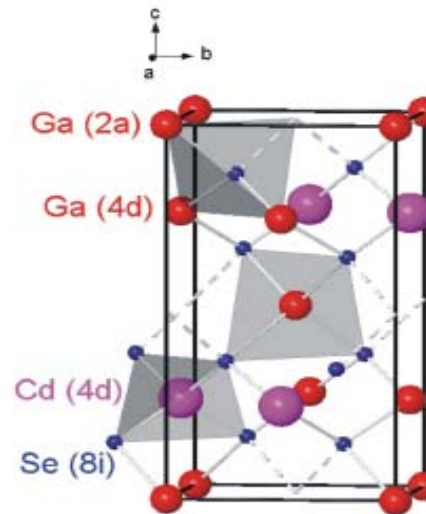
- ✓ Absorción óptica y Raman en AB_2X_4 ($A=Zn, Cd, Hg$; $B=Al, Ga$; $X=S, Se, Te$)

(UPV, UV, ULL2, UCM, Moldavia)

Semiconductores AB_2X_4 (A=Zn,Cd,Hg; B=Al,Ga; X=S,Se)



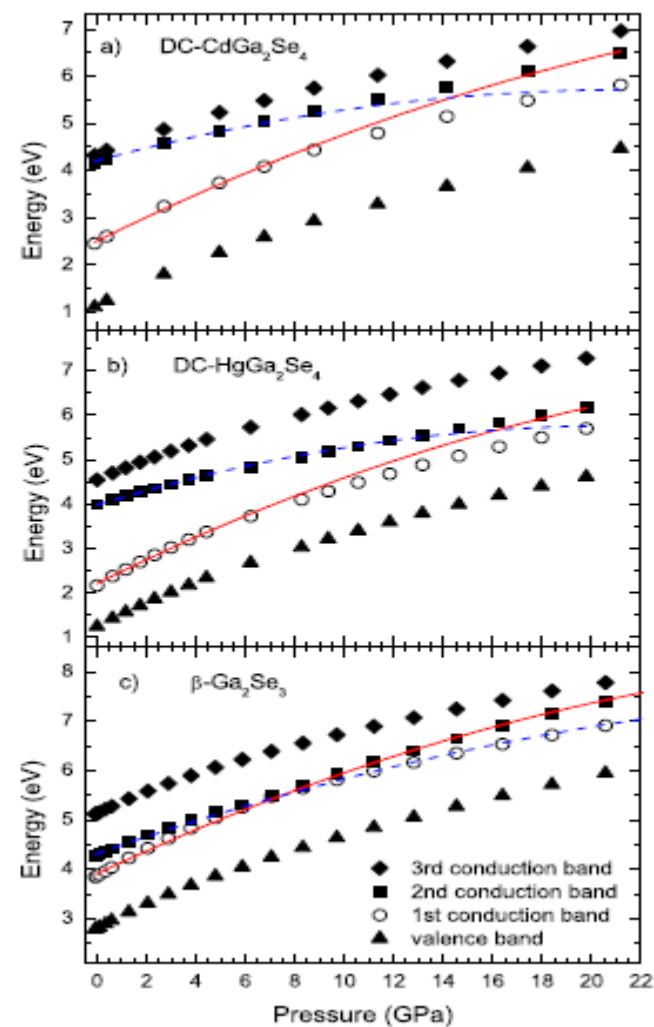
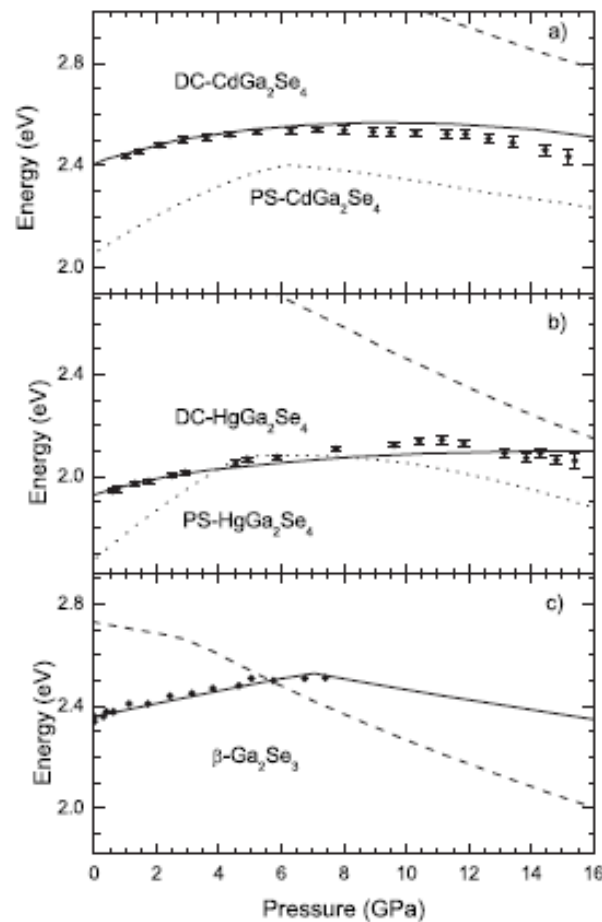
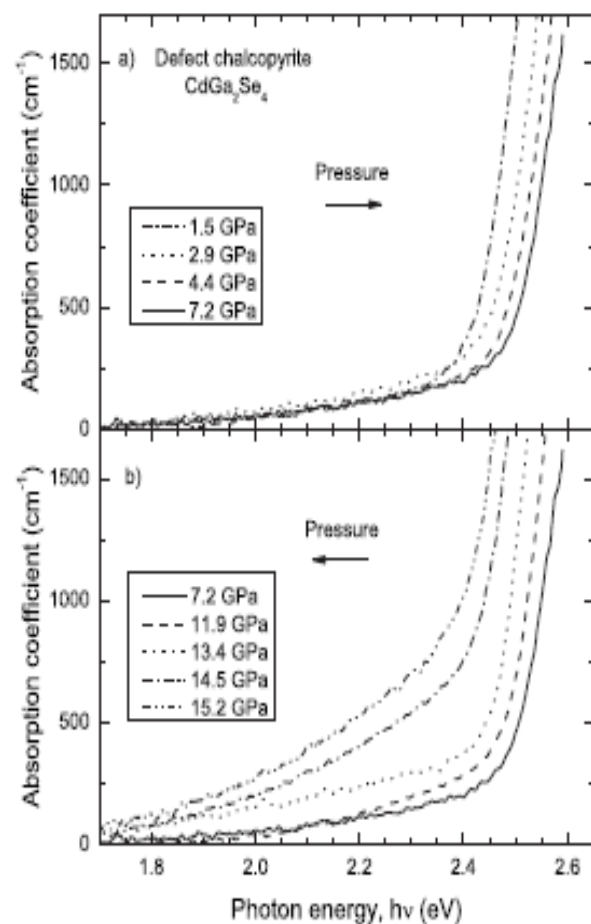
Calcopirita defectuosa
(DC)

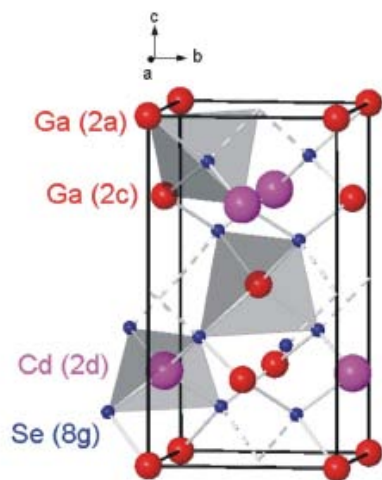


Estanita defectuosa
(DS)

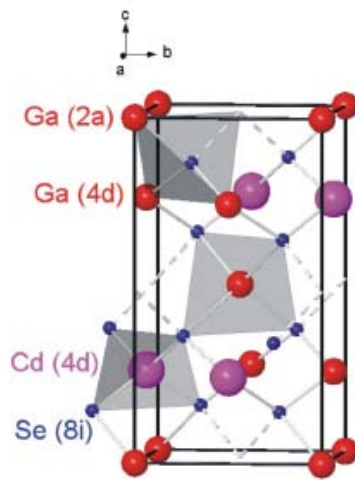
Nonlinear pressure dependence of the direct band gap in adamantine ordered-vacancy compounds

F. J. Manjón,^{1,*} O. Gomis,² P. Rodríguez-Hernández,³ E. Pérez-González,³ A. Muñoz,³ D. Errandonea,⁴ J. Ruiz-Fuertes,⁵ A. Segura,⁵ M. Fuentes-Cabrera,⁶ I. M. Tiginyanu,⁷ and V. V. Ursaki⁷

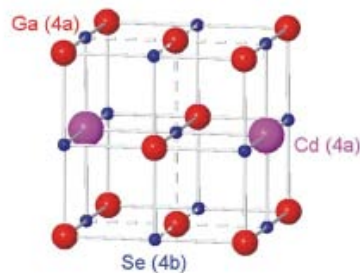




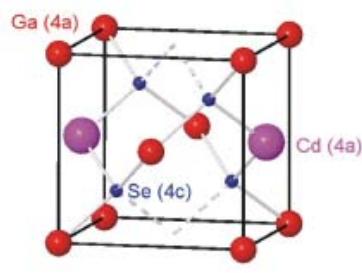
(a)



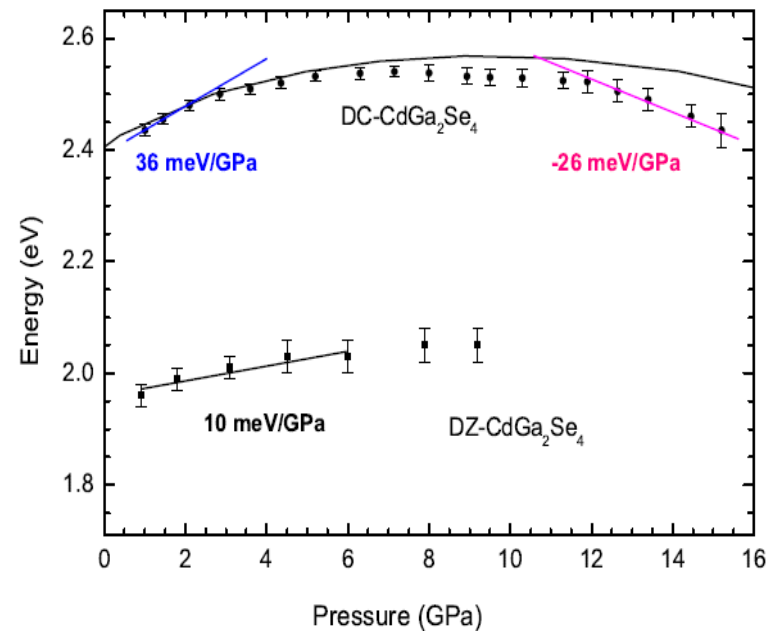
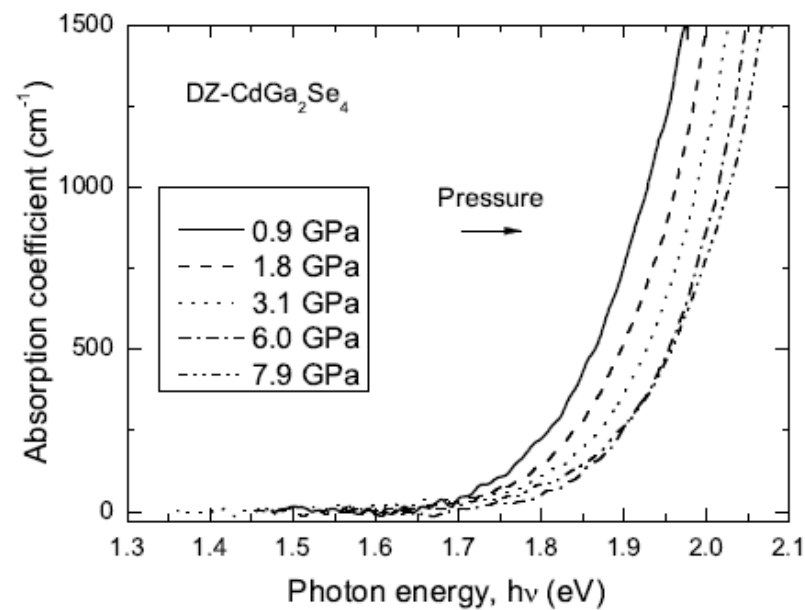
(b)



(c)



(d)



Óxidos y minerales II – Espectroscopía 2

Nanomateriales

Zircones y chelitas (ABX_4)

- ✓ $CaWO_4$ (UV, UPV, ULL2)
- ✓ Raman y PL en YVO_4 y $YVO_4:Eu$ (UV, UPV, ULL1)
- ✓ Raman en $PbMoO_4$ (UV, UPV) (previsto)
- ✓ Otros compuestos ($CaMoO_4$, etc) (UV, UPV, India) (previsto)

Sesquióxidos

- ✓ Raman y PL en Y_2O_3 y $Y_2O_3:Eu$ (UPV, ULL1) (previsto)

ZnO en matrices porosas (zeolitas y mesoporosos basados en SiO_2)

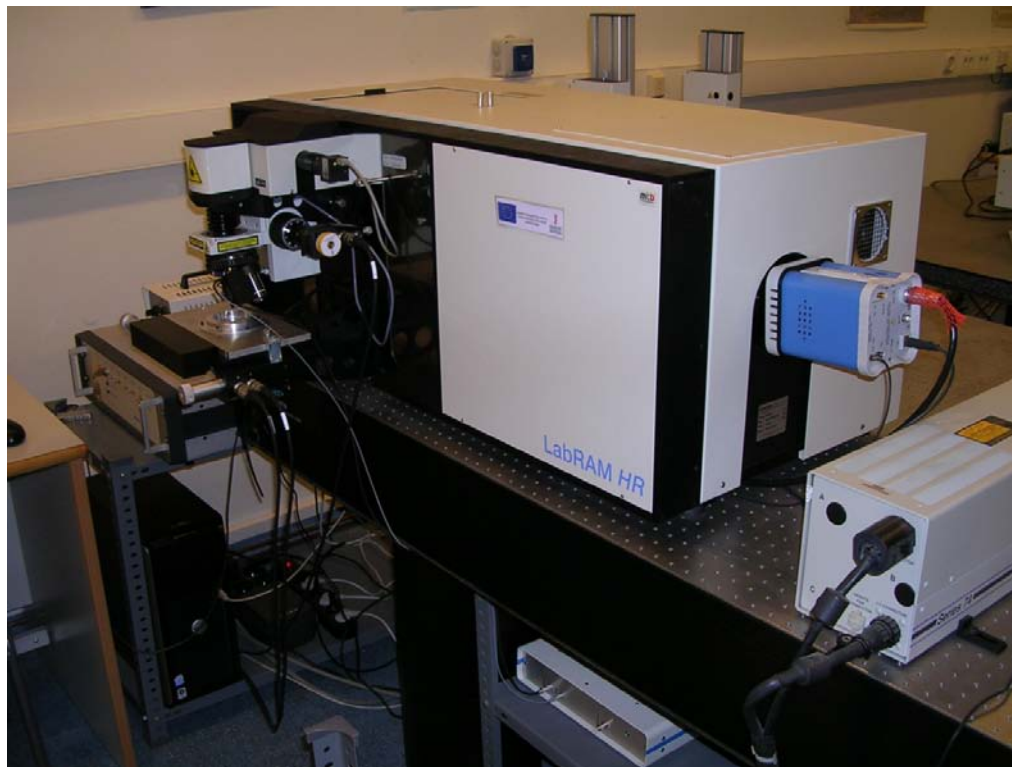
Nanopartículas de oro (con y sin encapsular) (UPV, ITQ-CSIC)

Nano- TiO_2 (UPV, UJI, Moldavia)

Desarrollos experimentales MALTA en la UPV

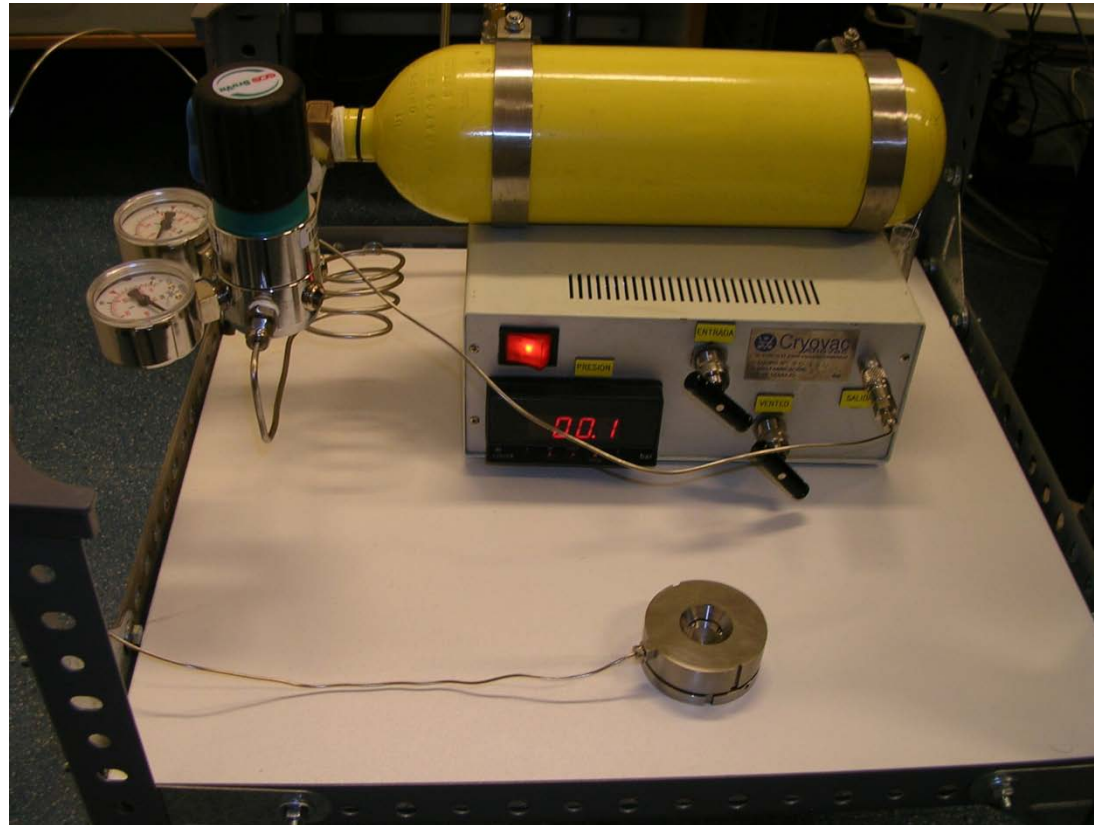


Instalación equipo microRaman concluida



LabRam HR UV (monocromador simple de 800 mm de focal) con dos redes de difracción (1200 y 2400 tr/mm) que permiten resoluciones entre 1 a 3 cm^{-1} , filtros edge hasta 50 cm^{-1} , pletina motorizada, y cuatro líneas de excitación: He-Cd (325), Estado Sólido (532), He-Ne (633 nm) y diodo láser (785 nm).

Adquisición DAC de la UPV y puesta en marcha concluida



Celda de membrana con diamantes de baja fluorescencia de 400 micras para alcanzar 40 GPa. Controlador de presión realizado por Cryovac-Anevac

Sistema de absorción óptica en desarrollo



Sistema microscópico de absorción y reflectancia por fibra óptica en el rango UV-NIR (200-1100nm) con objetivos Cassegrain recubiertos de Al, fuente de luz (Deuterio-halógena) y detección (monocromador Ocean Optics)

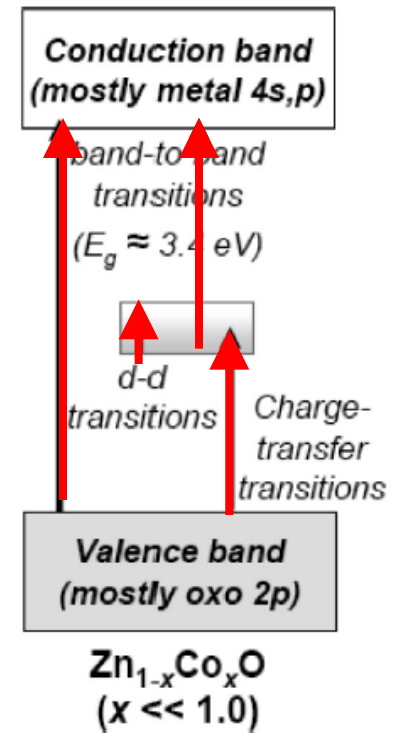
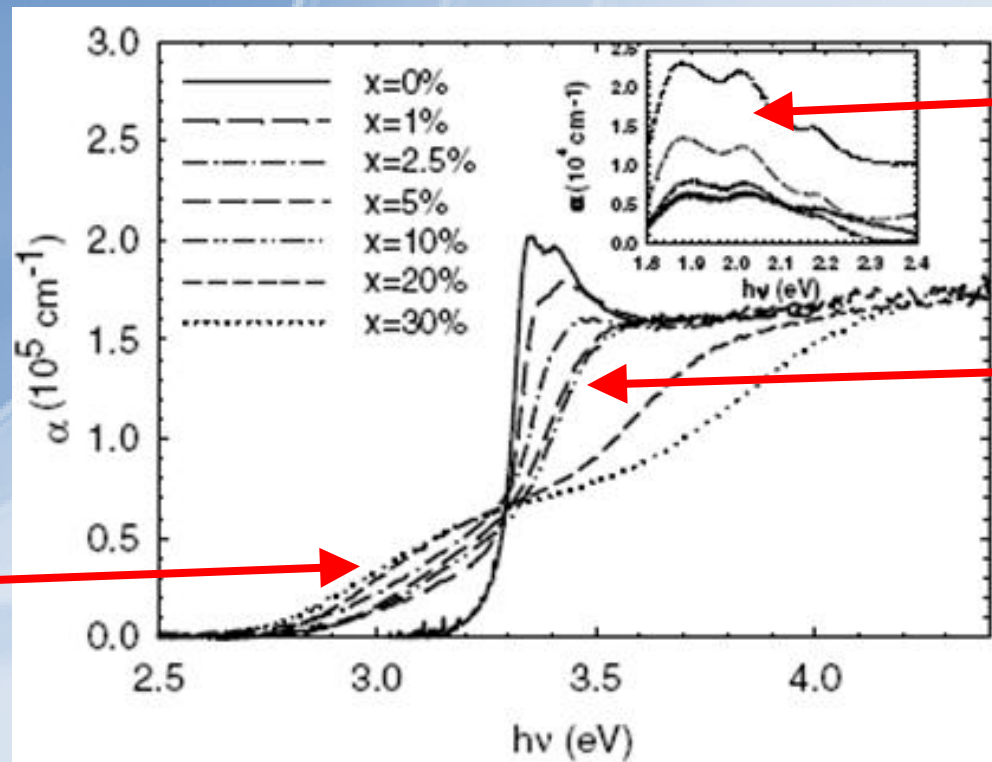
- 1.- Puesta a punto de la **DAC de MALTA para bajas T**
- 2.- **Mecanismo de presurización DAC de MALTA**
- 3.- Desarrollo de **criostato** para microscopía Raman, PL y absorción óptica **para la celda de MALTA**
- 4.- Desarrollo de sistema de **carga criogénica de Ar.**
- 5.- Medidas a **$P > 50$ GPa**. Compra de nueva DAC
- 6.- Medidas de **absorción óptica en el NIR** hasta 2500 nm. Compra de espectrómetro NIR.

Investigación de la Metaestabilidad de Fases Cristalinas en Nanopartículas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ Mediante Medidas Ópticas bajo Altas Presiones

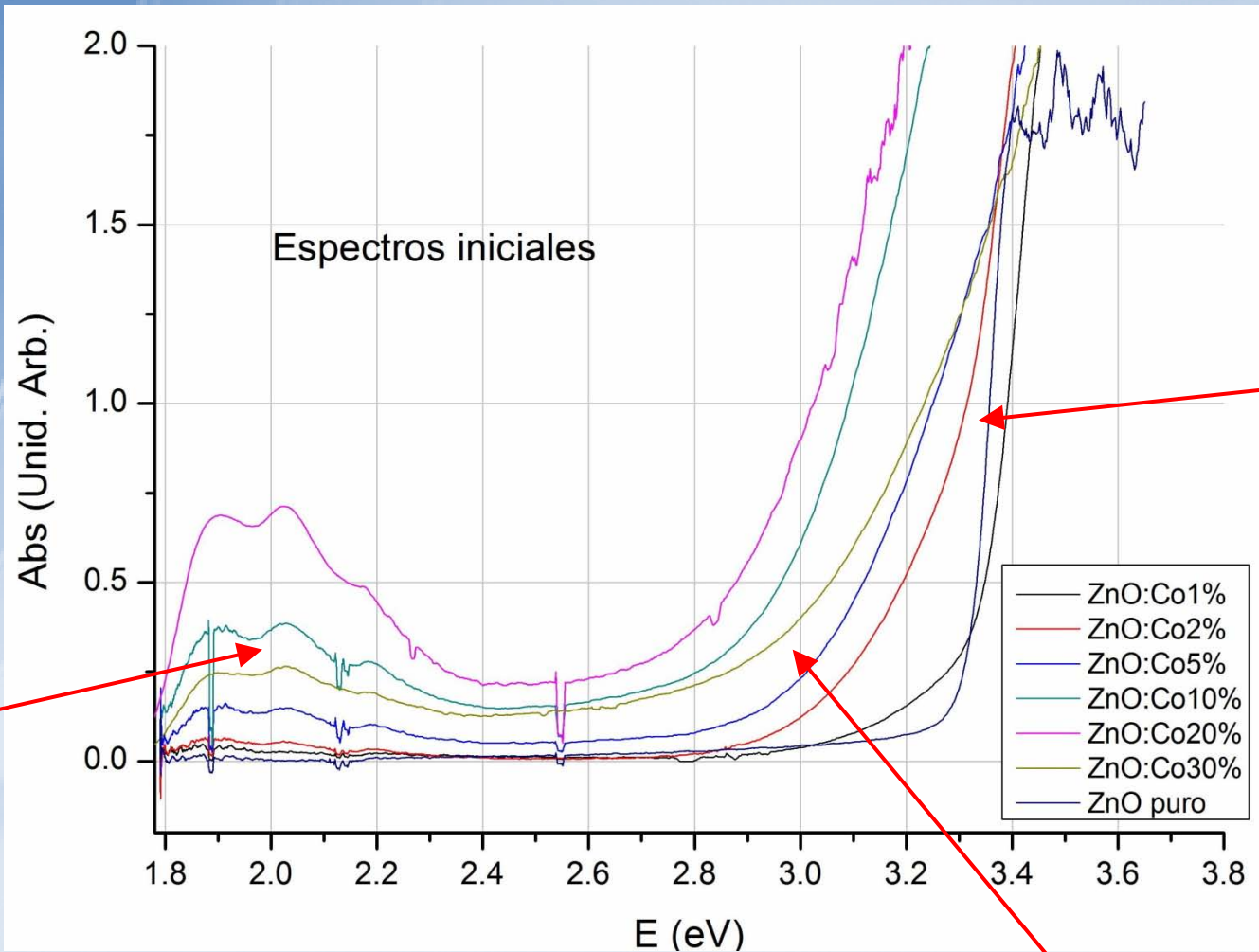
Gloria Almonacid Caballer

Material: $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

Sustitución $\text{Zn} \rightarrow \text{Co} \Rightarrow$ cambio propiedades ópticas.

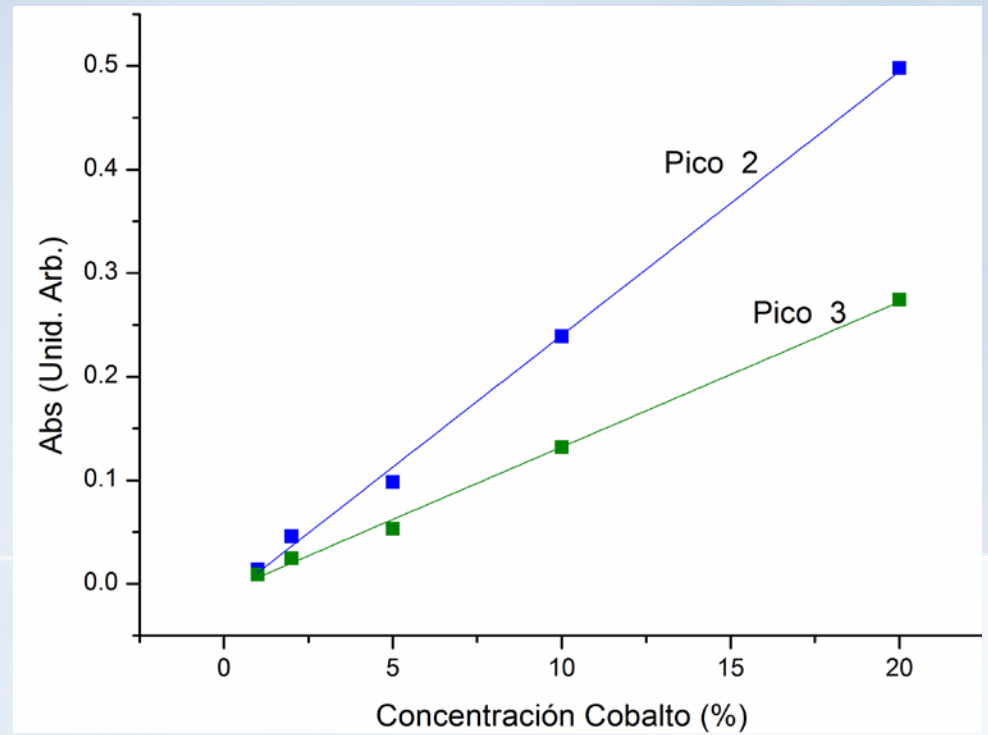
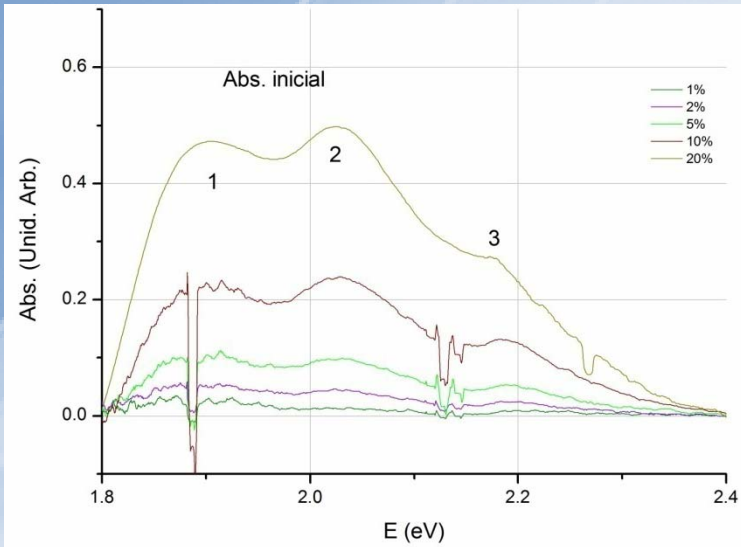


Espectros a Presión ambiente.

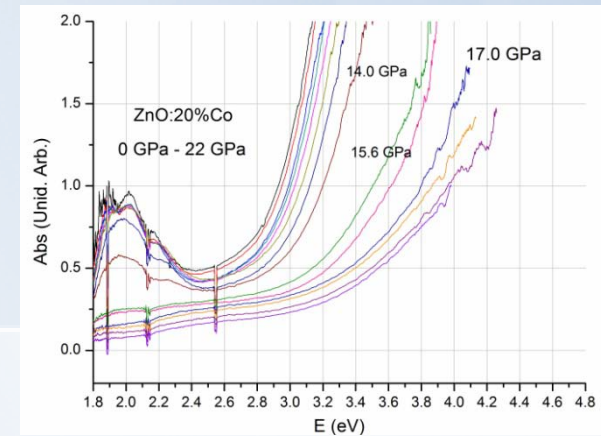
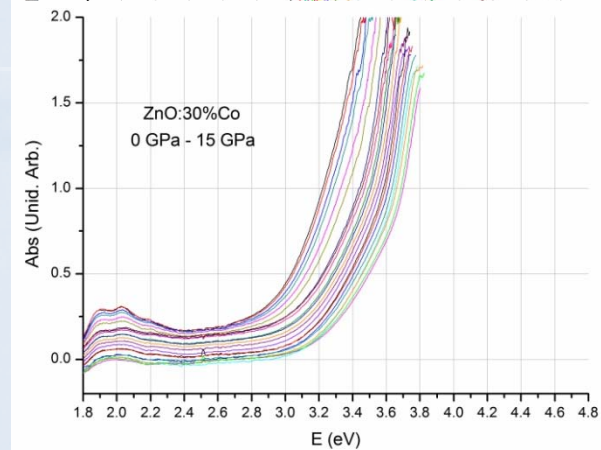
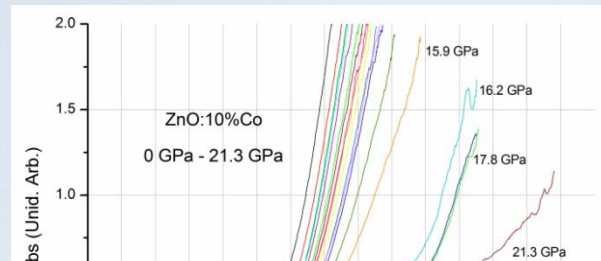
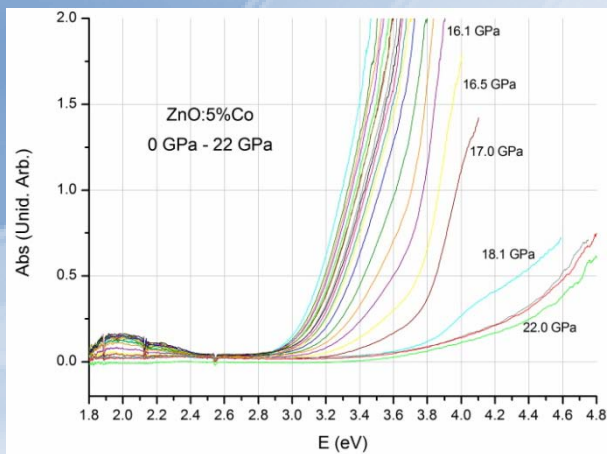
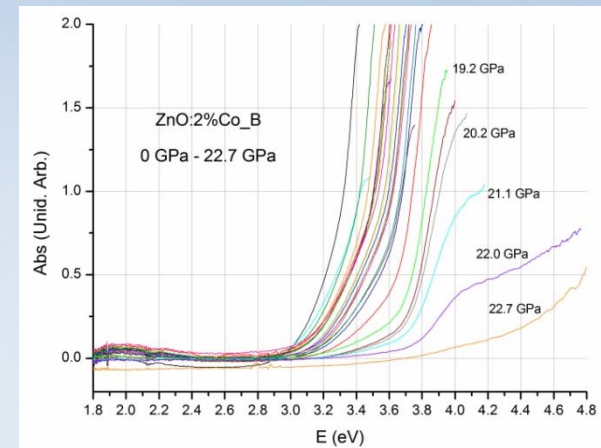
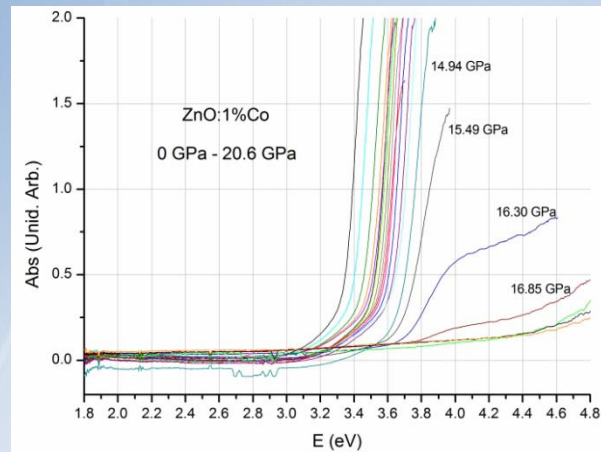
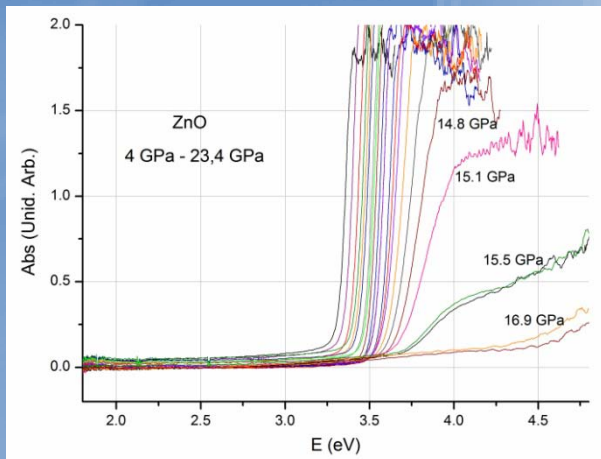


Espectros a Presión ambiente.

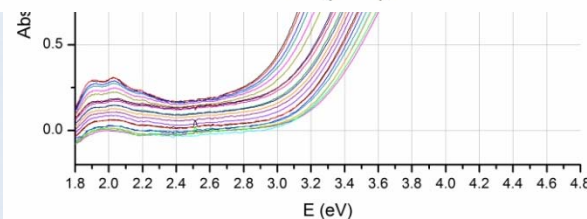
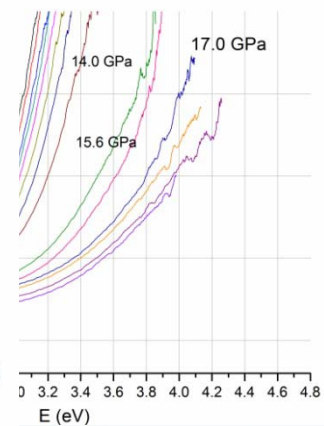
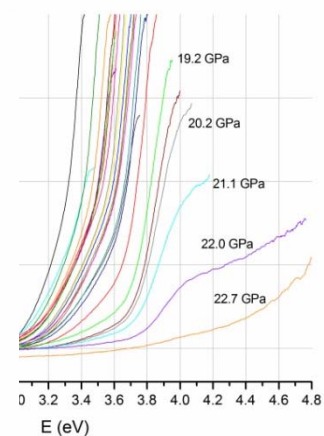
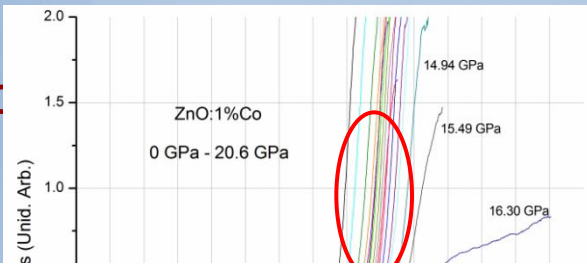
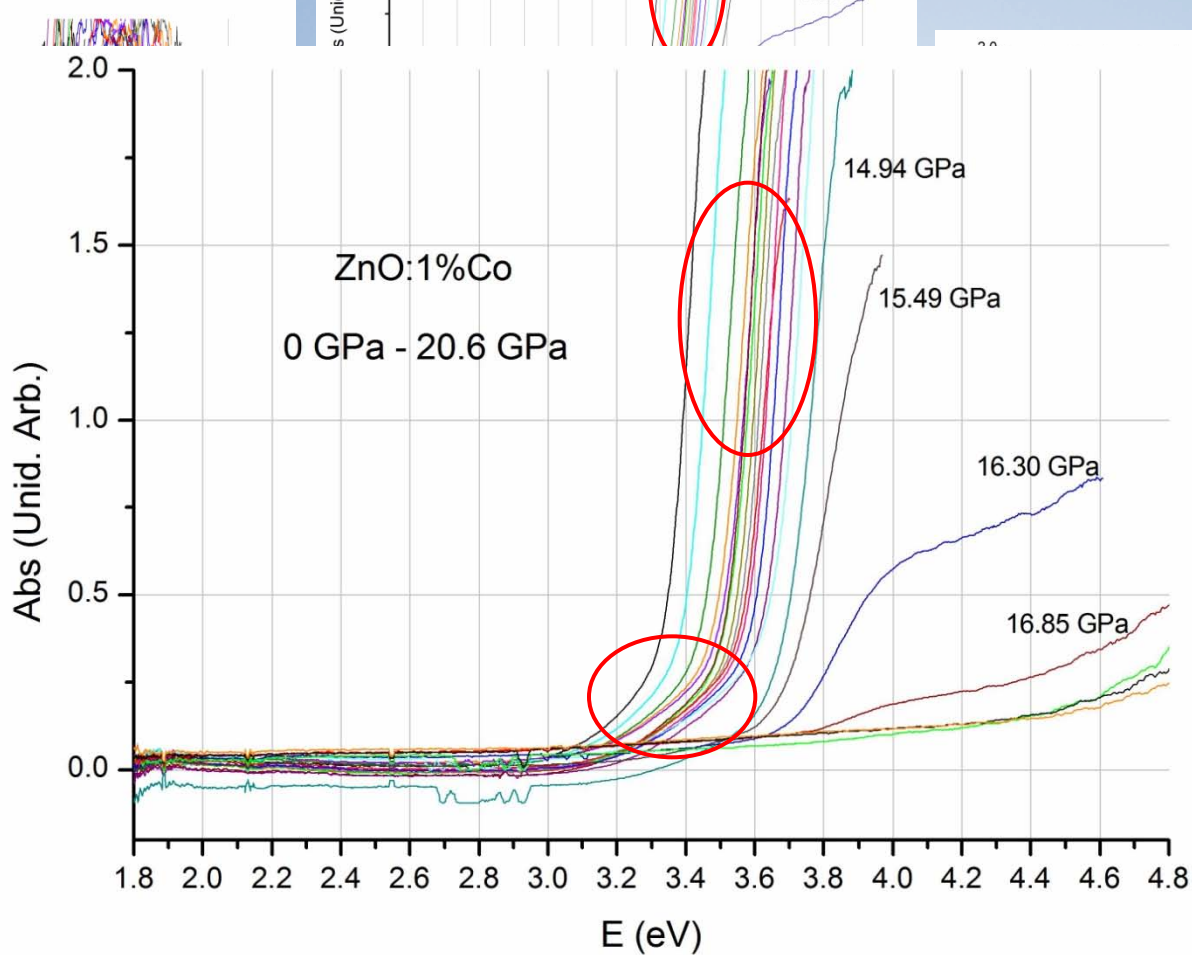
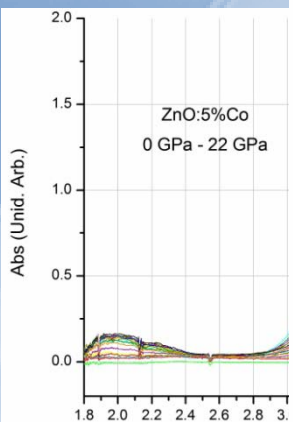
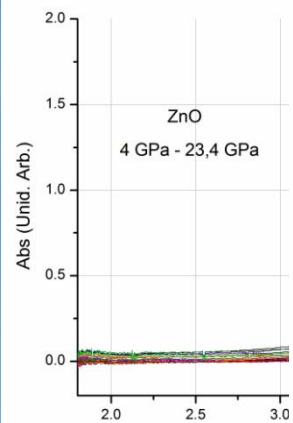
Transiciones d-d*



Evolución de los espectros bajo Altas Presiones.

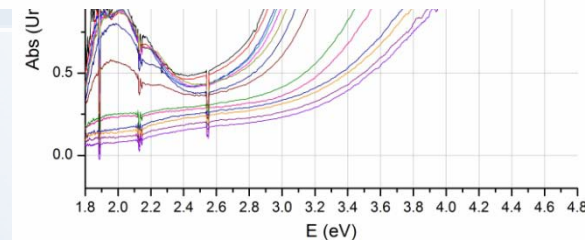
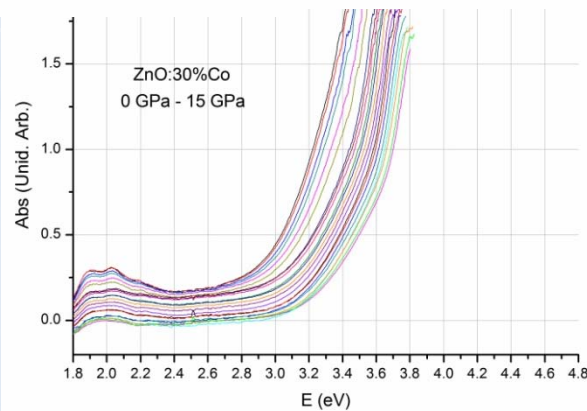
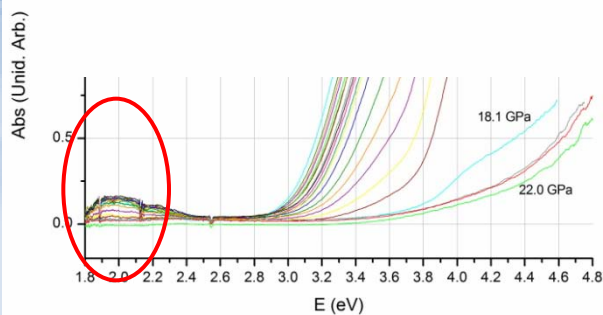
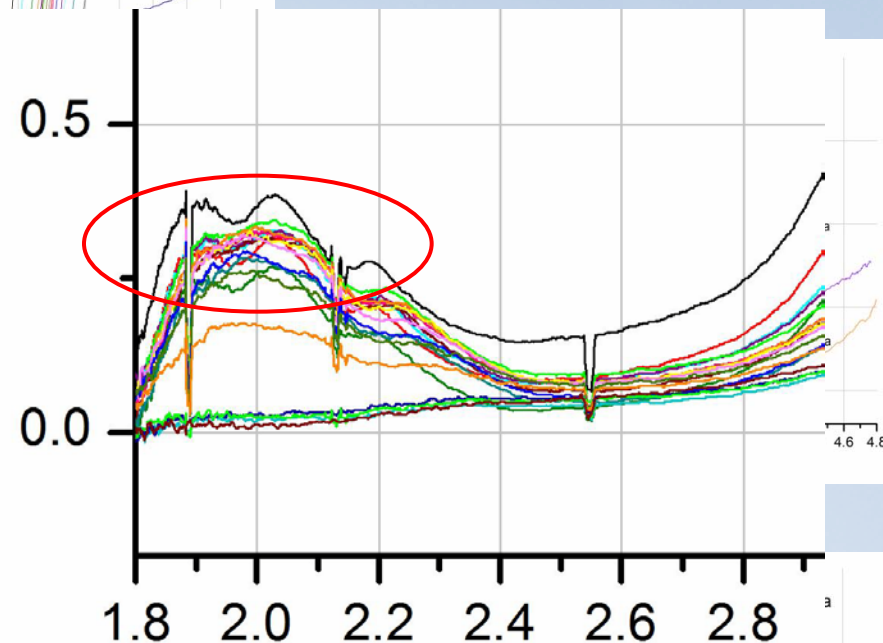
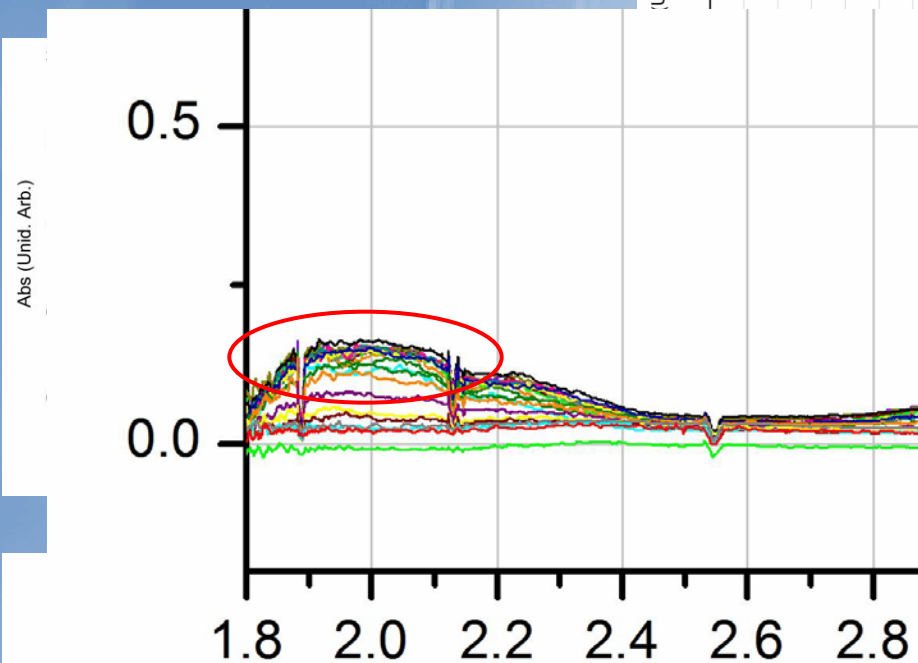
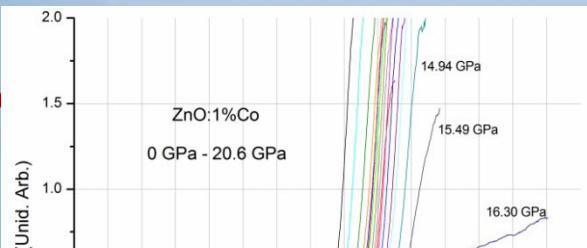


Evolución de las Propiedades Ópticas con las Presiones.



Evolución de I

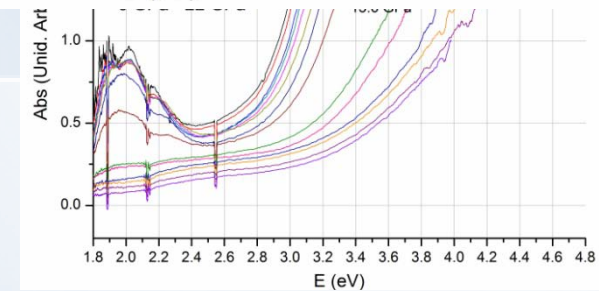
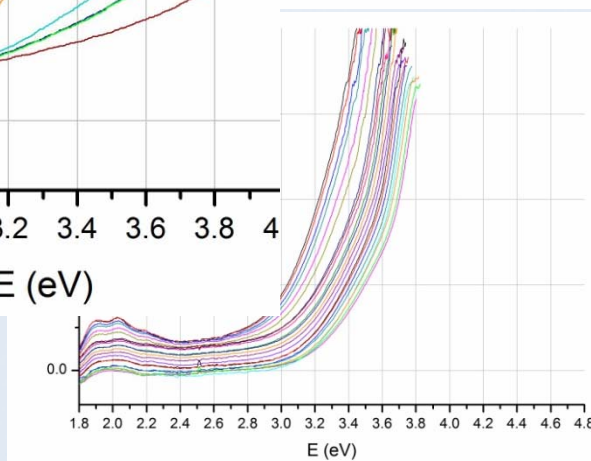
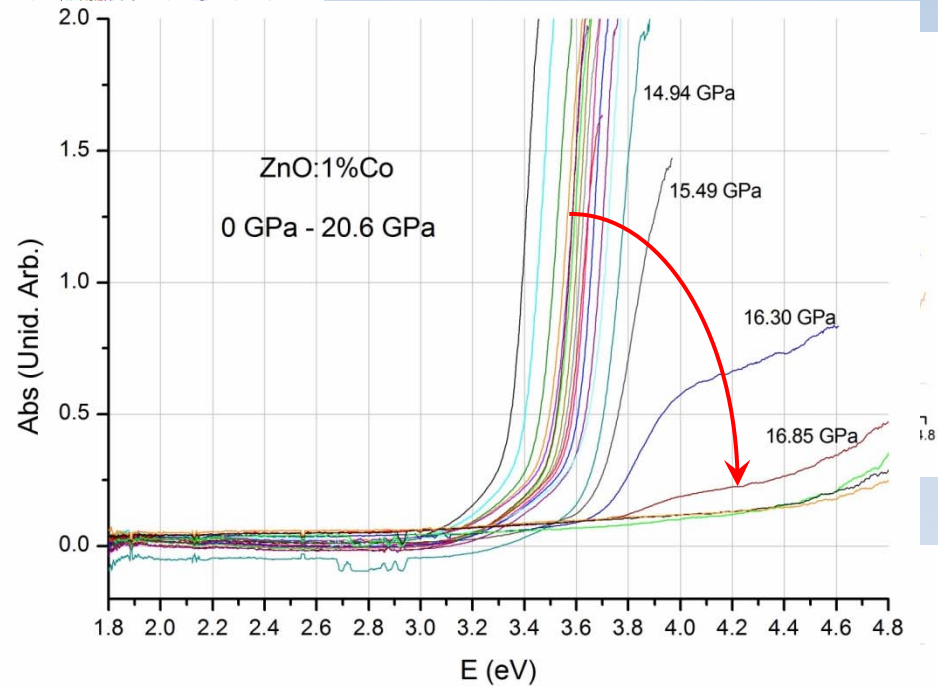
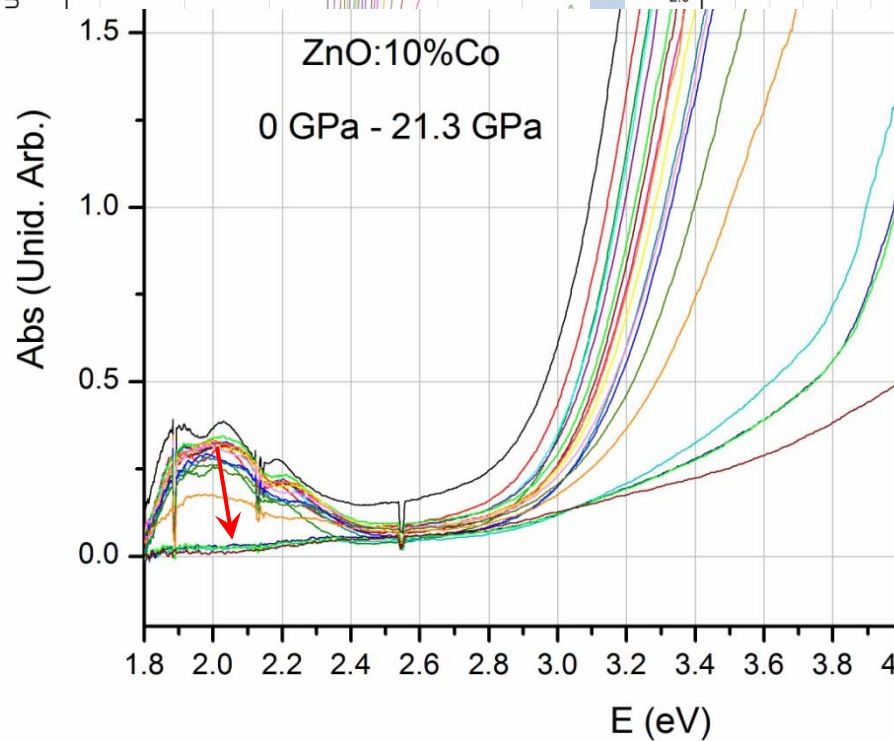
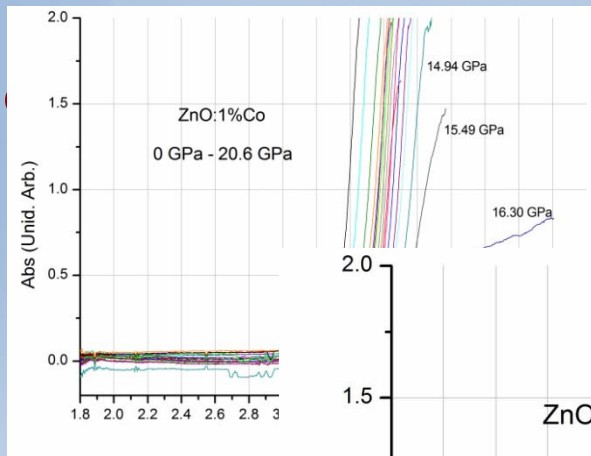
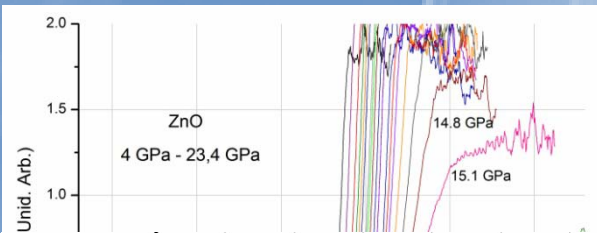
tas Presiones.



Evolución de la

Presiones.

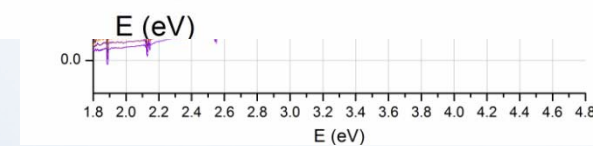
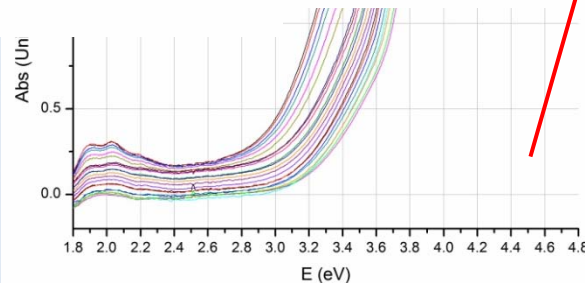
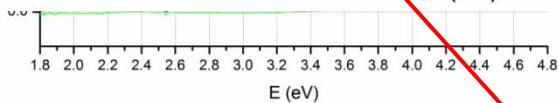
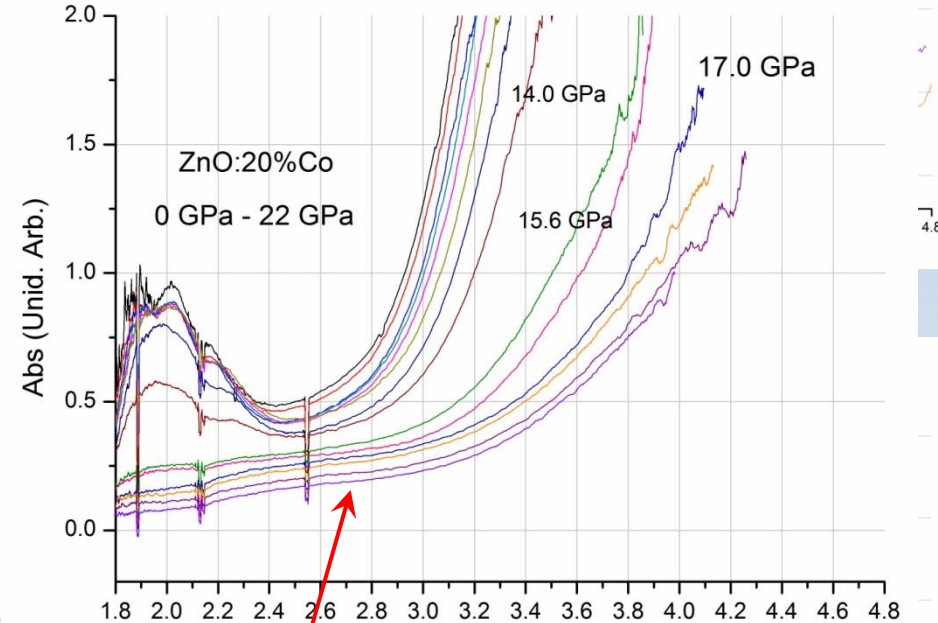
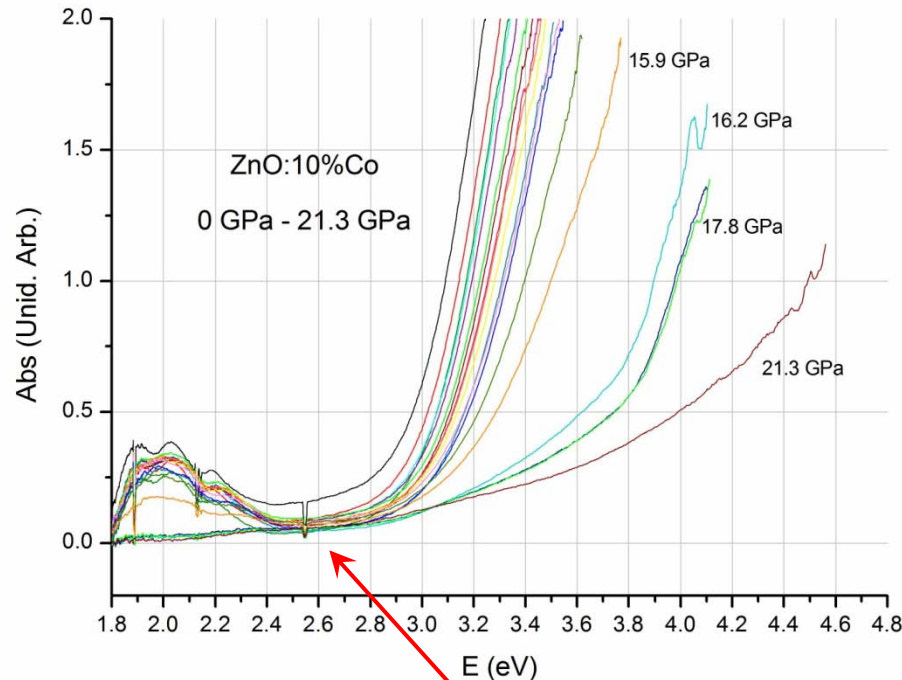
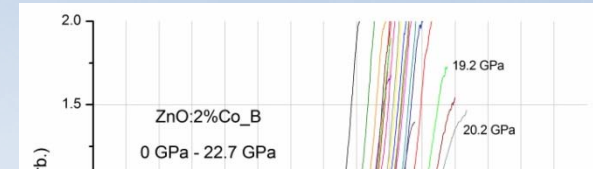
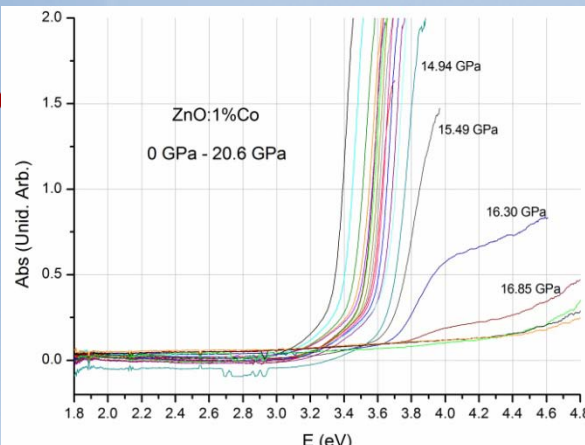
Transición.



Evolución de la

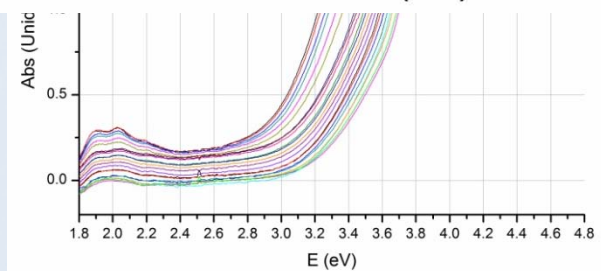
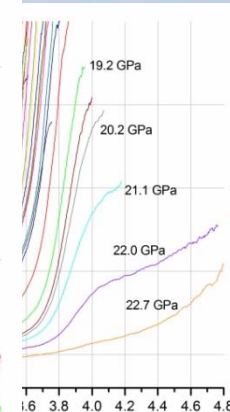
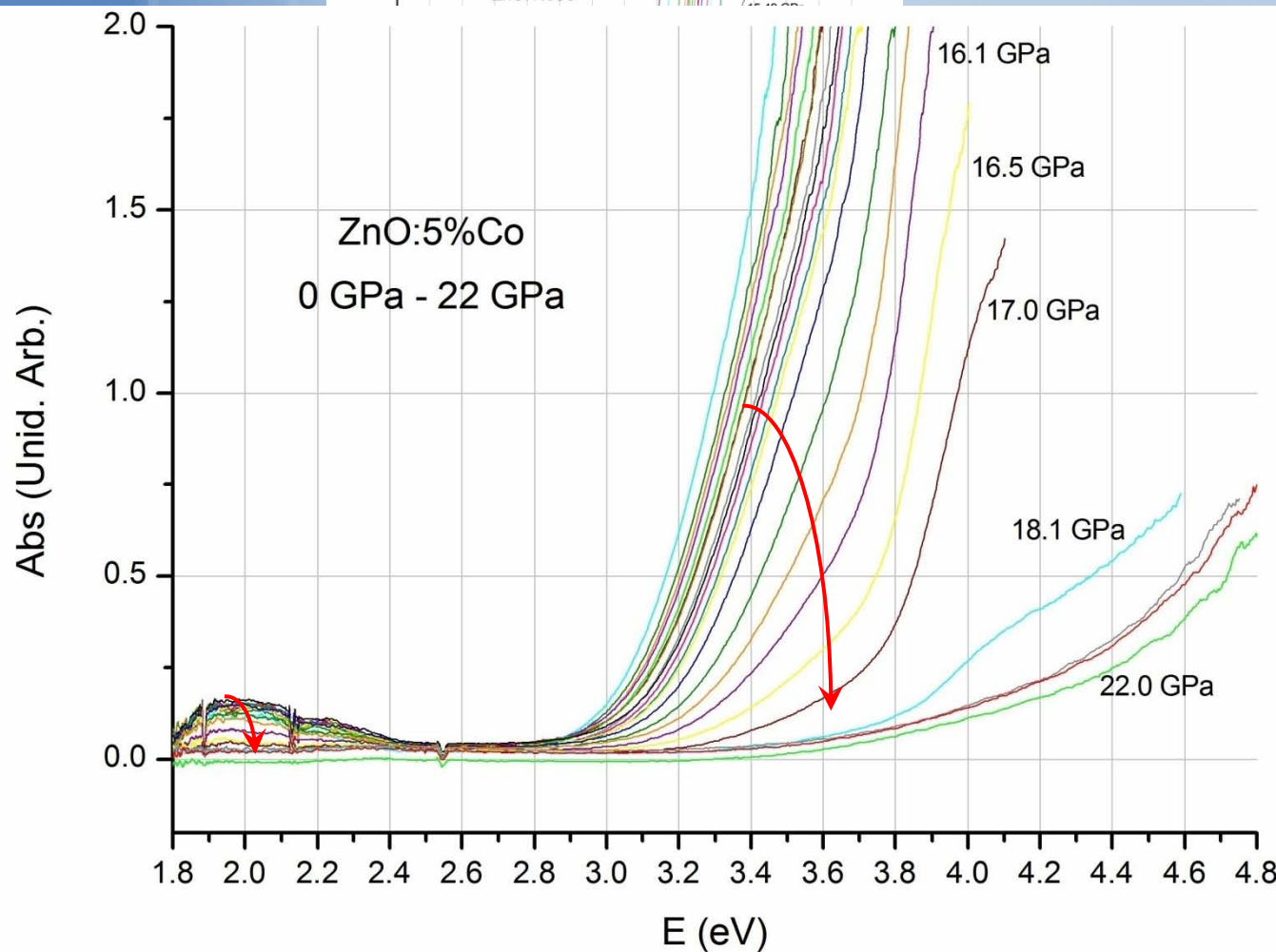
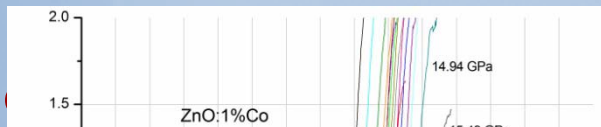
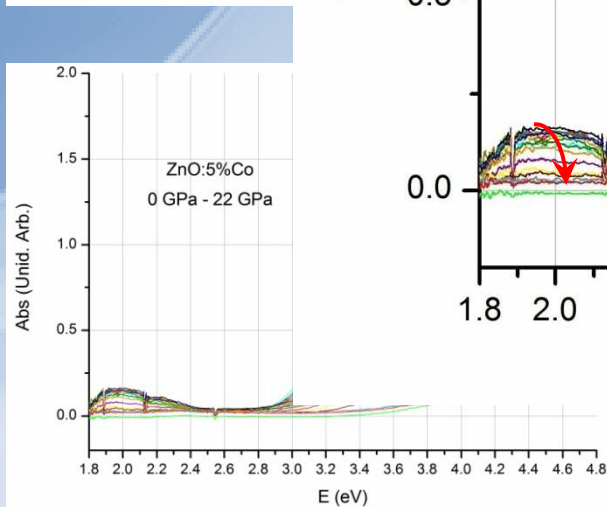
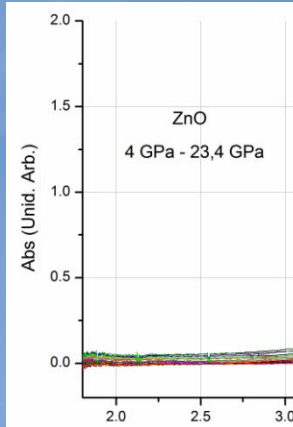
Presiones.

Transición.

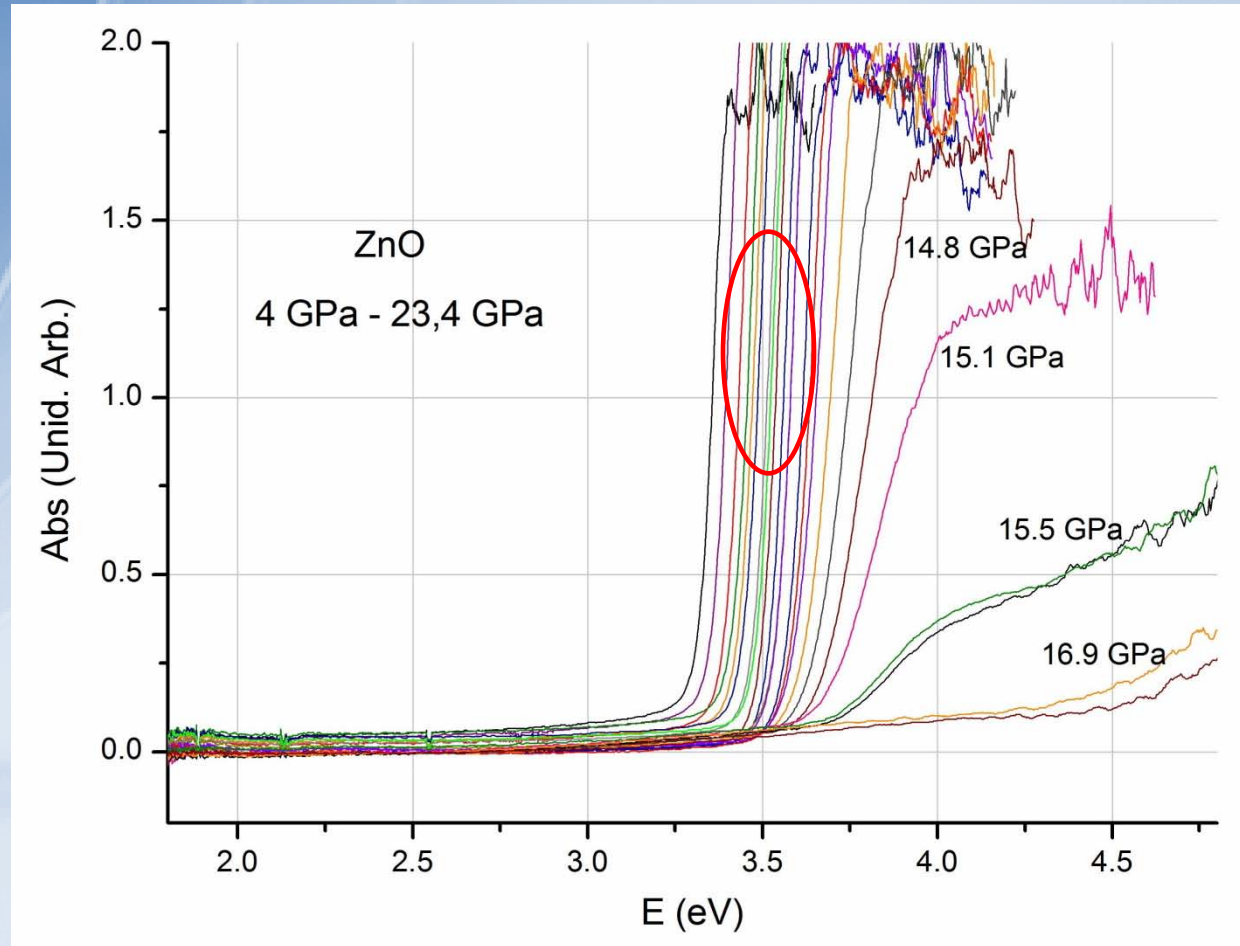


Evolución de las Presiones.

Transición

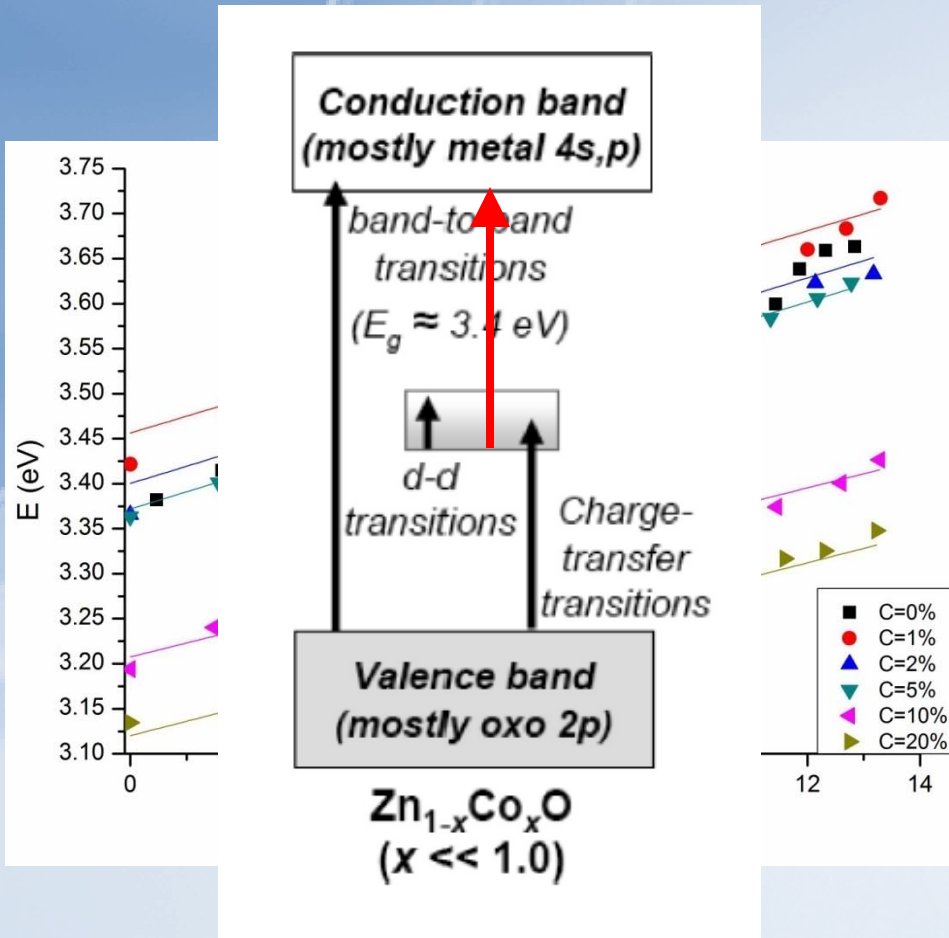


Coeficiente de Presión.



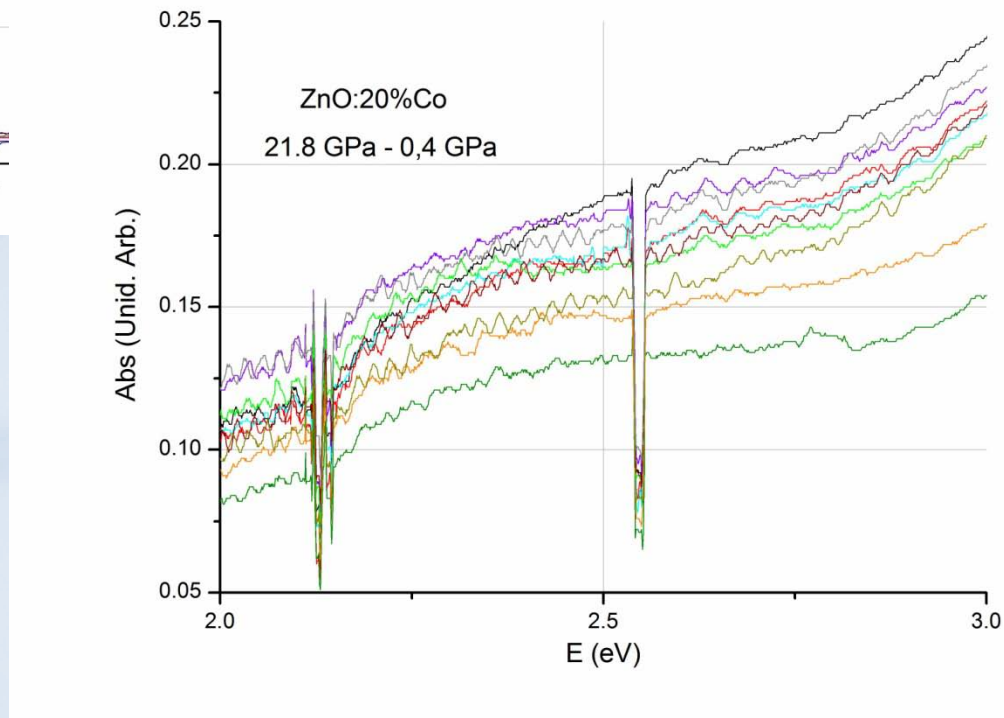
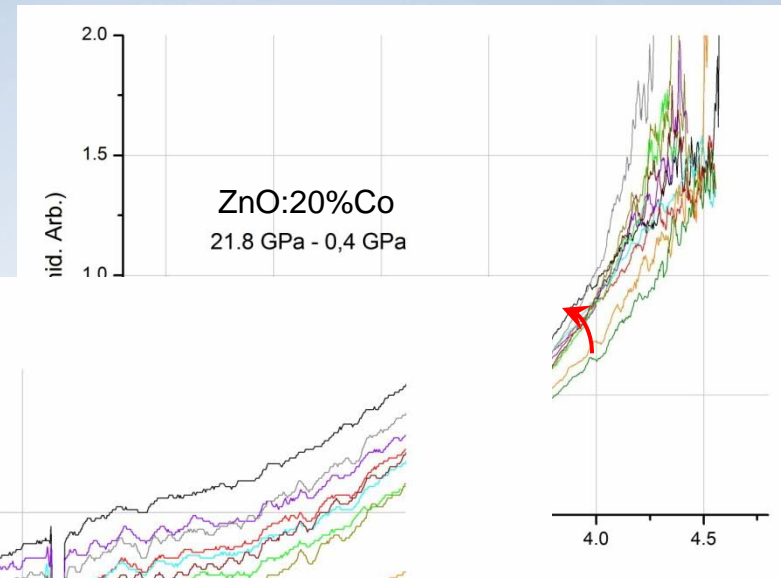
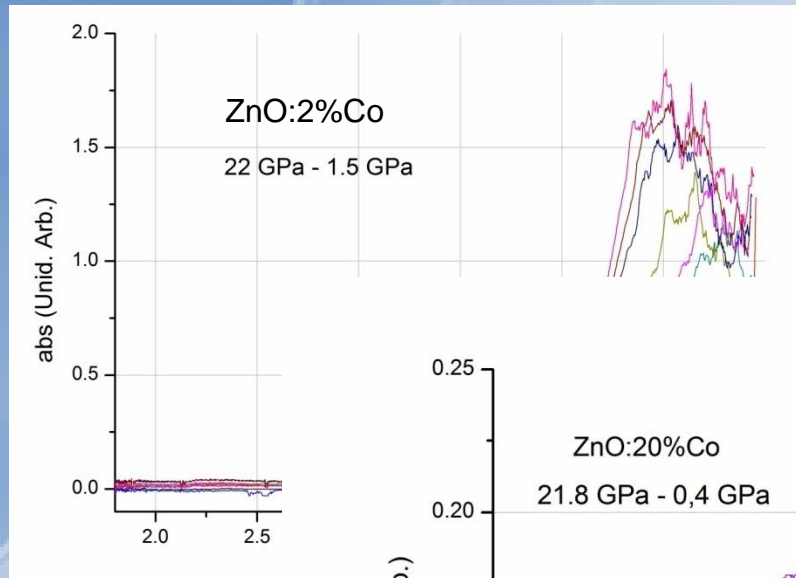
Coeficiente de Presión.

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P$$



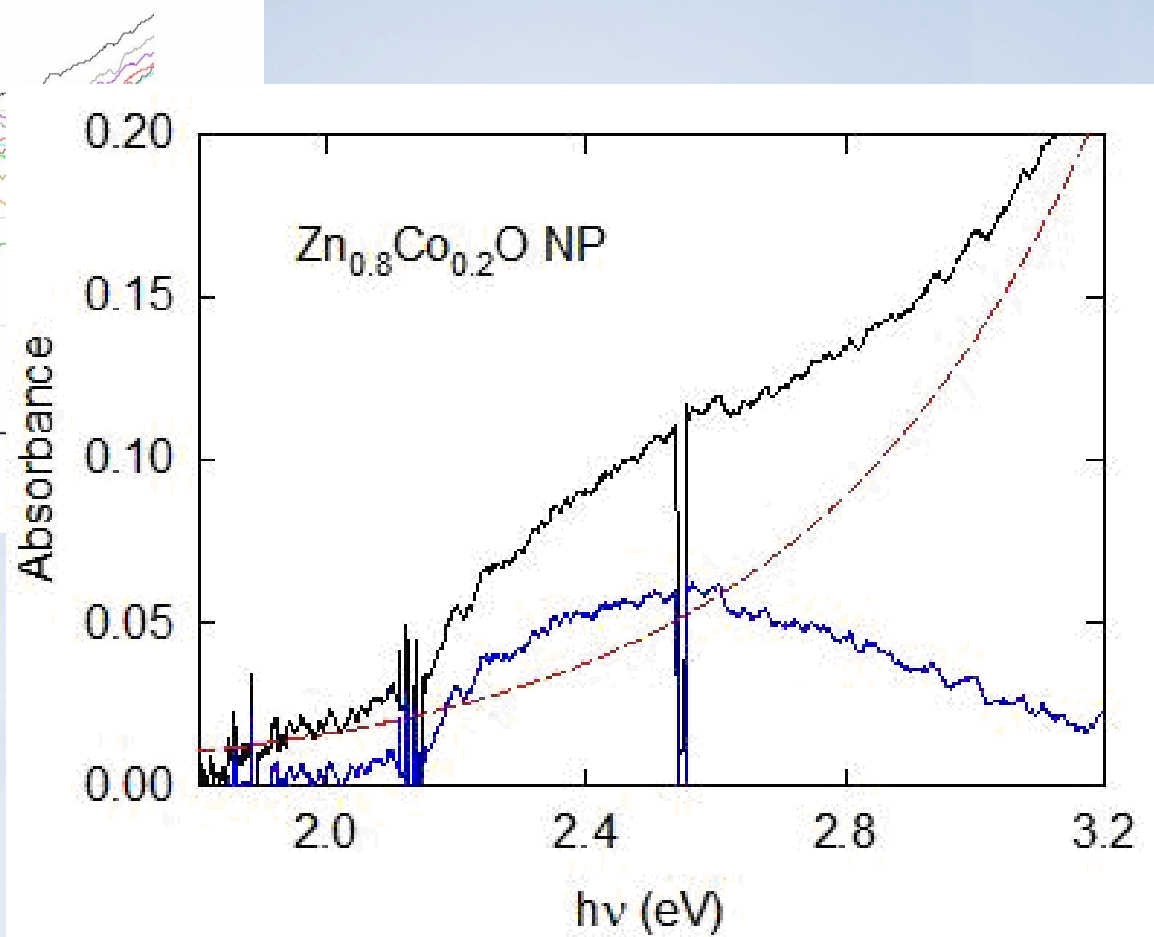
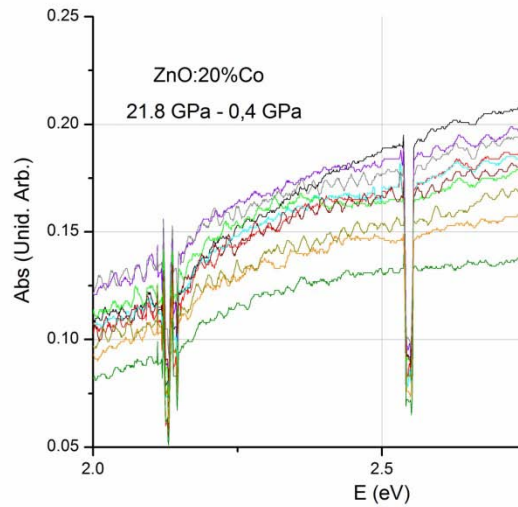
	$E_g(0)$ (eV)	α (eV/GPa)
ZnO puro	3.38	0.022
ZnO: 1%Co	3.45	0.021
ZnO: 2%Co	3.42	0.017
ZnO: 5%Co	3.37	0.020
ZnO: 10%Co	3.21	0.016
ZnO: 20%Co	3.12	0.016

Metaestabilidad.



extiende
ores.

Metaestabilidad.



Conclusiones.

Se han realizado medidas de absorción óptica bajo presión de nanopartículas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ con distintos valores de x . Estas medidas nos han permitido establecer la evolución de distintos fenómenos según la presión y las diferencias entre las muestras debidas a la distinta concentración de Co.

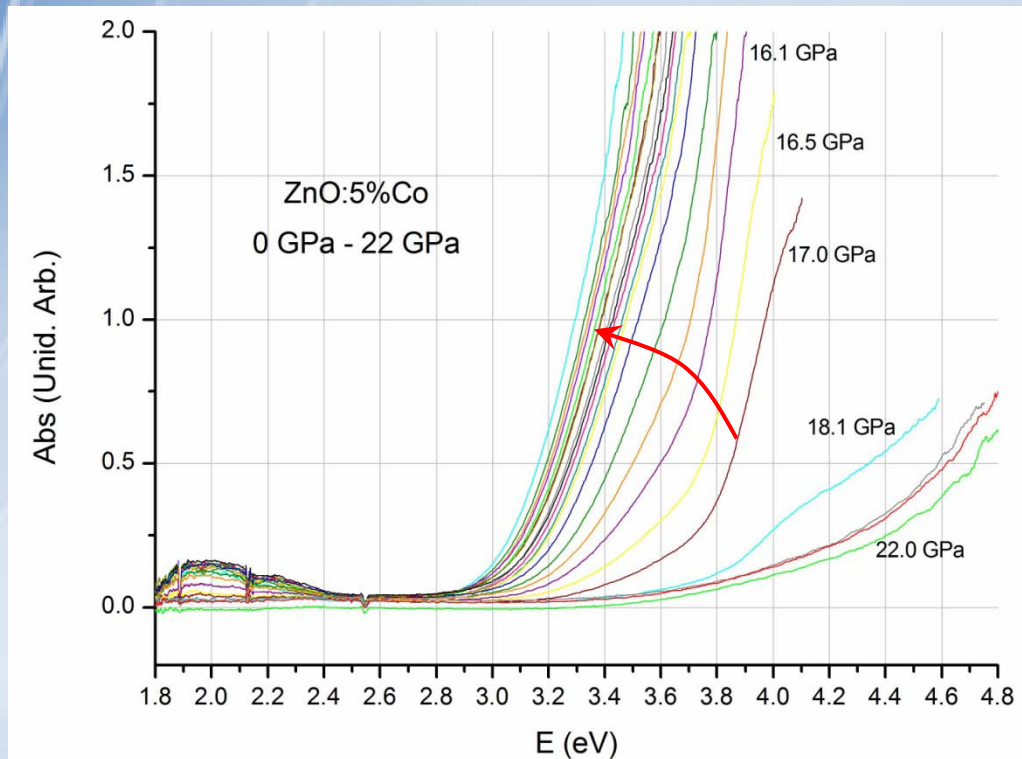
Las bandas de absorción debidas a transiciones $d-d^*$ aumentan linealmente en intensidad con la concentración de cobalto.

Existe un primer rango de presiones con evoluciones monótonas en los que se ha calculado el coeficiente de presión, viendo así que las transiciones de transferencia de carga que se producen son desde la banda 3d del Co a la de conducción del material.

Posteriormente se produce una transición del material: el frente de absorción se desplaza a energías mayores y se hace más suave y, la intensidad de la banda $d-d^*$ disminuye bruscamente llegando a desaparecer.

La fase de alta presión con estructura NaCl permanece metaestable al relajar la presión.

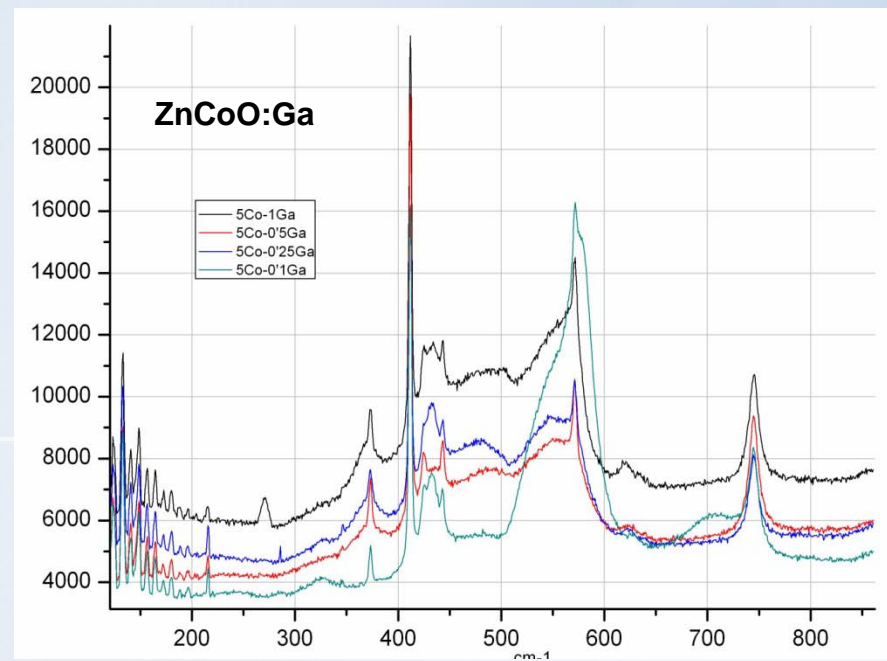
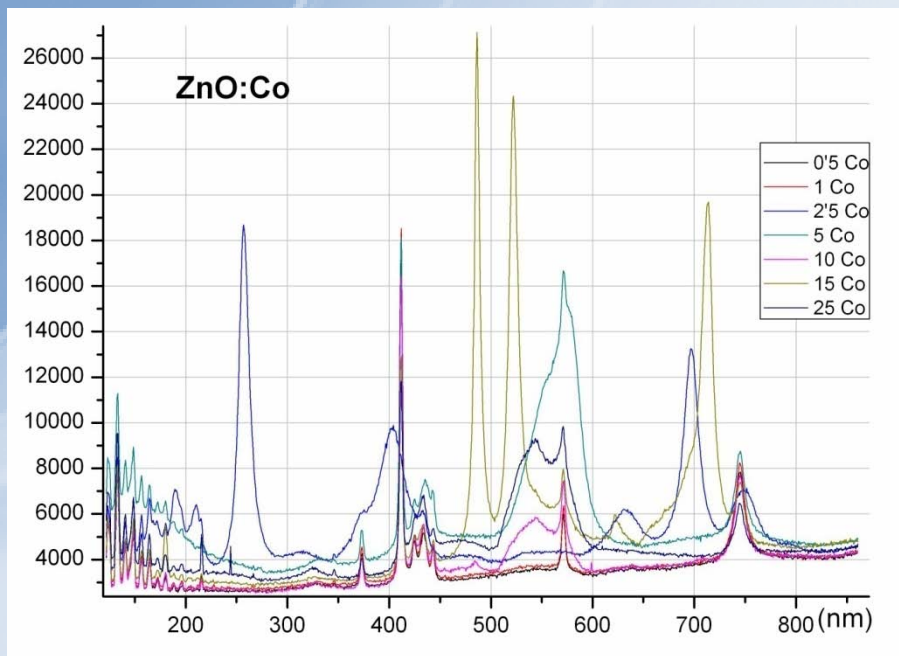
A continuación...



Estancia en Santander

- ZnCoO y ZnCoO:Ga

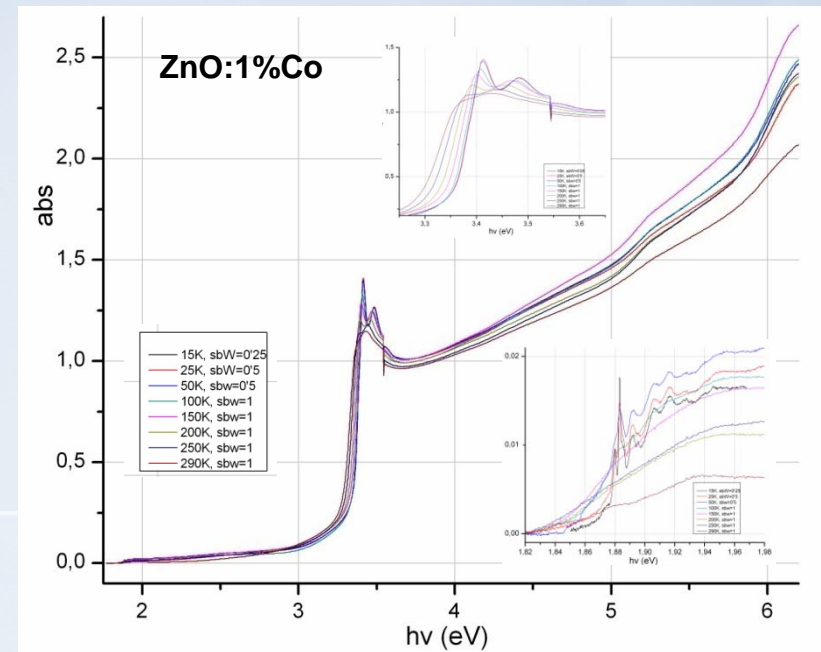
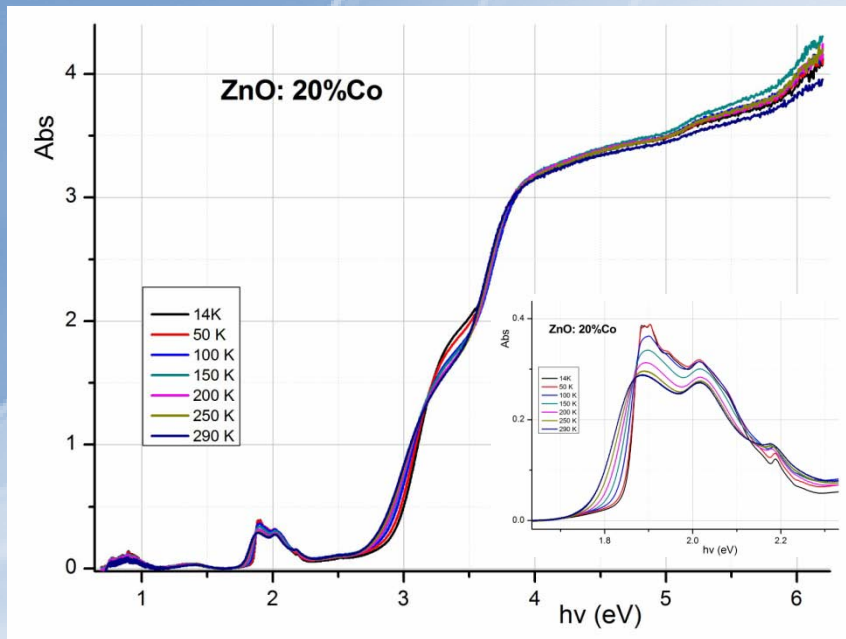
Raman



Estancia en Santander

- ZnCoO y ZnCoO:Ga

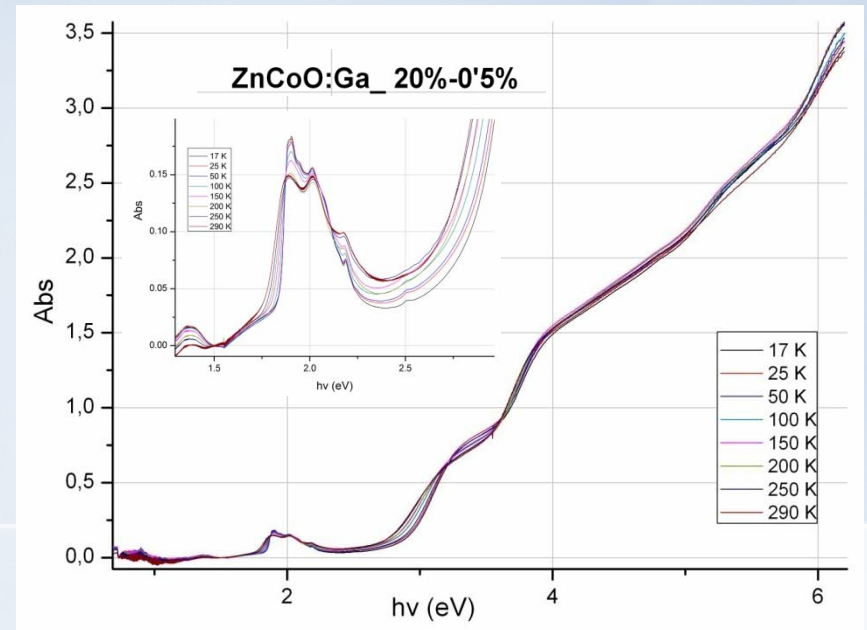
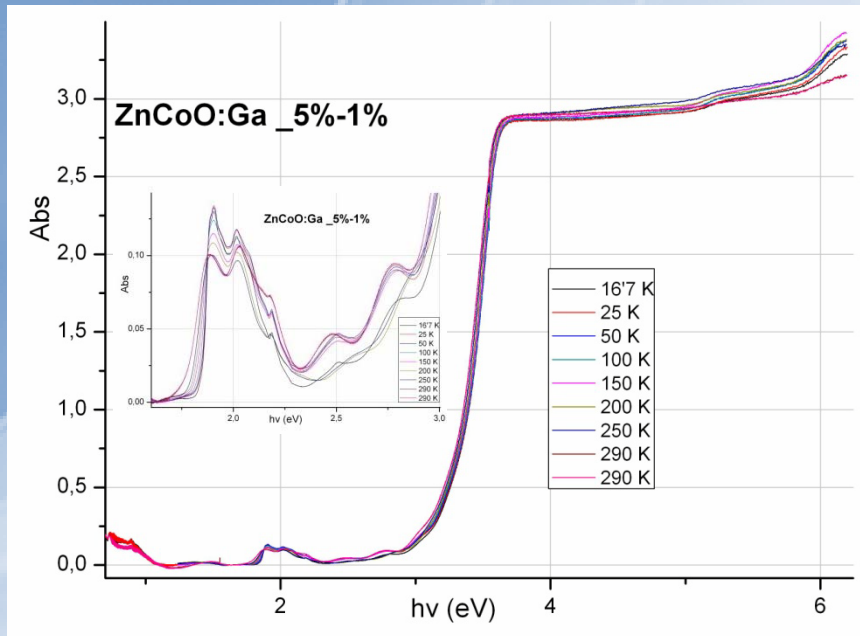
Absorción a baja temperatura



Estancia en Santander

- ZnCoO y ZnCoO:Ga

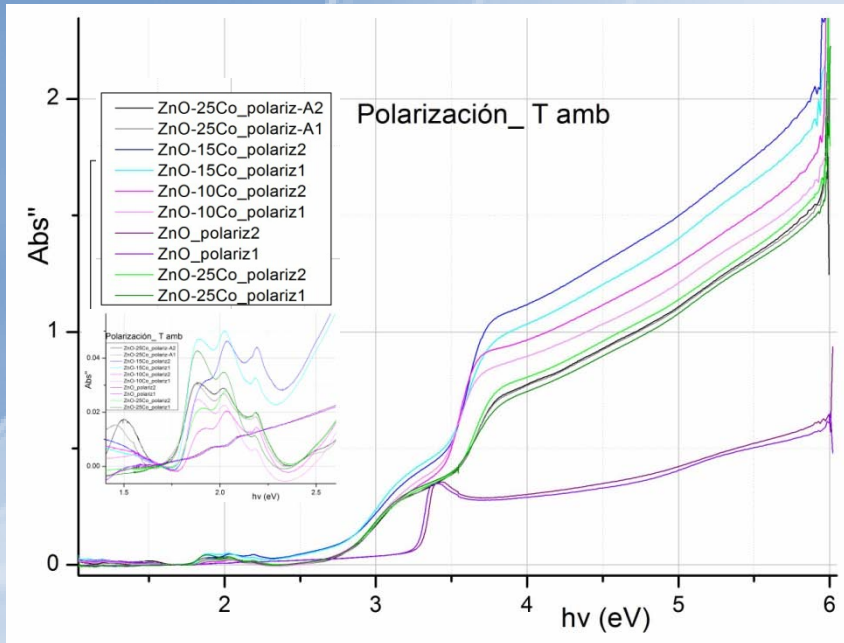
Absorción a baja temperatura



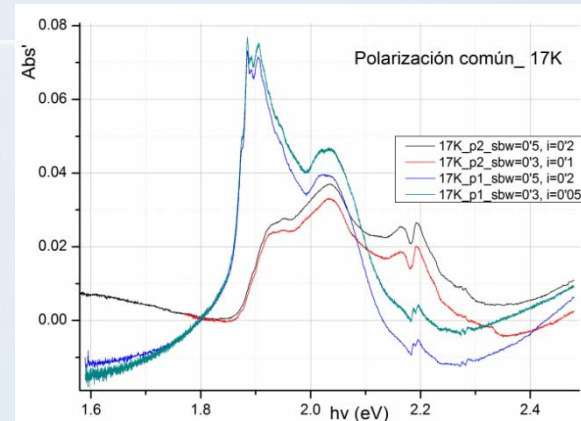
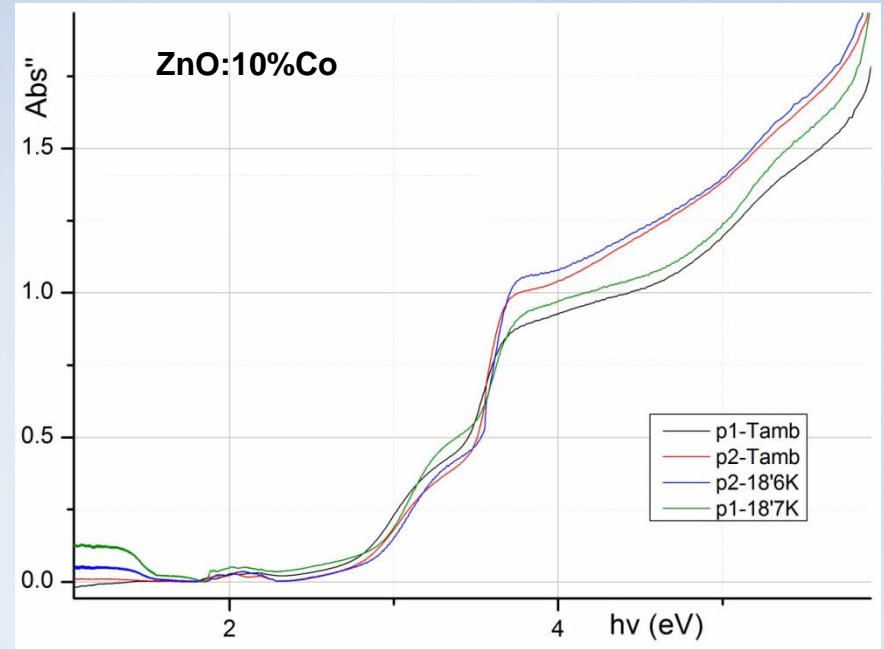
Estancia en Santander

- ZnCoO y ZnCoO:Ga

Anisotropía



- T amb.

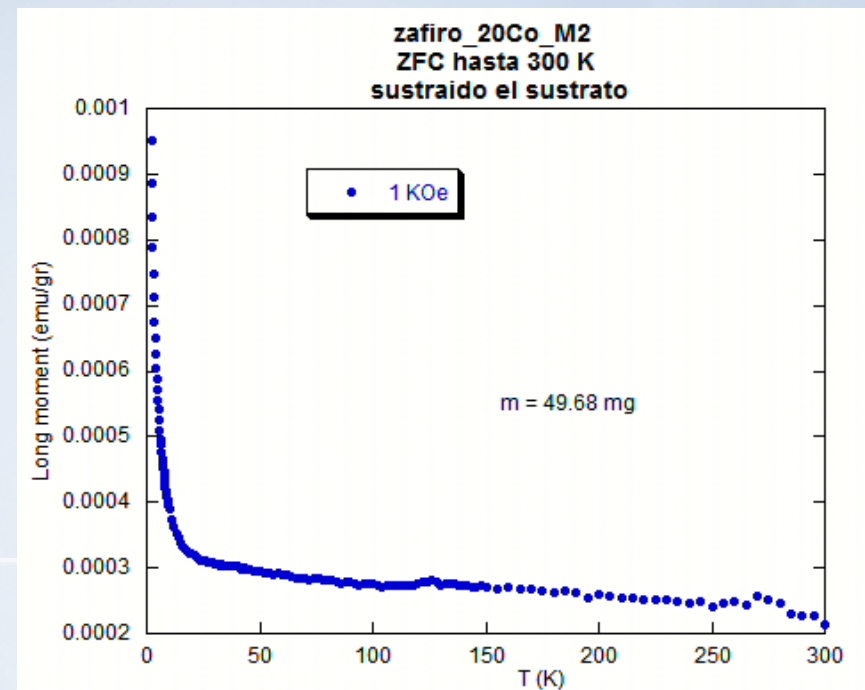
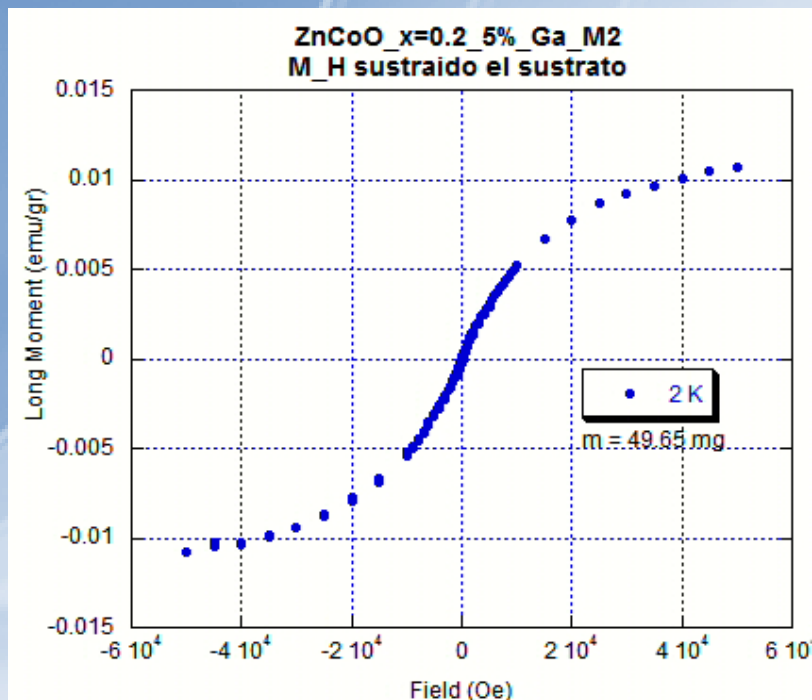


- Baja T.

Estancia en Santander

- ZnCoO y ZnCoO:Ga

Magnetismo

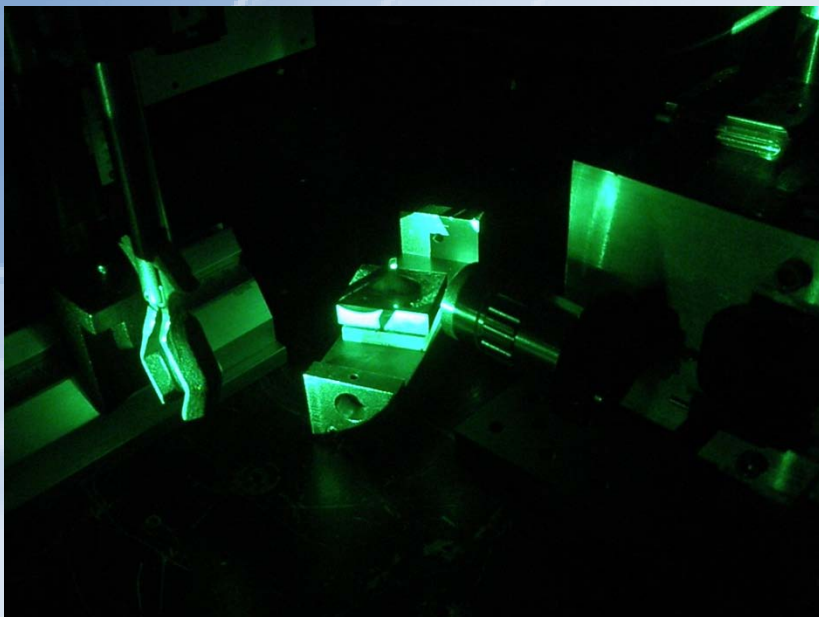


Estancia en Santander

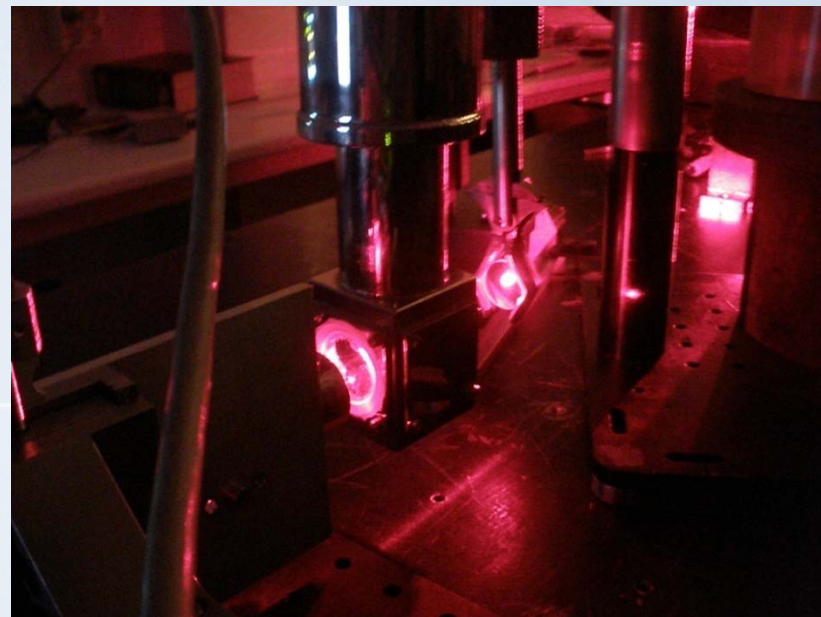
- ZnCoO y ZnCoO:Ga

Luminiscencia

- T amb.



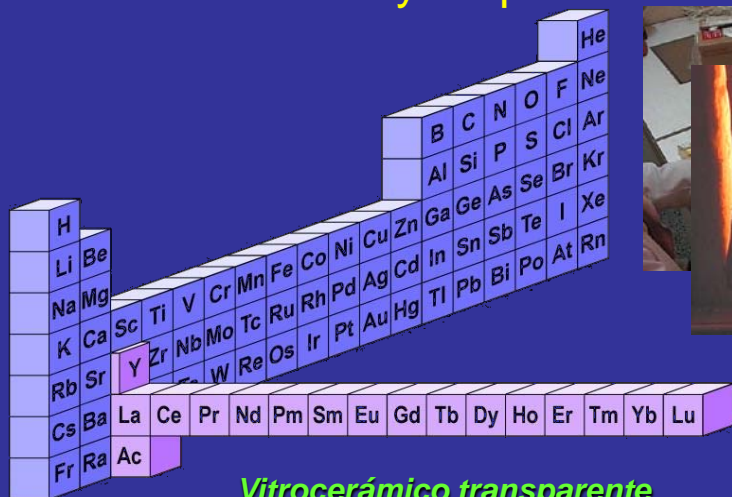
- Baja T.



Gracias por su atención.

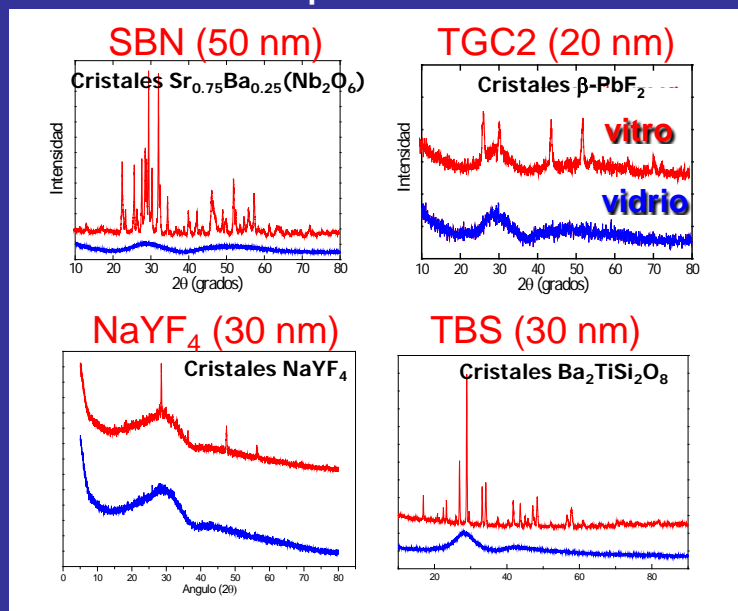
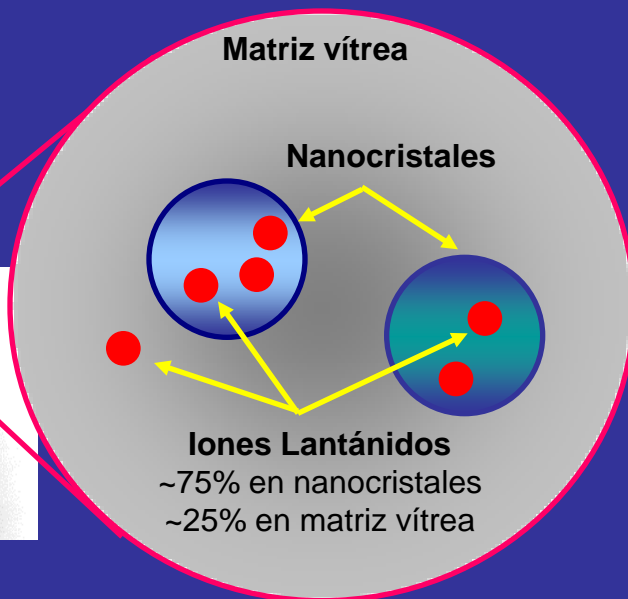
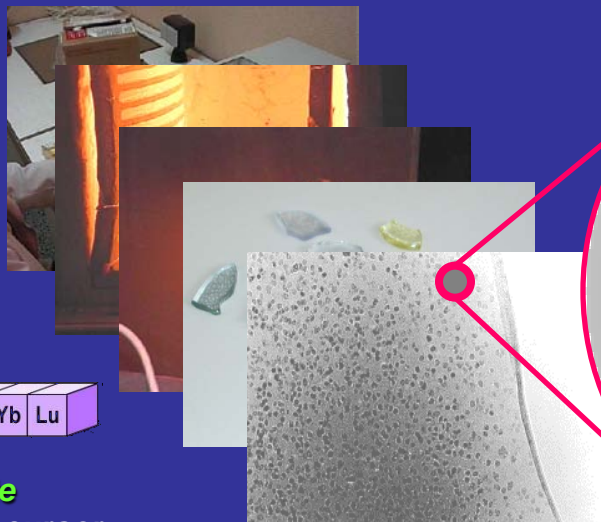
- 1.-** Síntesis de sólidos nanoestructurados dopados con iones de Tierras Raras: vitrocerámicos (oxifluoruros y óxidos) y en polvo (molibdatos y granates).
- 2.-** Medidas estructurales (difracción de rayos X y de neutrones y absorción de rayos X) y dieléctricas en condiciones ambiente y extremas de P y T. Desarrollo de software para cristalografía.
- 3.-** Propiedades ópticas bajo ambiente y extremas.
- 4.-** Medidas de calentamiento láser para generar fases nanocristalinas de forma localizadas. Desarrollo de un sistema de microscopía confocal.

1.- Síntesis de sólidos nanoestructurados dopados con iones de Tierras Raras: vitrocerámicos y en polvo.



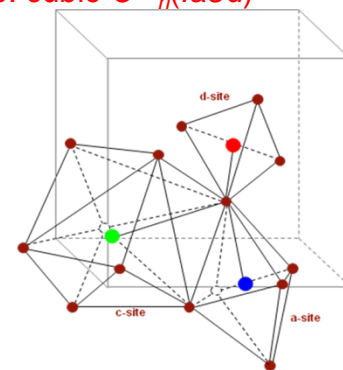
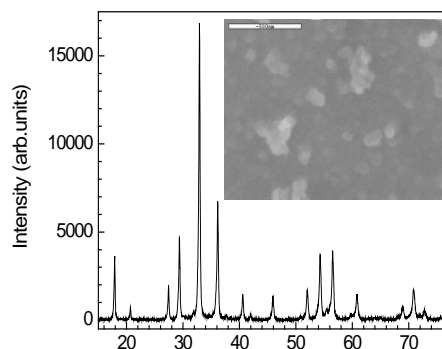
Vitrocerámico transparente

Tratamiento térmico al vidrio precursor cerca de la temperatura de cristalización



Polvo nanocristalino. Método de Pechini

$\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ crystal structure: cubic $\text{O}^{10}_h(\text{Ia}3\text{d})$



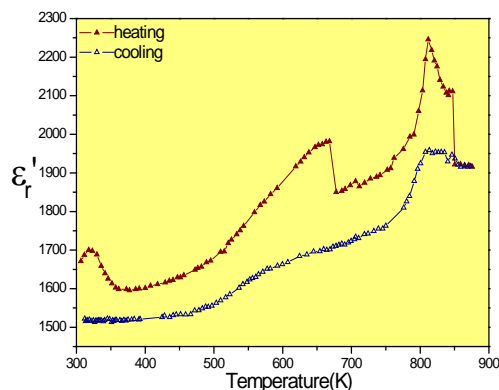
- A ions are surrounded by 8 O^{2-} in distorted Dodecahedron with D_2 symmetry
- The Ln^{3+} ions will predominantly enter the dodecahedral sites by replacing the Lu^{3+}
- B ions are surrounded by 6 O^{2-} in trigonally distorted Octahedron with C_{3i} symmetry
- C ions are surrounded by 4 O^{2-} ions in Tetrahedron with S_4 symmetry

2.- Medidas estructurales y dieléctricas en condiciones ambiente y extremas. Software de cristalografía

Journal of Alloys and Compounds

Dielectric anomalies in Nd³⁺ doped Ba₂NaNb₅O₁₅ laser crystal

M.E. Torres^{a,*}, A.A. Kaminskii^b, C. González-Silgo^c, J. González Platas^c,
D. Jaque^d, A. Ródenas^d, I.R. Martín^e, V. Lavín^e



SOFTWARE PARA CRISTALOGRAFÍA

EdMOL. Conversión de formatos (cartesianas Z-matrix) de las coordenadas atómicas de una molécula.
CrysFML. Librerías cristalográficas en Fortran90 para compiladores Intel, lahey, absoft, g95,... y sistemas operativos Windows, Linux y Mac.

Aplicadas en **EXPO** y **FullProf Suite** en colaboración con el **Dr. Juan Rodríguez Carvajal** (Diffraction Group Leader ILL)

Difractómetro Alta Presión 2010



• Proyecto de Infraestructura Nacional: **424.000 €**

ILL

4 propuestas aceptadas.
Difracción de neutrones.

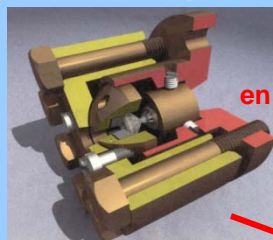
ESRF

3 propuestas aceptadas.
EXAFS.

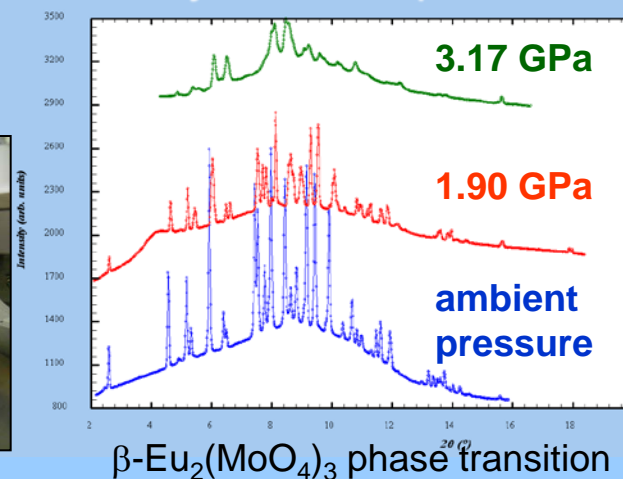
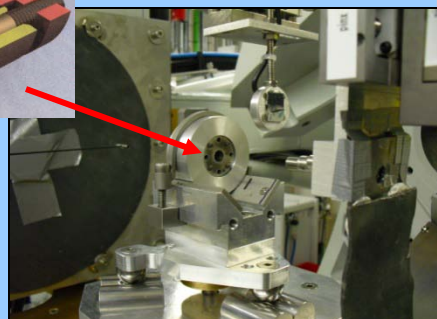
MALTA Consolider

1 propuesta aceptada.
Difracción de rayos X
a alta presión.

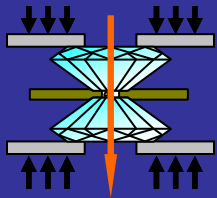
Experimento EE1746 de difracción de rayos X en la línea I15 de **DIAMOND**
Structural phase transition and amorphization in molybdates under pressure



Mini-DAC desarrollada
en la ULL y usada en DIAMOND



3.- Propiedades ópticas bajo condiciones ambiente y extremas.



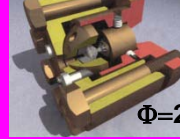
Celdas de presión ULL-Paderborn

1 GPa = 10^4 atm

Yunque de moissanita

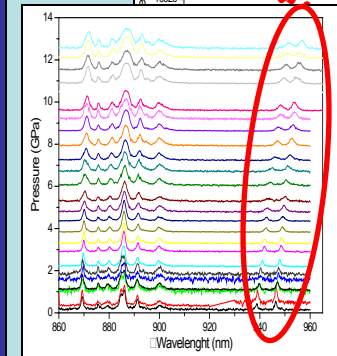
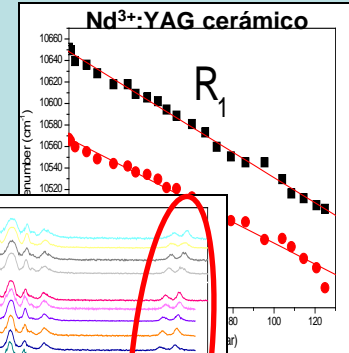


Mini-DAC

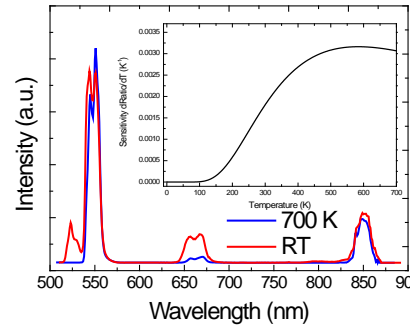


$\Phi=25$ mm, $h=20$ mm

Sensores de presión



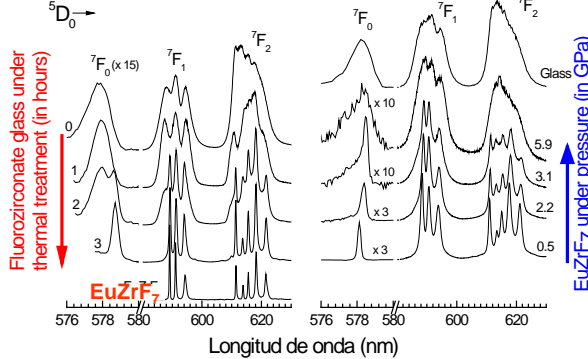
Sensores de temperatura



THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 130, 154501 (2009)
Structural study of the Eu^{3+} environments in fluorozirconate glasses: Role of the temperature-induced and the pressure-induced phase transition processes in the development of a rare earth's local structure model

Juan E. Muñoz-Santisteban,¹ Ulises R. Rodríguez-Mendoza,² Javier González-Platas,³ and Victor Lavin^{2(a)}

vidrio \rightarrow vitrocerámico Vitrocerámico \rightarrow vidrio

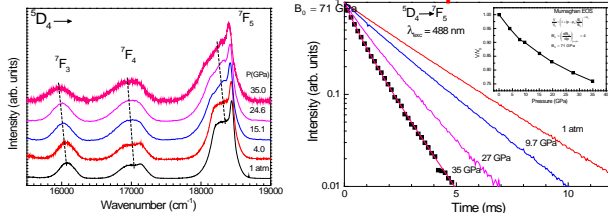


THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 132, 114505 (2010)

Role of the local structure and the energy trap centers in the quenching of luminescence of the Tb^{3+} ions in fluoroborate glasses: A high pressure study

V. Venkatramu,¹ P. Babu,² I. R. Martín,³ V. Lavin,³ Juan E. Muñoz-Santisteban,⁴ Th. Tröster,⁵ W. Sievers,⁶ G. Wortmann,⁶ and C. K. Javanasakar^{1(a)}

Inhibición luminiscencia Tiempos de vida

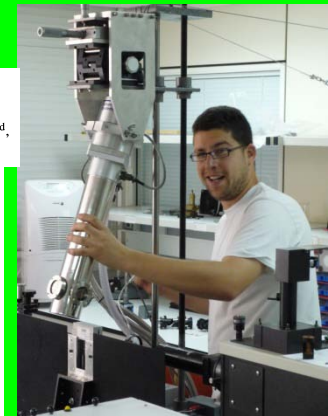
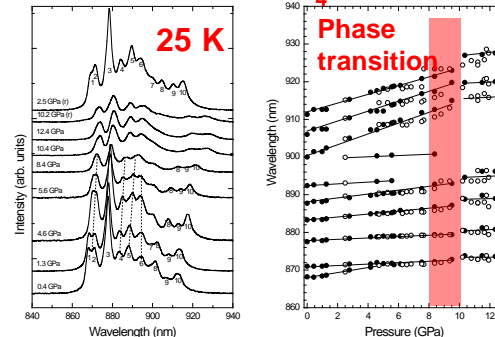


Journal of Alloys and Compounds

Effect of pressure on the luminescence properties of Nd^{3+} doped SrWO_4 laser crystal

D. Errandonea^a, Chaoyang Tu^{b,c}, Guohua Jia^{b,c}, I.R. Martín^{d,*}, U.R. Rodríguez-Mendoza^d, F. Lahoz^d, M.E. Torres^e, V. Lavin^d

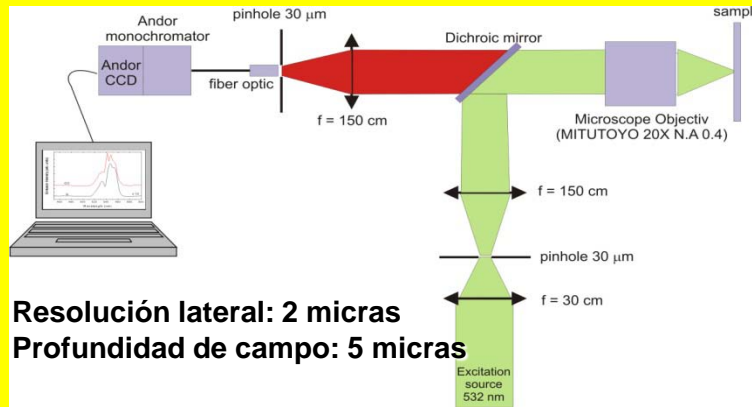
SrWO_4



Criostato para medidas ópticas a 25 K y a alta presión con la mini-DAC. Sergio en acción.

4.- Medidas de calentamiento láser para generar fases nanocristalinas.

Microscopio Confocal desarrollado en la ULL



Structural changes induced on strontium barium niobate glass by femtosecond laser irradiation

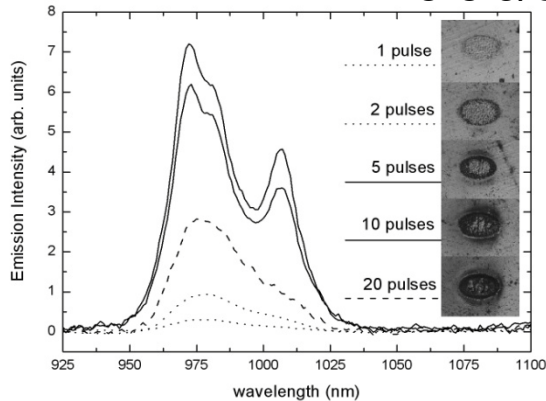
P. Haro-González · I.R. Martín · S. González-Pérez ·
L.L. Martín · F. Lahoz · D. Puerto · J. Solís

Applied Physics A

Pulsos láser de femtosegundo @ 800 nm
Láser de excitación: Ar⁺

SBN:Er³⁺

5.6 J/cm²



Nanocrystals distribution inside the writing lines in a glass matrix using Argon laser irradiation

P. Haro-González^{1*}, I.R. Martín^{1,3}, Alberto Hernández Creus²

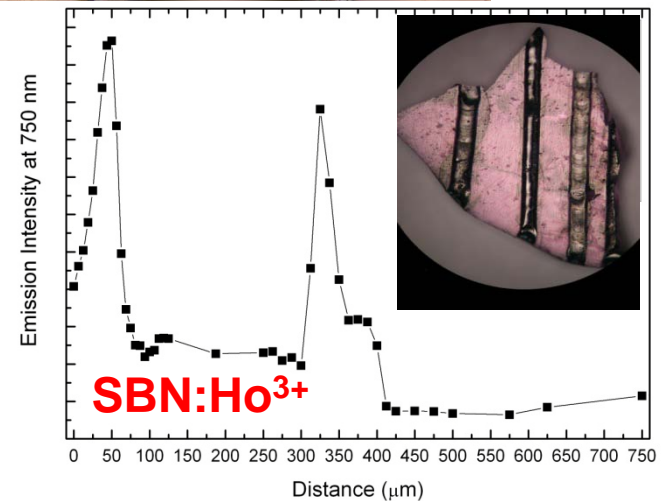
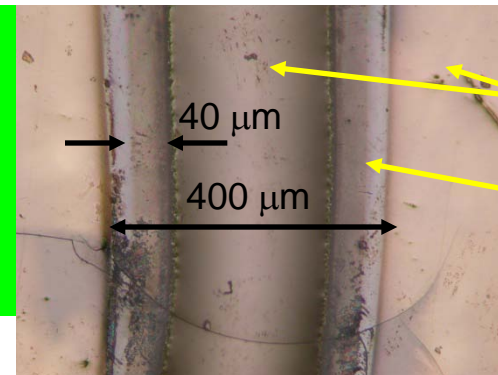
¹Dep. de Física Fundamental, Electrónica y Sistemas, Universidad de La Laguna, E-38206 La Laguna, Tenerife, Spain

²Dep. de Química Física, Universidad de La Laguna, E-38207, La Laguna, Tenerife, Spain

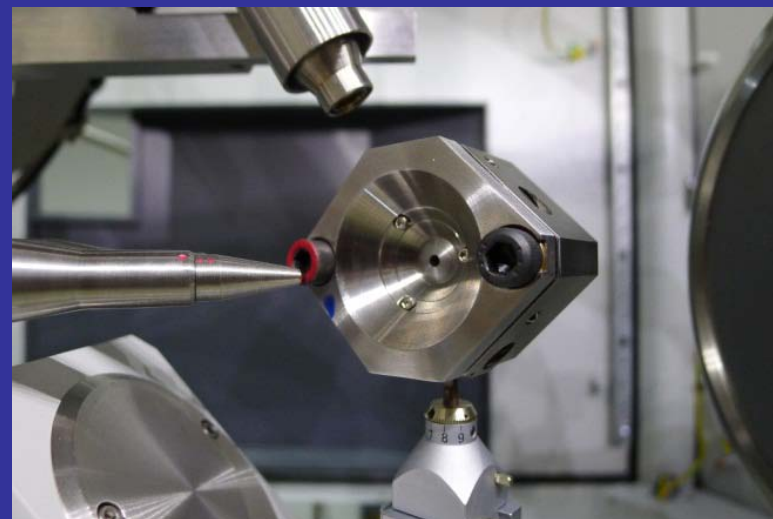
³MALTA Consolider Team

*patharo@ull.es

Optics Express



Servicio de Difracción de Rayos X Difractómetro SuperNOVA



Sistema Dual (Cu y Mo)
Detector ATLAS (135mm) alta sensibilidad
Fuentes de Alto brillo (microfocos)
Sistema de Baja Temperatura (90K-500K)



Espectroscopia a alta presión en granates nanocristalinos

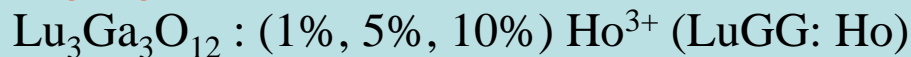
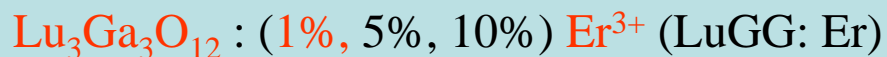
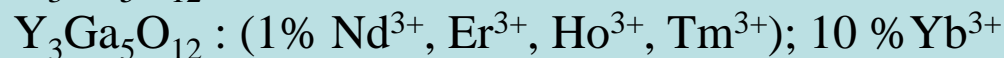
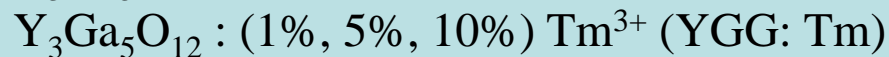
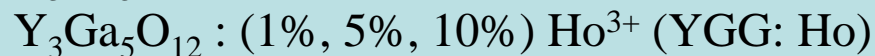
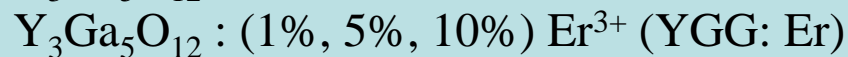
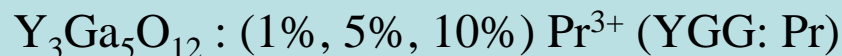
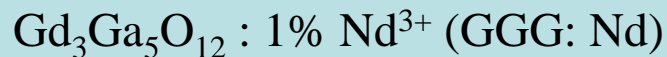
*U.R. Rodríguez, V. Lavín, S. León, V. Venkatramu
Grupo de Espectroscopía Laser y Altas presiones
Dep. Física Fundamental, Experimental, Elec. y Sistemas
Universidad de La Laguna. Tenerife*

Síntesis

Granates sintetizados por el método de Pechini

Este método permite:

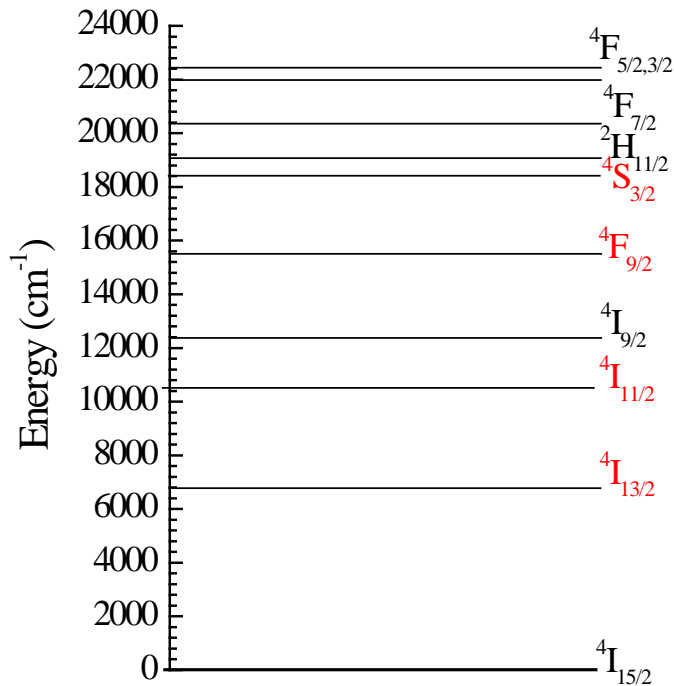
- Mezclar de forma óptima los materiales de partida
- Buena homogeneidad química del producto
- Productos con baja toxicidad
- Baja temperatura de síntesis $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, en vez de los $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se emplean en otros métodos (reacción de estado sólido)
- En función de la temperatura y el tiempo de los tratamientos térmicos se puede controlar el tamaño, la forma y la fase de los nanocristales



Propiedades luminiscentes bajo presión del Er^{3+} en nanocristales basados en $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

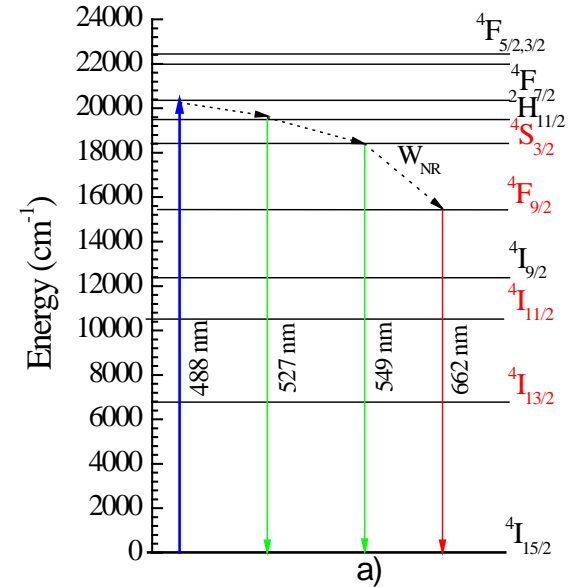
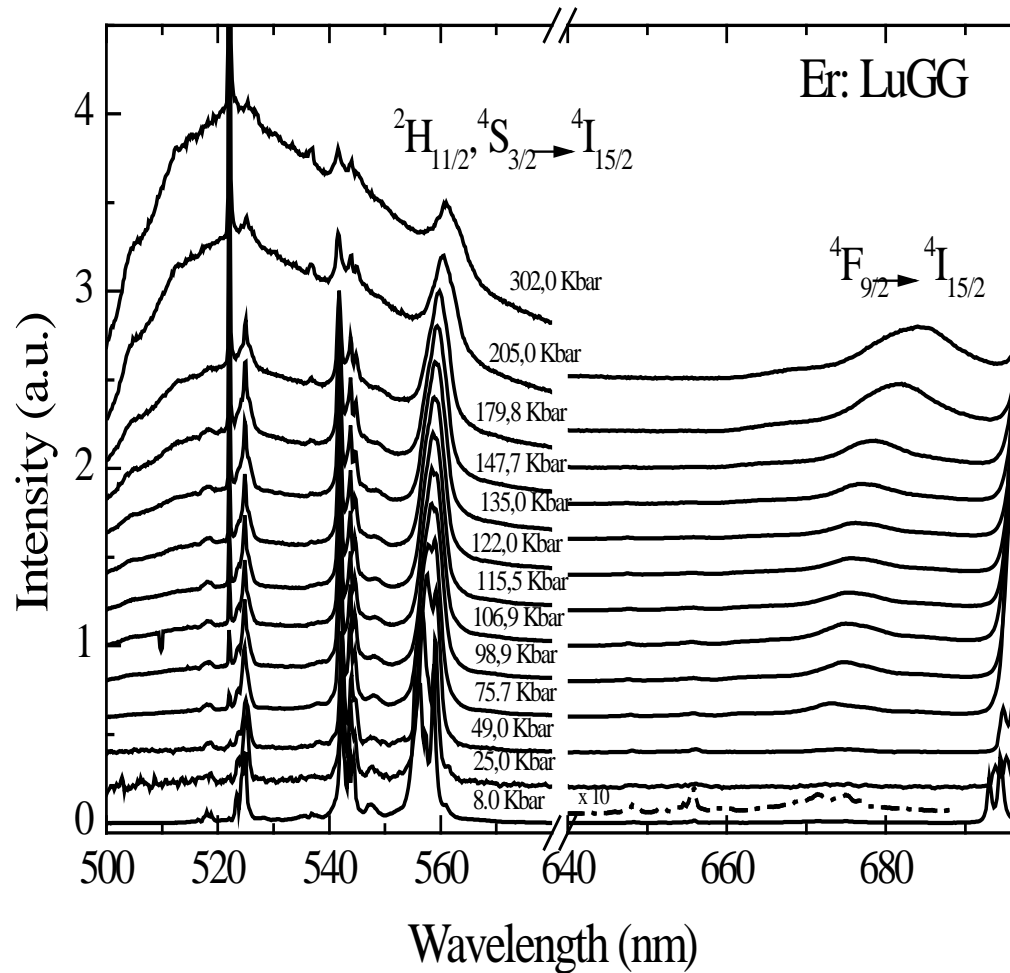
Composición: $\text{Lu}_{3(0.99)}\text{Er}_{3(0.01)}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ LuGG: Er1

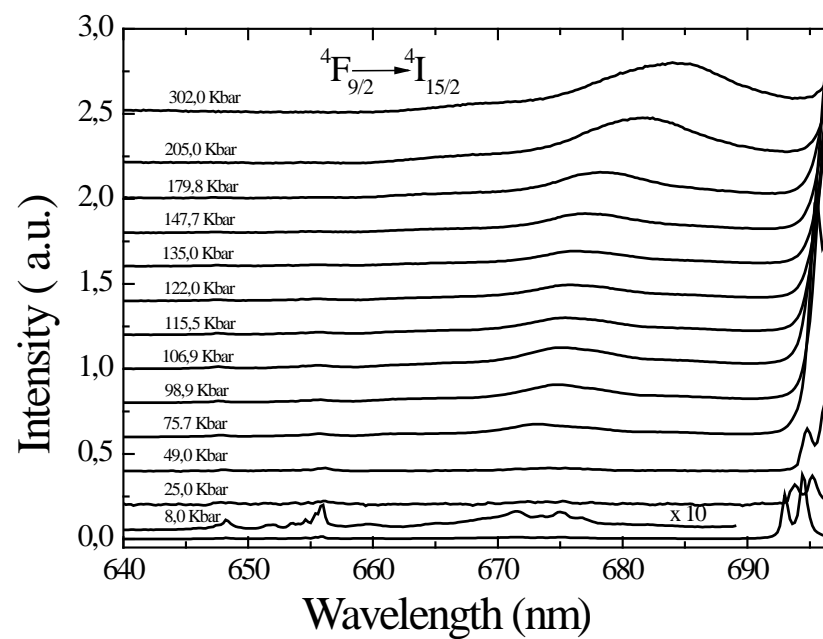
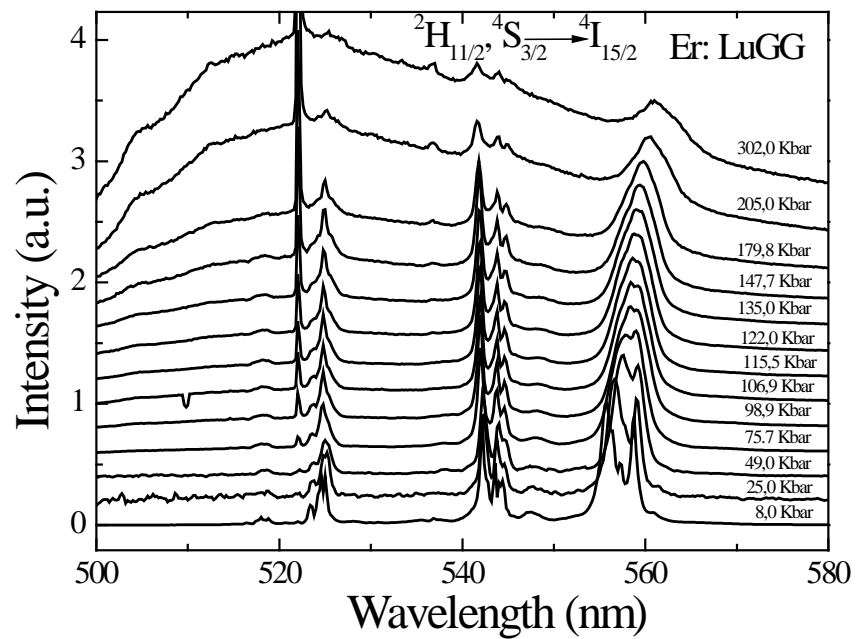
Er^{3+} : diagrama de niveles de energía propicio para favorecer los mecanismos de upconversion



LuGG en cristal: matriz más favorable para upconversion
Respecto de los otros granates como YAG, YGG, LuAgG

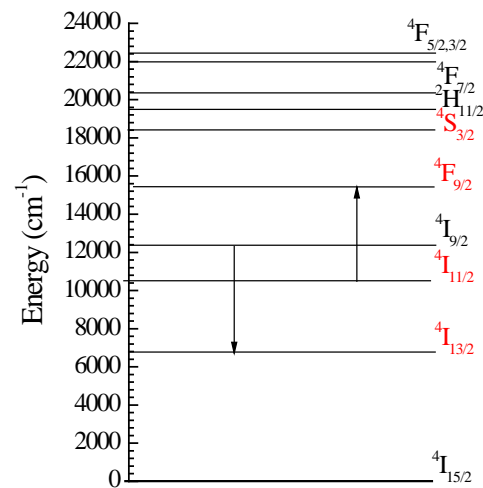
Espectros de emisión

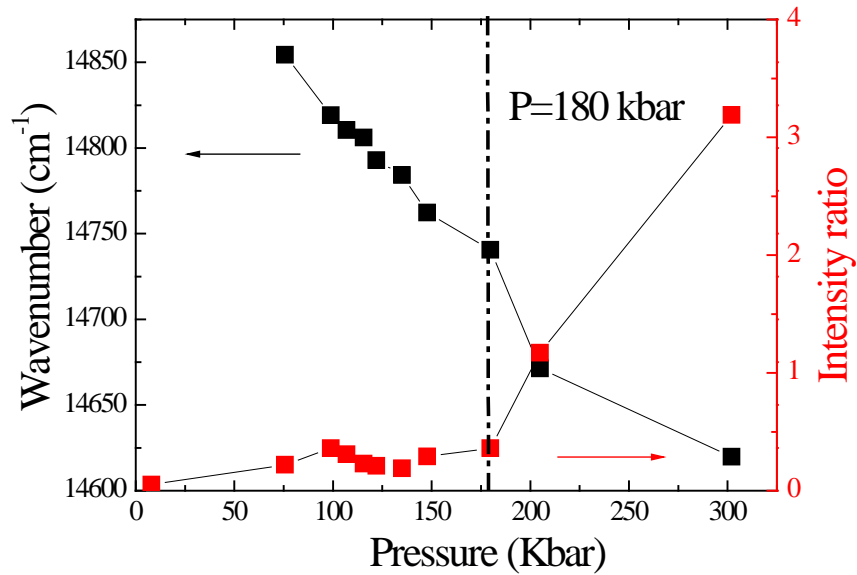




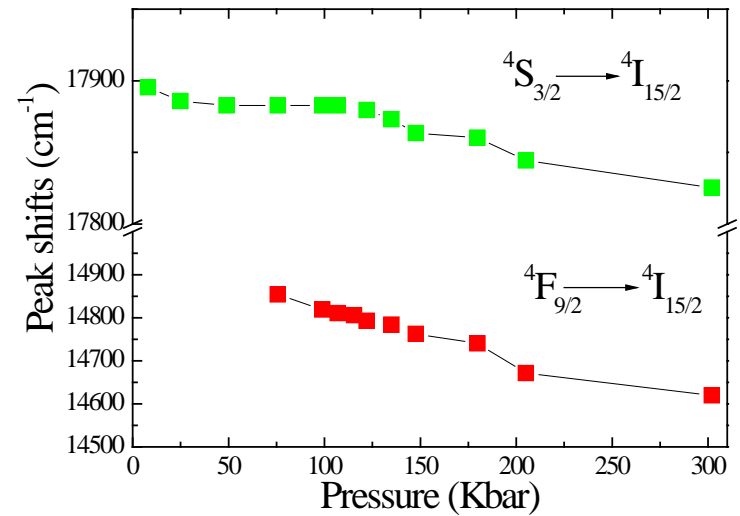
• Ratio $I_{\text{red}}/I_{\text{green}}$ aumenta con P

Proceso de relajación cruzada





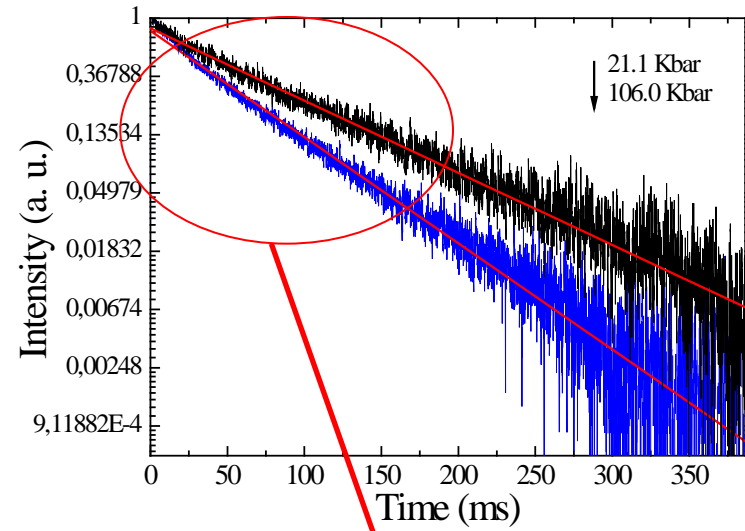
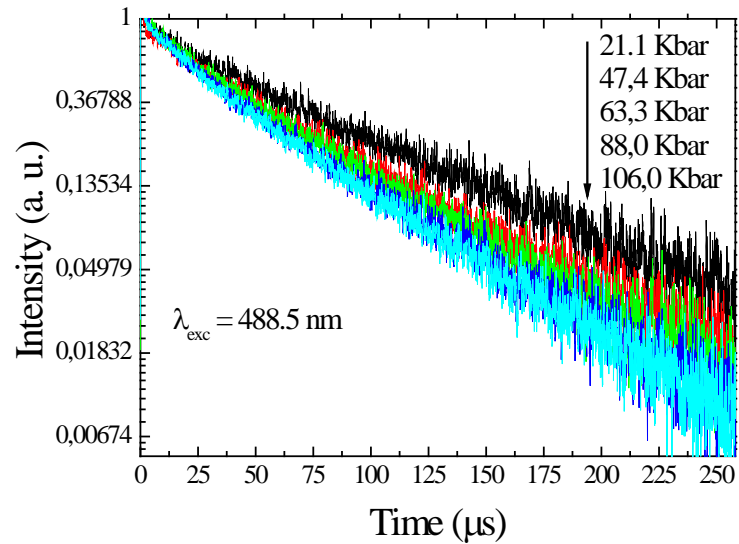
• Desplazamiento hacia el rojo



- Aparición de una banda ancha superpuesta a la emisión del Er^{3+} : $P > 100 \text{ Kbar}$

Emisión de la matriz?

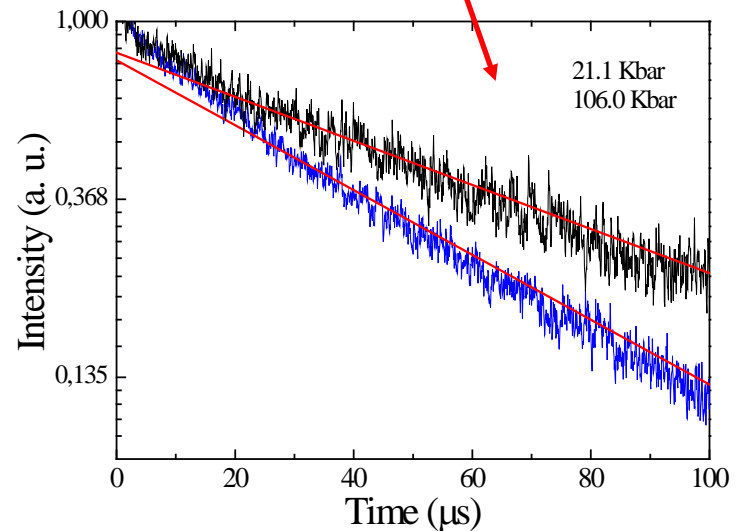
Curvas de decaimiento de la emisión



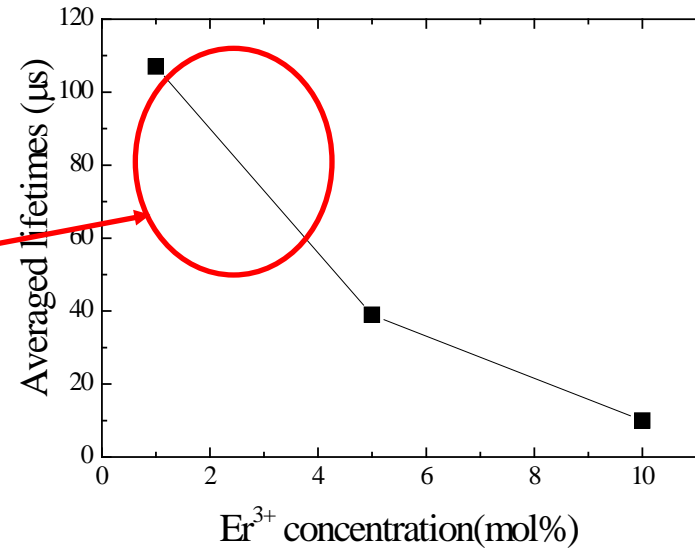
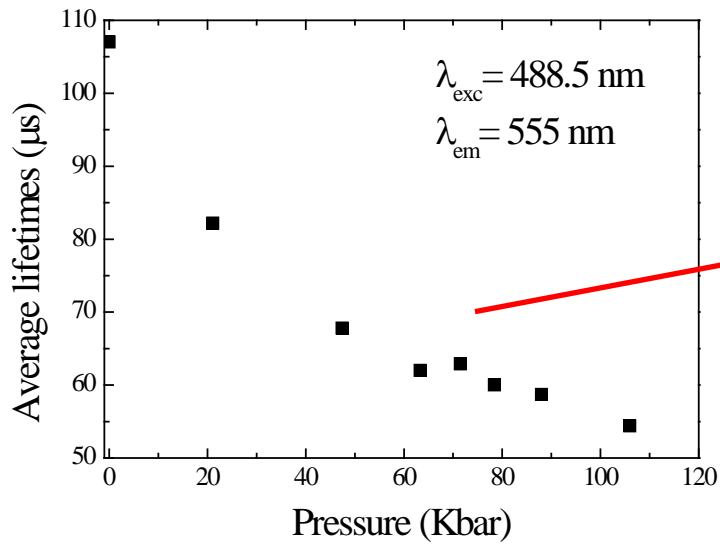
$$I(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\tau_{avg} = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}$$

$$\tau \cong \tau_{avg}$$



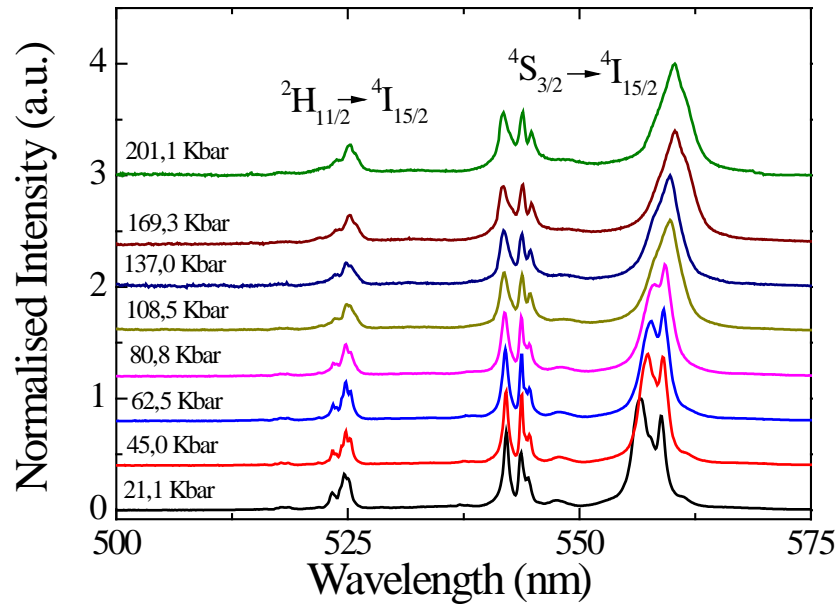
Curvas no exponenciales con la concentración



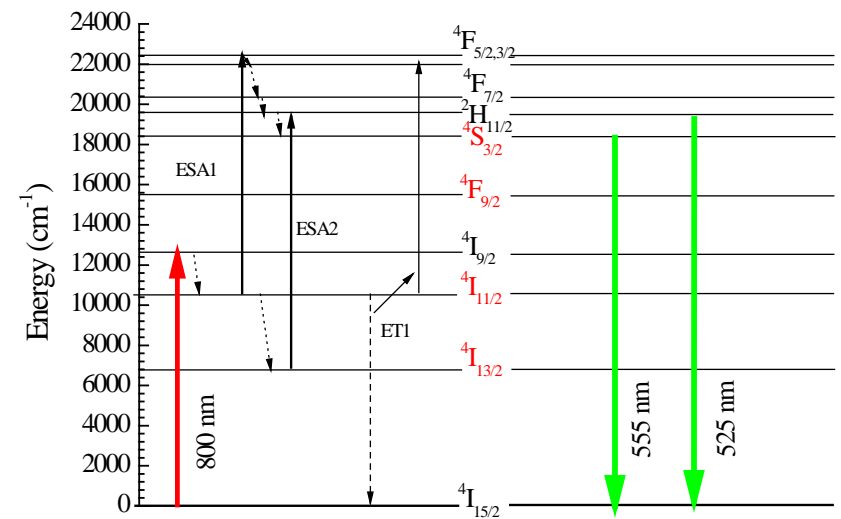
$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + W_{\text{NR}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + W_{\text{MP}} + W_{\text{ET}}$$

$W_{\text{ET}} \uparrow P$

Upconversion en el Er^{3+}



Disminución de la intensidad de emisión del Upconversion a medida que aumenta la presión



El mecanismo de upconversion permite el desarrollo de materiales que pueden ser excitados con láseres de diodo en el NIR, que producen radiación visible con una intensidad comparable a la obtenida excitando en el UV-VIS, eliminando procesos de fotodegradación causados por la alta energía de los fotones.

**Muchas gracias
por su atención**

Metastability of wurtzite and rock-salt phases in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanoparticles investigated by optical absorption and Raman spectroscopy under high pressure

Rosa Martín-Rodríguez
Universidad de Cantabria

Outline

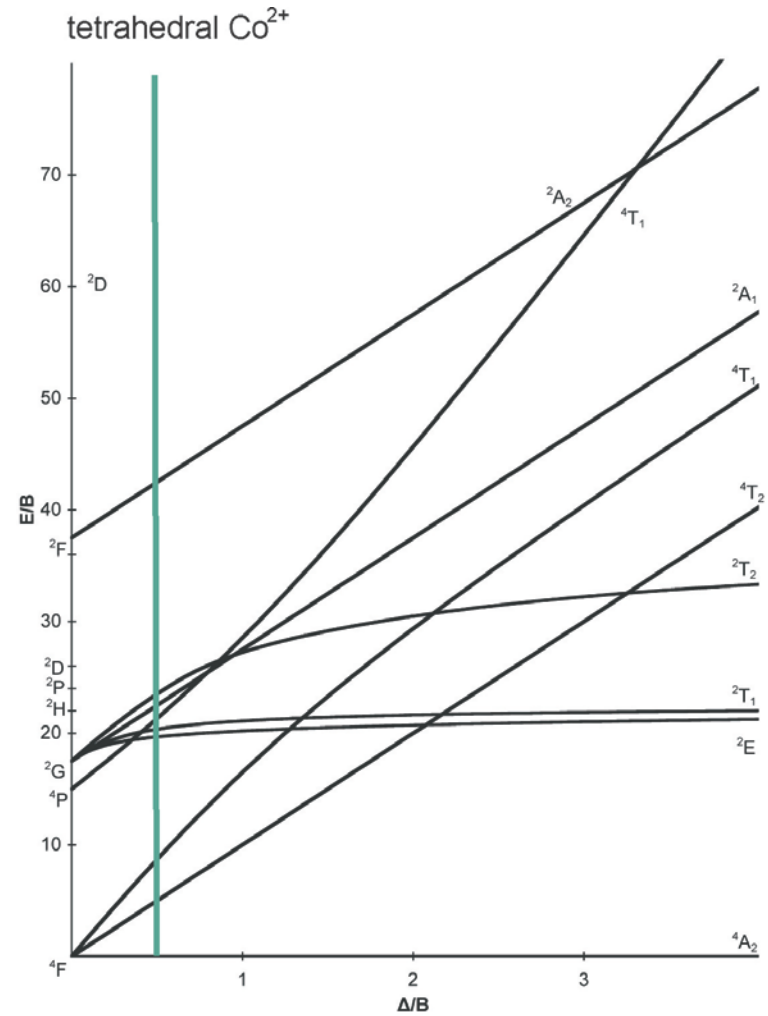
- ▶ Introduction
- ▶ Synthesis of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ colloidal nanocrystals
- ▶ Structural characterization
- ▶ Optical properties under high pressure
 - Absorption
 - ZnO
 - ZnO: 5%Co²⁺
 - Raman → ZnO: 5%Co²⁺
 - Luminescence → ZnO: 5%Co²⁺
- ▶ Conclusions

Introduction

Spectroscopy at high pressure
Size-dependent properties
Phase transitions

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ colloidal nanoparticles

- TM-doped DMSs \rightarrow RT ferromagnetism
- Paramagnetic nanoparticles
- $\text{Co}^{2+} \rightarrow$ Optical local probe
- Absorption and Raman



Synthesis

Hydrolisis and condensation of acetates

D. R. Gamelin's group (University of Washington)



$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$
colloidal nanoparticles

- $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ and $\text{Co}(\text{OAc})_2$ dissolved in DMSO and $\text{N}(\text{Me})_4\text{OH}$ dissolved in ethanol
- $\text{N}(\text{Me})_4\text{OH}$ solution added dropwise under stirring → Reaction



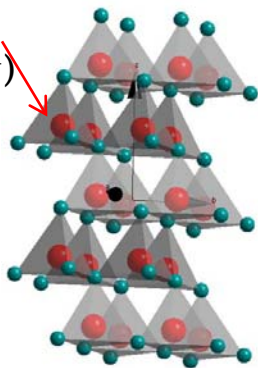
- Nanocrystals precipitated in ethyl acetate, washed with ethanol, precipitated in heptane
- Colloidal nanocrystals capped with TOPO and suspended in toluene.

Structural characterization

tetrahedral
 Zn^{2+} (or Co^{2+})

Wurtzite

C_{3v} point symmetry
($P6_3mc$ space group)



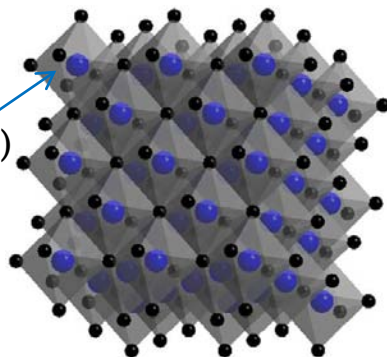
Application of pressure \Rightarrow **W-to-RS** phase transition

octahedral
 Zn^{2+} (or Co^{2+})

Rock-salt

($Fm-3m$ space group)

$a_{\text{bulk}} = 4.275 \text{ \AA}$

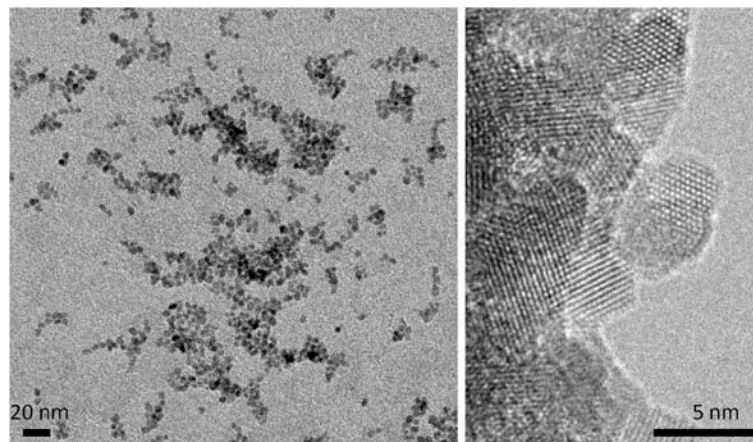
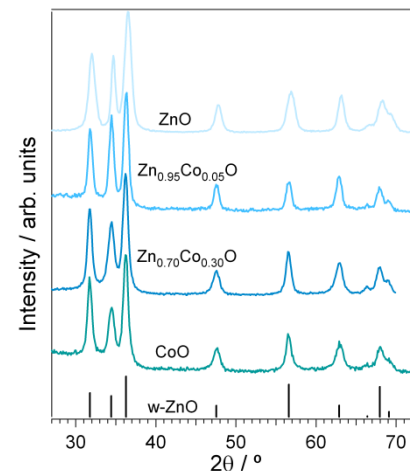


W-ZnO and
W-ZnO: 5% Co^{2+}
Colloidal nanocrystals

$a = 3.2078 \text{ \AA}$

$c = 5.1962 \text{ \AA}$

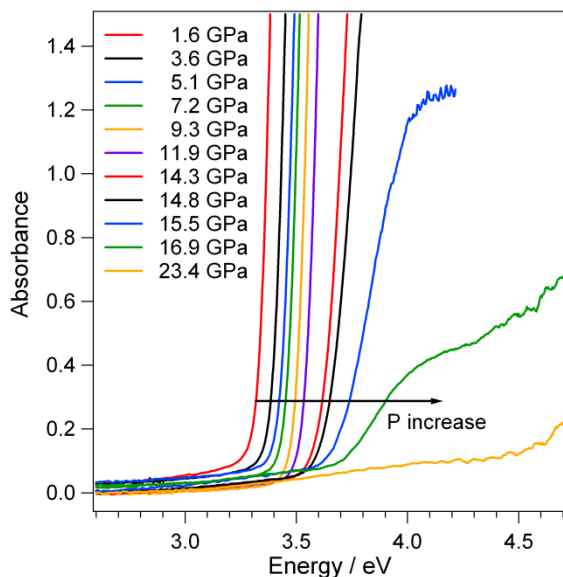
Average particle
size of 4 nm



Optical properties under high pressure

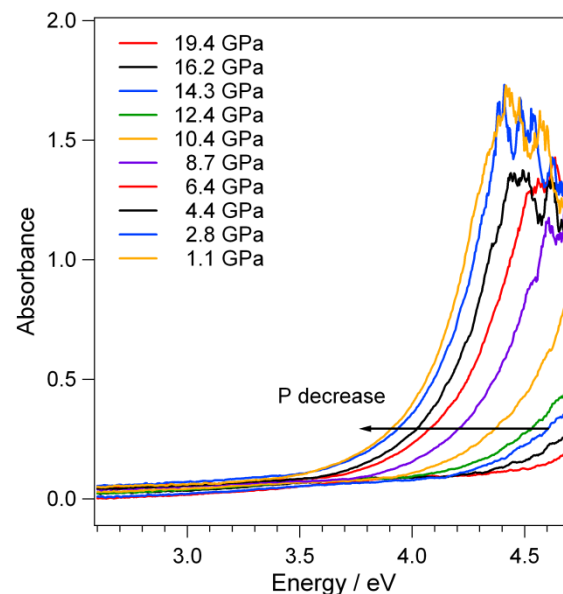
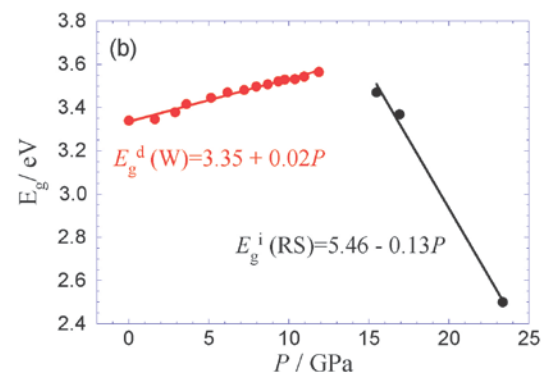
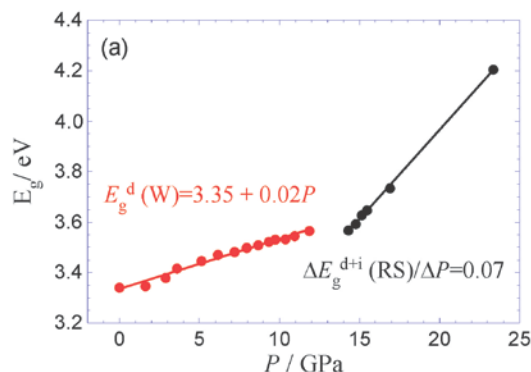
➔ Absorption: ZnO

- Blue shift of the absorption edge
- 14 GPa: W-to-RS phase transition
- Transition at 9 GPa in bulk and thin-films



W pressure coefficient
of the direct gap
 20 ± 2 meV/GPa
(Bulk: 25 ± 2 meV/GPa)

Absorption spectra in
the down-stroke
Metastability of
RS-ZnO nanocrystals

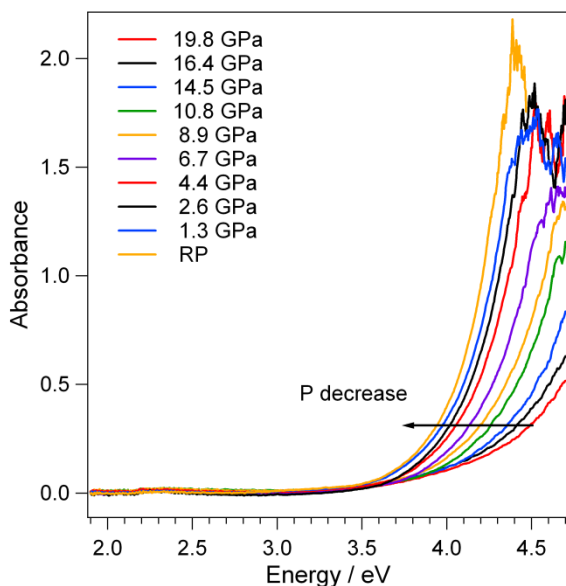
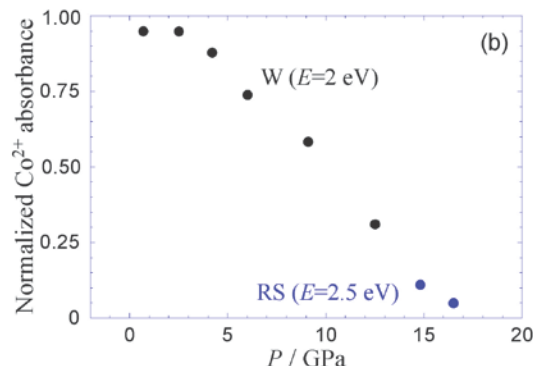
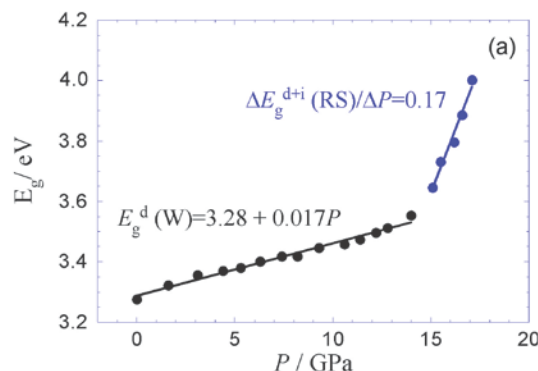


Optical properties under high pressure

➔ Absorption: ZnO: 5%Co²⁺

W-to-RS gradual phase transition

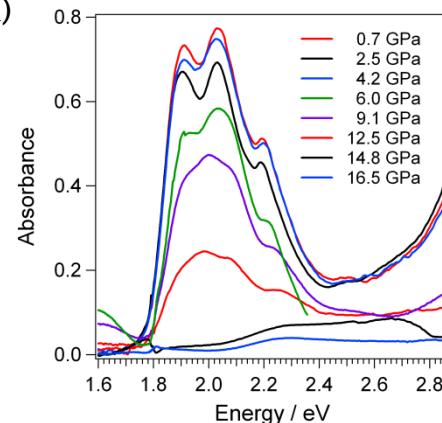
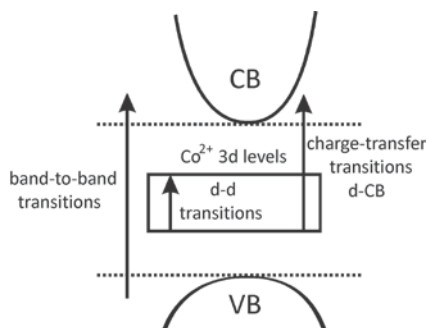
Metastability
of RS-ZnO: 5%Co²⁺
at RT and 0 GPa.



W pressure coefficient
 17 ± 2 meV/GPa

Phase transition starts at 4-5 GPa
(Abrupt in bulk)

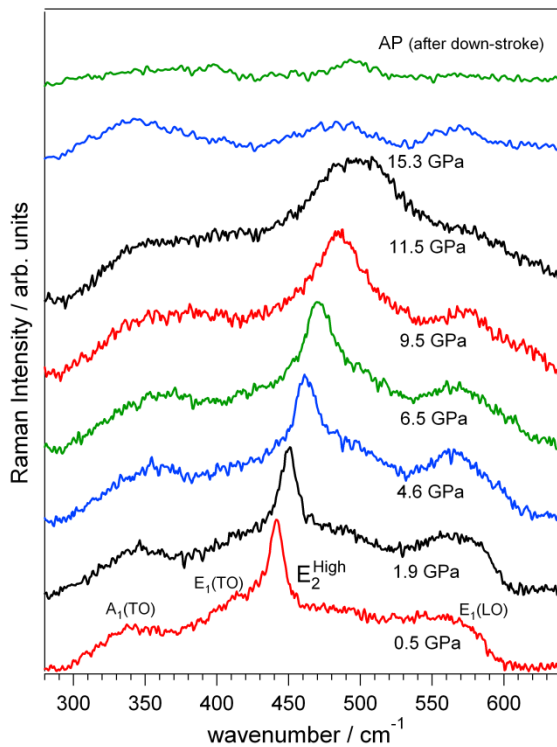
↓
Heterogeneous
Co²⁺
distribution



Optical properties under high pressure

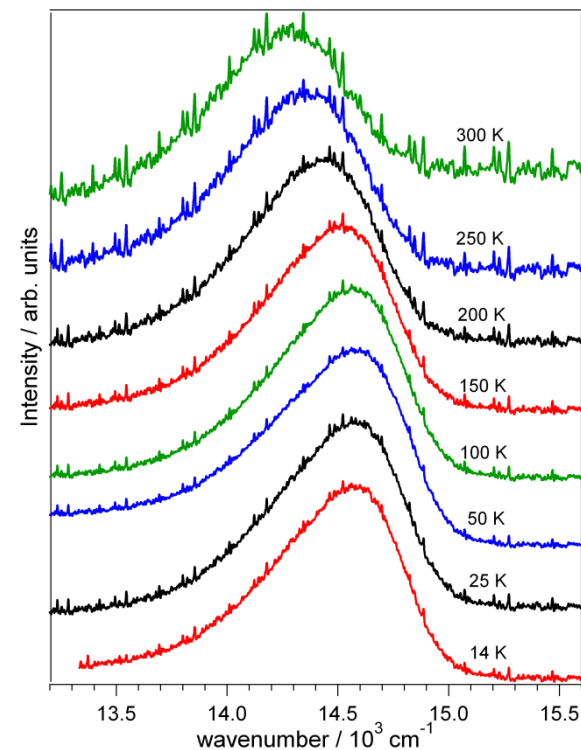
→ Raman: ZnO: 5%Co²⁺

E_2^{High} , A_1 and E_1
Raman modes



→ Luminescence: ZnO: 5%Co²⁺

Temperature dependence
 $\lambda_{\text{exc}} = 566 \text{ nm}$ (17560 cm^{-1})



Conclusions

- ▶ The synthesis of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ colloidal nanocrystals with 4 nm in size and a narrow size distribution has been shown.
- ▶ The irreversible phase transition of W-ZnO and W-ZnO: 5% Co^{2+} nanoparticles has been demonstrated by absorption and Raman measurements.
- ▶ The phase transition is gradually observed in the Co^{2+} doped sample.



Direct gap semiconductors: $\alpha(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$

Indirect gap semiconductors: $\alpha_i(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g \pm \hbar\Omega)^2$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = v V \frac{\omega_s^4}{C^4} |\hat{\epsilon}_s \cdot \chi' \cdot \hat{\epsilon}_l| \langle \mathbf{U} \mathbf{U}^+ \rangle_\omega$$

$$\omega_l = \omega_s \pm \omega_i \quad \mathbf{k}_l = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q}_i$$

$$\langle \mathbf{U} \mathbf{U}^+ \rangle_\omega = \frac{\hbar}{2N\omega_i} (\mathbf{n}_i + 1) \mathbf{g}_i(\omega)$$

$$|\hat{\epsilon}_s \cdot \chi' \cdot \hat{\epsilon}_l| \approx \frac{\langle v | \hat{\epsilon}_s \cdot \mathbf{P} | c \rangle \langle c | \mathbf{H}_{ep} | c \rangle \langle c | \mathbf{P} \cdot \hat{\epsilon}_l | v \rangle}{(\omega_g + \omega_i - \omega_l)(\omega_g - \omega_l)}$$

Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

Juan E. Muñoz-Santiuste

Grupo de Espectroscopia

Malta Consolider Team,

Departamento de Física

Escuela Politécnica Superior,

Universidad Carlos III de Madrid,

Avda. Universidad 30, E-28911 Leganés, Madrid

Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

■ MEDIDAS OPTICAS

- Absorción
- Excitación
- Luminiscencia

■ APROX SEMIEMPIRICA

- Ajuste CF [parametrización]
- Variaciones con la Presión

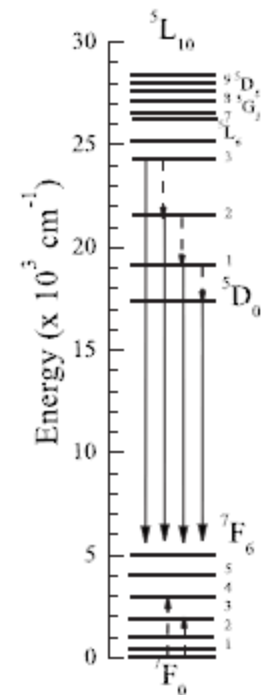
■ MODELIZACION

- PCEM, SOM, Superposición...
....Con VISTA
.... y Aproximaciones ¿razonables?....

Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

■ MEDIDAS OPTICAS

- Absorción
 - Excitación
 - Luminiscencia
- ➔
- Esquema de niveles



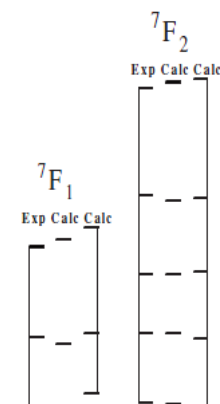
Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

■ APROX SEMIEMPIRICA

■ Ajuste CFC

$$H_{\text{FI}} = E_{\text{av}} + \sum_{k=2,4,6} f_k F^k + \zeta_{\text{LS}} A_{\text{LS}} + \alpha l(l+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(G_7) \\ + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} t_i T^i + \sum_{j=0,2,4} M^j m_j + \sum_{k=2,4,6} P^k p_k$$

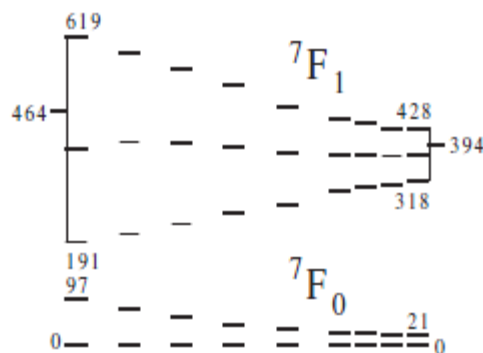
$$H_{\text{CF}} = \sum_{k=0}^{\leq 6} \sum_{q \geq -k}^{\leq k} B_q^k [C_{-q}^{(k)} + (-1)^q C_q^{(k)}] + i B_q^k [C_{-q}^{(k)} - (-1)^q C_q^{(k)}],$$



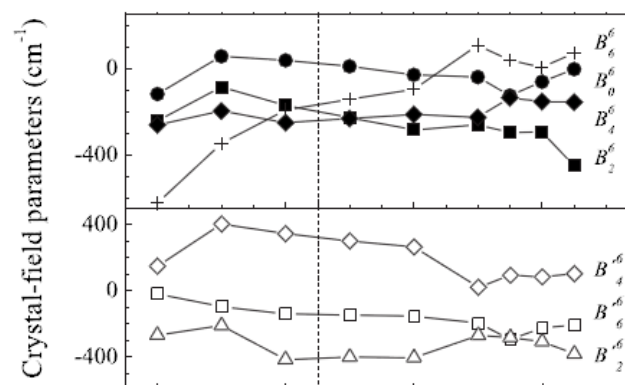
■ Variaciones con la presión



■ Esquema de niveles



■ Parámetros de campo



Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

■ MODELIZACION

- PCEM, SOM, Superposición...

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^L \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{q_j e r_i^k}{R_j^{k+1}} C_q^{(k)*}(j) C_q^{(k)}(i).$$

PCEM

$$\begin{aligned} B_q^k &= \langle r_i^k \rangle A_q^k \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^L \langle r_i^k \rangle \frac{q_j}{R_j^{k+1}} C_q^{(k)*}(j). \end{aligned}$$



SOM

$$B_q^k = \rho \left(\frac{2}{1 \pm \rho} \right)^{2k+1} \langle r^k \rangle A_q^k$$

Superposición

$$B_q^k = \sum_{j=1}^L \overline{B}_k \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^{\tau_k} C_q^{(k)*}(j),$$

- Con vista...

$$S_{\text{total}}^2 = \frac{1}{3} (S_2^2 + S_4^2 + S_6^2).$$

$$S_k^2 = \frac{1}{2k+1} \sum_{q=-k}^k |B_q^k|^2.$$

$$\overline{B}_k \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^{\tau_k}$$

Invariantes de campo

Parámetros
intrínsecos

Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

Invariantes de campo

$$S_k^2 = \frac{1}{2k+1} \sum_{q=-k}^k |B_q^k|^2.$$

$$S = \left[\sum_k (S^{(k)})^2 \right]^{1/2} = \left[\sum_k \frac{1}{2k+1} \frac{1}{3} \left\{ |B_0^k|^2 + 2 \sum_{\substack{q \leq k \\ q > 0}} (|B_q^k|^2 + |B_q'^k|^2) \right\} \right]^{1/2}$$

$$S_{\text{total}}^2 = \frac{1}{3} (S_2^2 + S_4^2 + S_6^2).$$

$$\%S^{(k)} = 100 \left(\frac{S^{(k)}}{S} \right)$$

Relación con el modelo de superposición

$$B_q^k = \sum_{j=1}^L \bar{B}_k \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^{\tau_k} C_q^{(k)*}(j),$$

$$Q_q^{(k)} = \frac{1}{L} \sum_{j=1}^L C_q^{(k)*}(j), \quad Q_k^2 = \frac{1}{2k+1} \sum_{q=-k}^k |Q_q^{(k)}|^2.$$

$$T_k = \sum_{j=1}^L \bar{B}_k \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^{\tau_k}$$

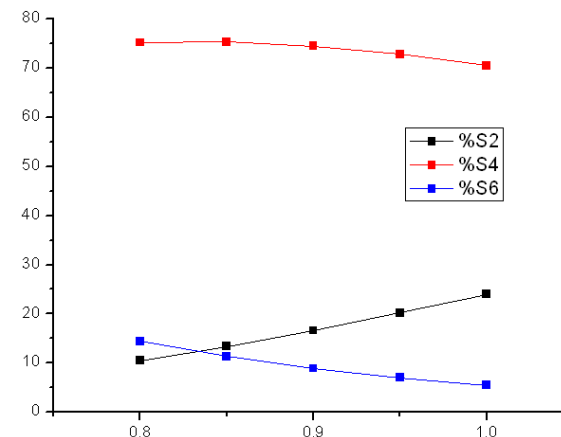
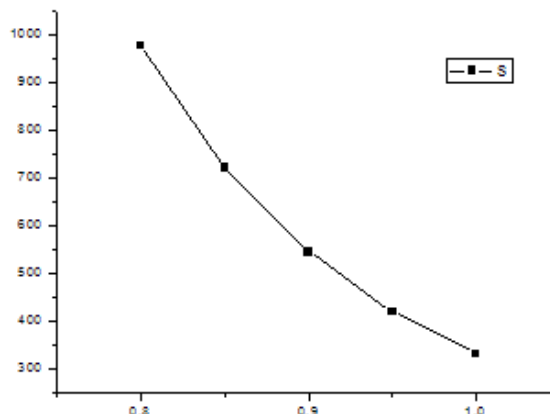
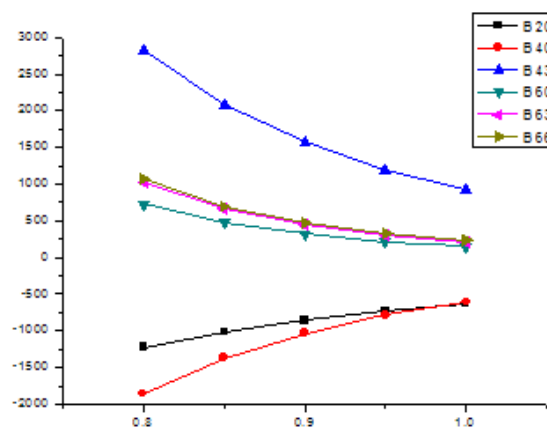
$$S_k'^2 = \frac{1}{2k+1} \sum_{q=-k}^k |B_q^k|^2$$

$$\approx \frac{1}{2k+1} \sum_{q=-k}^k |Q_q^{(k)}|^2 T_k^2$$

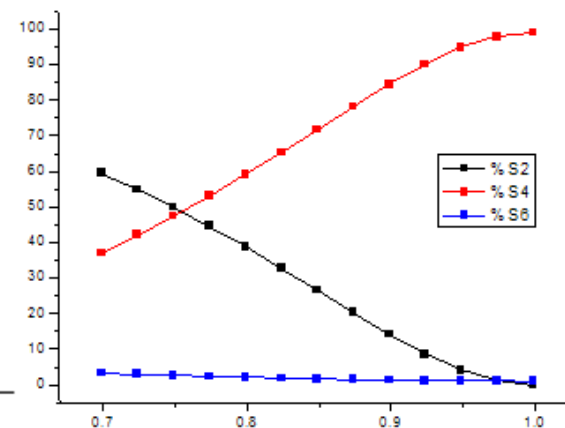
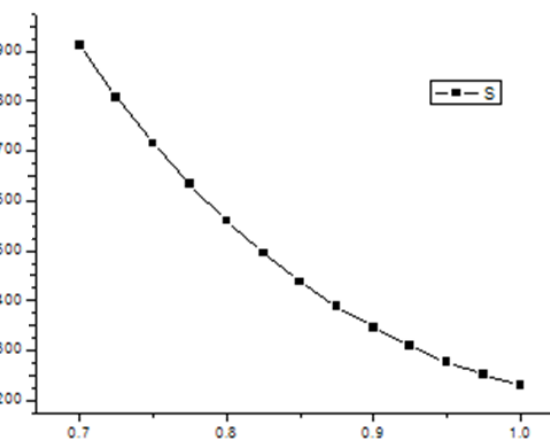
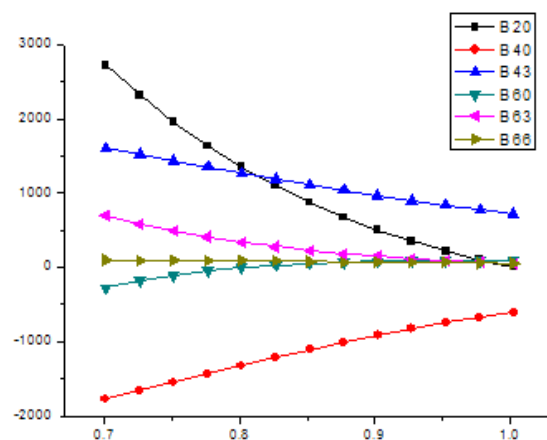
$$= Q_k^2 T_k^2.$$

Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

Compresión Hidrostática BGO23:Er SOM



Compresión Cilíndrica Cubic_CN8_eje C3:Er SOM



Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

... y Aprox. Razonables...

$$H_{FI} = E_{av} + \sum_{k=2,4,6} f_k F^k + \zeta_{ls} A_{ls} + \alpha l(l+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) \\ + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} t_i T^i + \sum_{j=0,2,4} M^j m_j + \sum_{k=2,4,6} P^k p_k$$

$$H_{CF}^{(even)}(C_s) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_2^2 (C_{-2}^{(2)} + C_2^{(2)}) + i B_2'^2 (C_{-2}^{(2)} - C_2^{(2)}) \\ + B_0^4 C_0^{(4)} + B_2^4 (C_{-2}^{(4)} + C_2^{(4)}) + i B_2'^4 (C_{-2}^{(4)} - C_2^{(4)}) \\ - C_2^{(4)} + B_4^4 (C_{-4}^{(4)} + C_4^{(4)}) + i B_4'^4 (C_{-4}^{(4)} - C_4^{(4)}) \\ + B_0^6 C_0^{(6)} + B_2^6 (C_{-2}^{(6)} + C_2^{(6)}) + i B_2'^6 (C_{-2}^{(6)} - C_2^{(6)}) \\ - C_2^{(6)} + B_4^6 (C_{-4}^{(6)} + C_4^{(6)}) + i B_4'^6 (C_{-4}^{(6)} - C_4^{(6)}) \\ + B_6^6 (C_{-6}^{(6)} + C_6^{(6)}) + i B_6'^6 (C_{-6}^{(6)} - C_6^{(6)}),$$

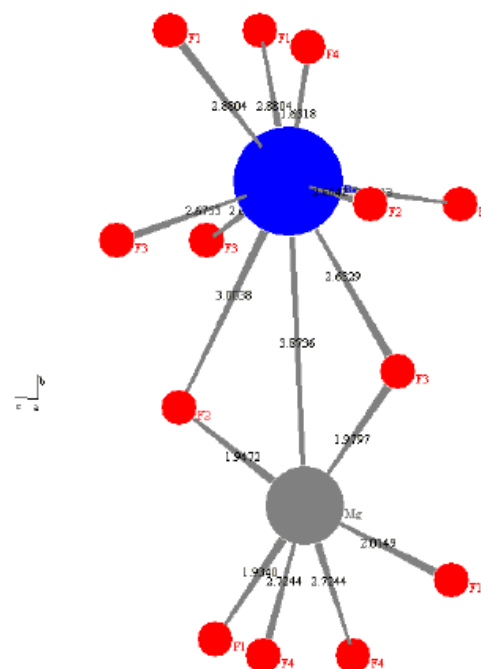
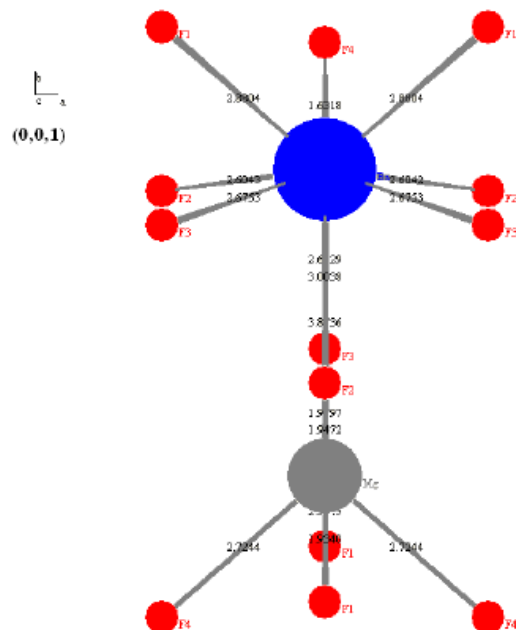
Baja simetria
C₂ o similares

Demasiados parámetros..?

Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

estructuras **de partida** complejas

Baja simetria
 C_2 o similares

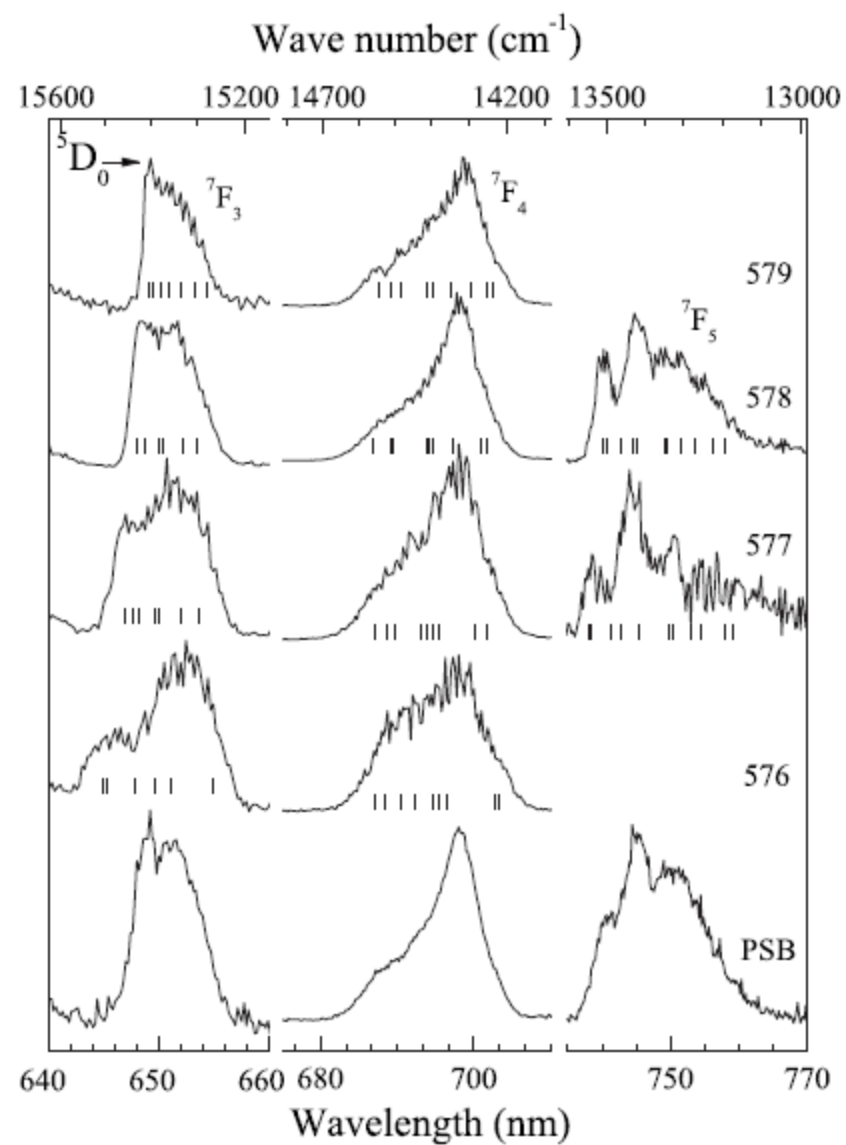
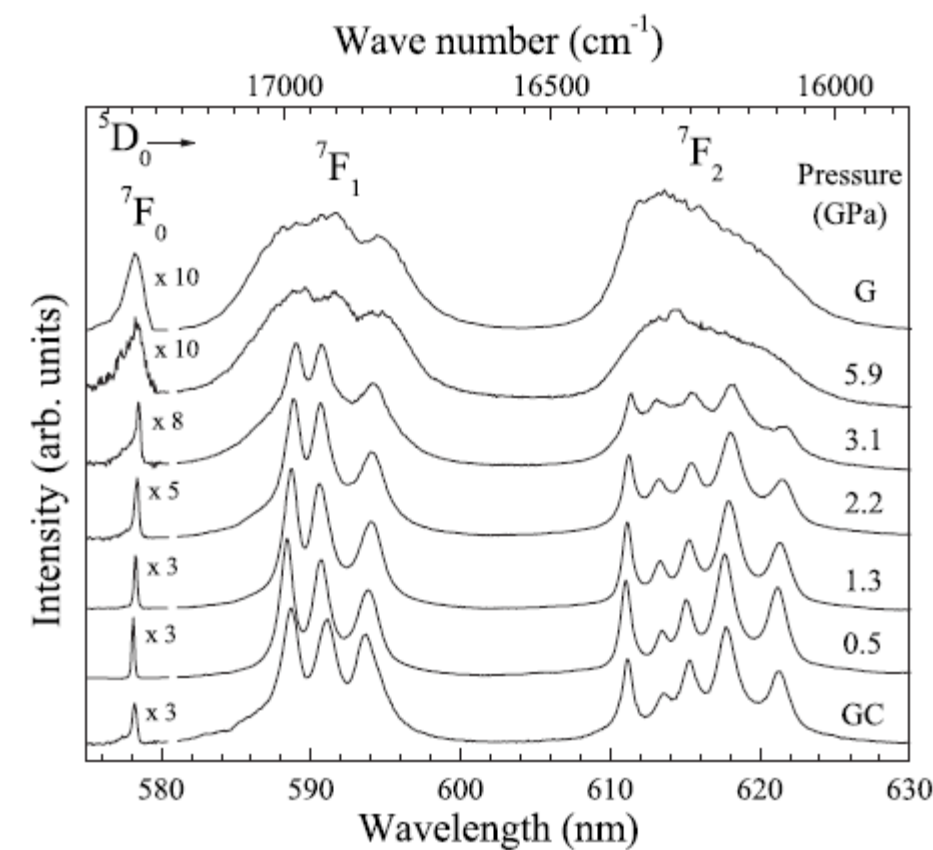


Evolución difícil de ver ?

POR EJEMPLO...

Vidrios ... SmZrF_7

■ MEDIDAS OPTICAS

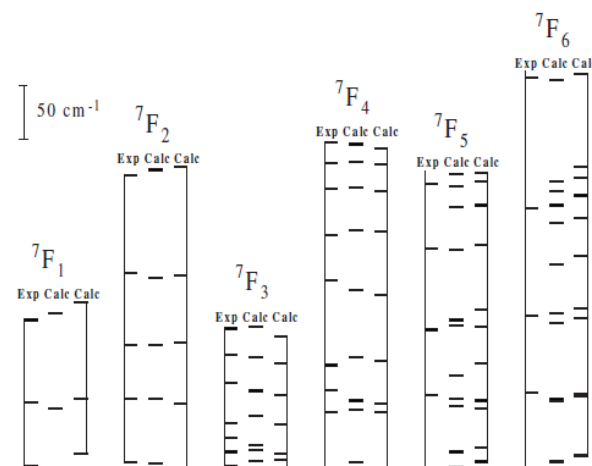


Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

■PARAMETRIZACION

Atomic parameters		CF parameters	
E_{av}	65 435	B_0^2	-85(17)
$F^2{}^a$	87 027 (13)	B_2^2	-286(15)
ζ_{4f}	1333 (3)	B_0^4	-983(24)
α	[19.8]	B_2^4	-223(29)
β	[-617]	$B_2'^4$	-594(24)
γ	[1460]	B_4^4	416(26)
T_2	[370]	$B_4'^4$	55(34)
T_3	[40]	B_0^6	-157(30)
T_4	[40]	B_2^6	-221(33)
T_6	[-330]	$B_2'^6$	-228(33)
T_7	[380]	B_4^6	-52(29)
T_8	[370]	$B_4'^6$	115(28)
$M_0{}^a$	[2.38]	B_6^6	77(25)
$P_2{}^a$	[245]	$B_6'^6$	-66(33)

^a $F^4/F^2=0.668$ and $F^6/F^2=0.4943$, $M^2/M^0=0.56$ and $M^4/M^0=0.38$, and $P^4/P^2=0.75$ and $P^6/P^2=0.5$.

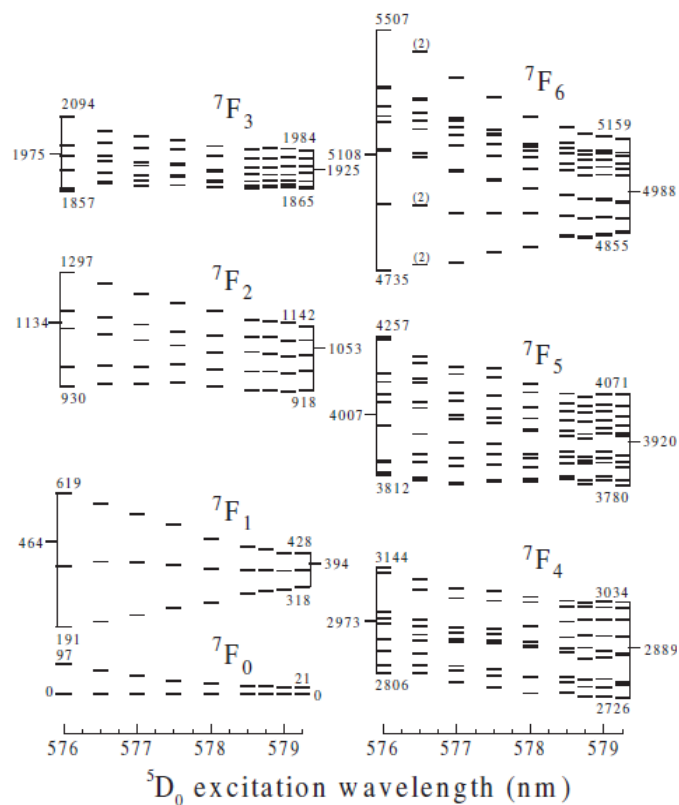


rms ~ 7 cm⁻¹

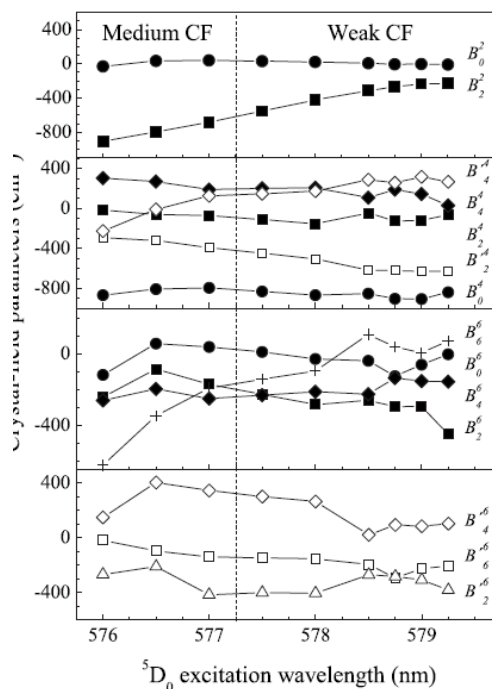
Demasiados parámetros... SE FIJA EL ION LIBRE

Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

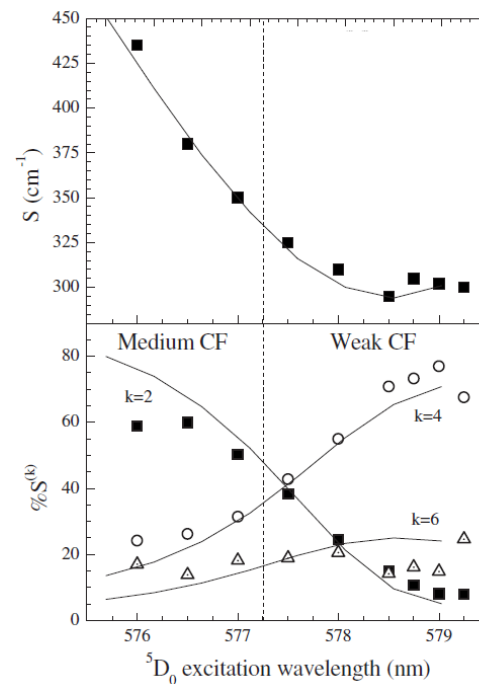
■ VARIACION de los niveles de energía



■ de los parámetros

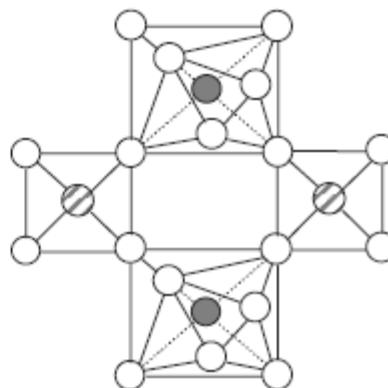
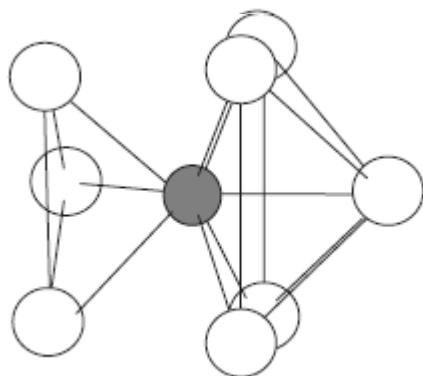


■ e invariantes



Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

•MODELIZACION



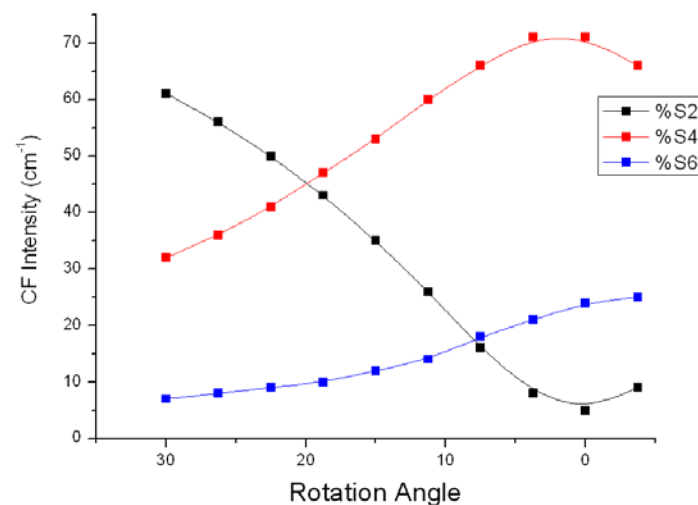
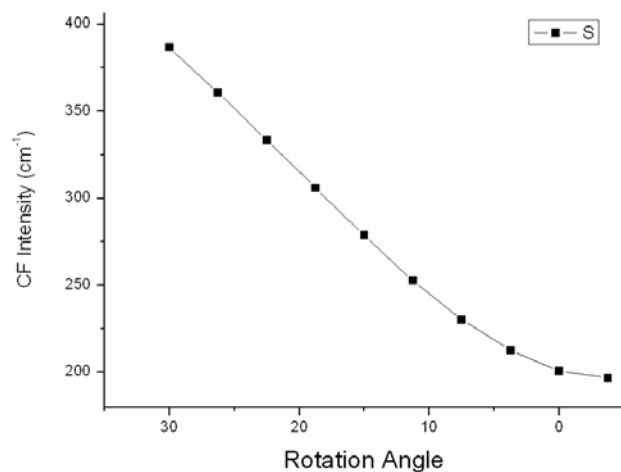
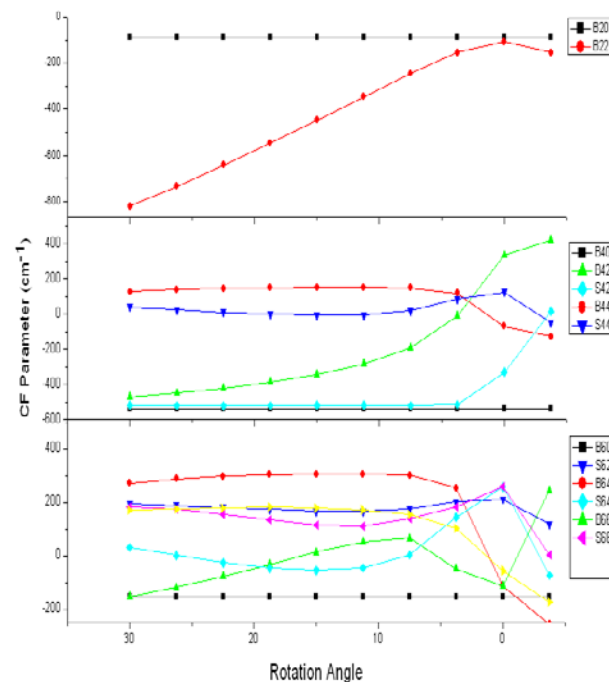
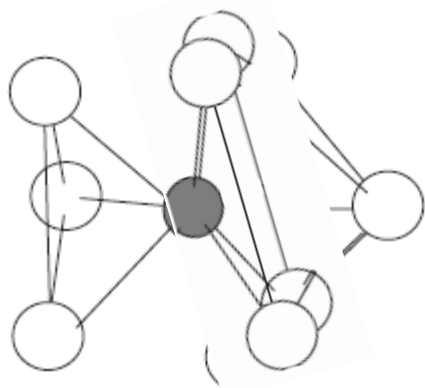
SIMPLIFICACION de la estructura

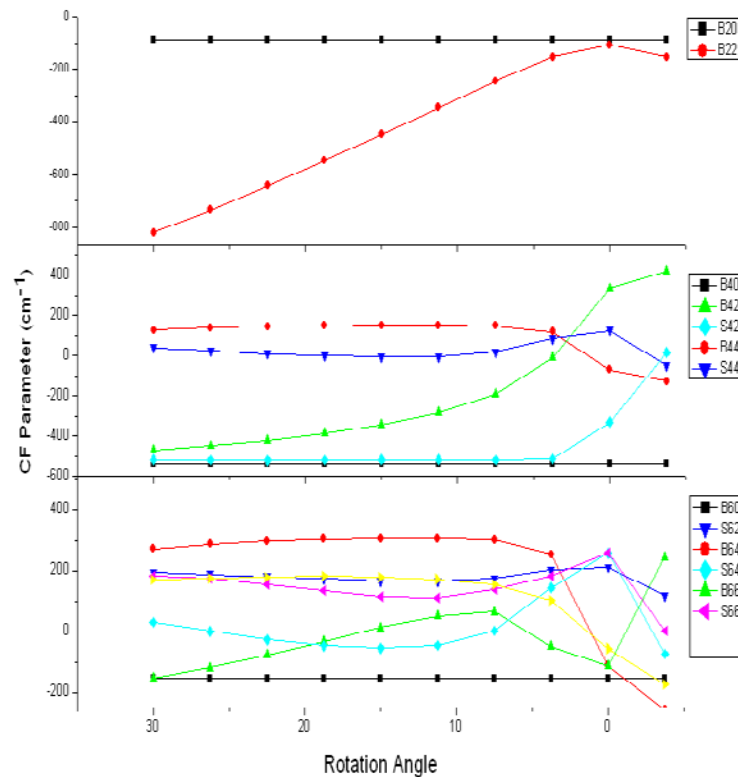
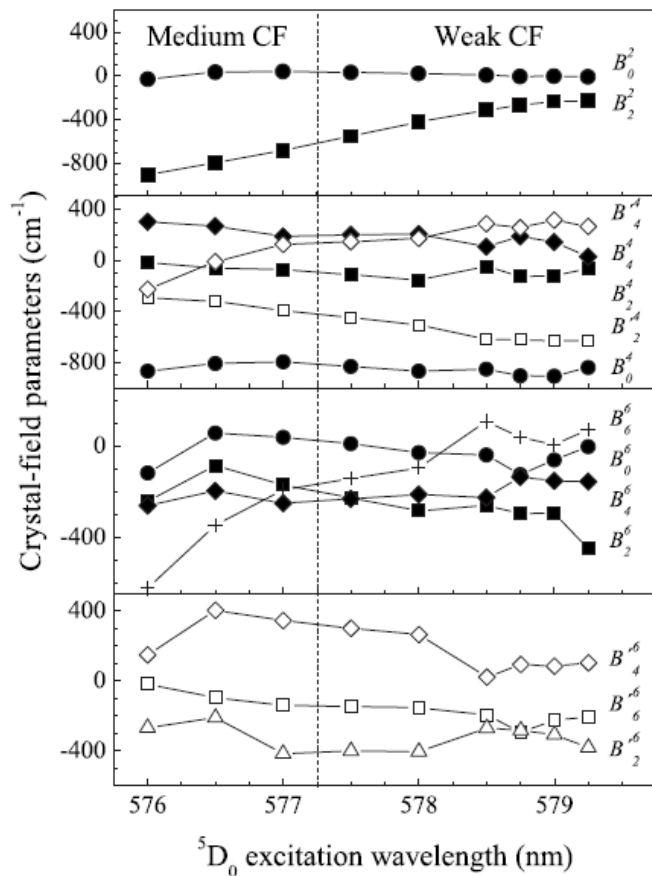


CF Parameters	<i>Ab initio</i> (SOM)	Calculated	
		A	B
B_0^2	-132	-54	-85
B_2^2	-162	-298	-275
B_4^0	-808	-996	-941
B_2^4	502	-193	-301
B_4^4	494	515	550
B_4^2	-100	317	395
B_4^4	-179	-5	-82
B_0^6	-229	-118	-120
B_2^6	-82	-387	139
B_4^6	-319	120	282
B_4^6	-166	141	-177
B_4^6	-388	-110	58
B_6^6	-209	-189	14
B_6^6	262	207	-155

Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

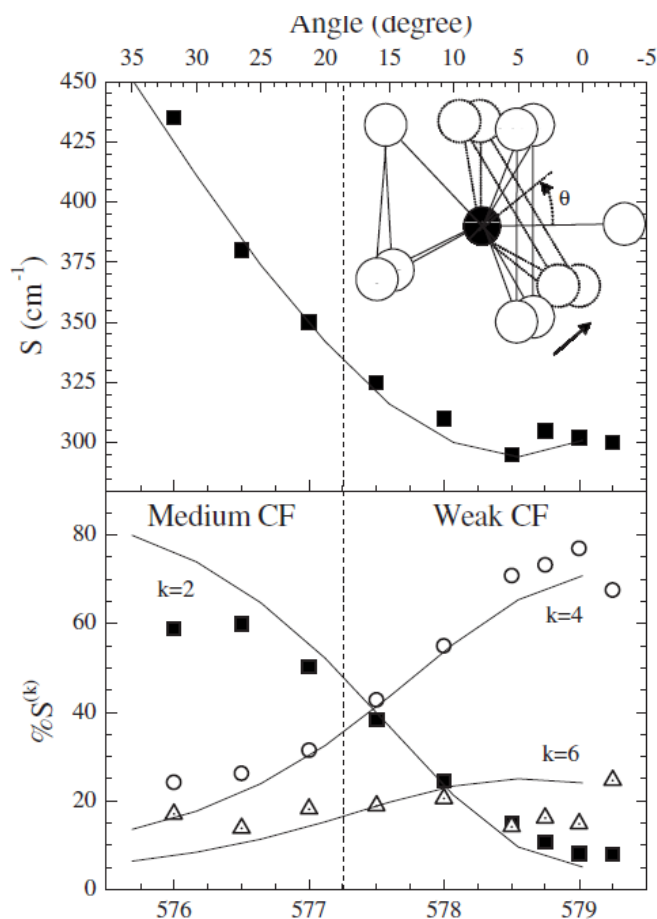
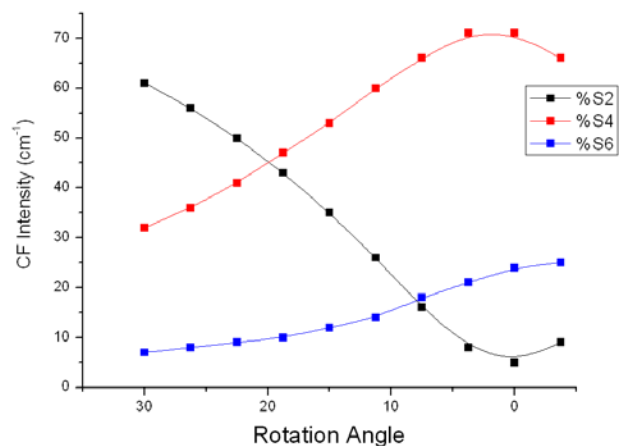
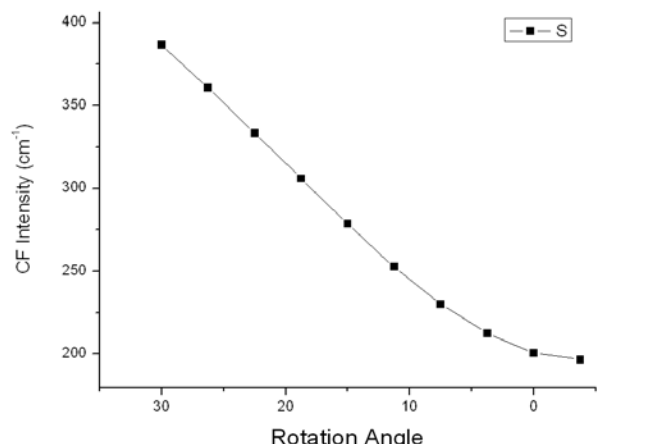
La VISTA es la que trabaja





Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

Y entonces lo entiendes...



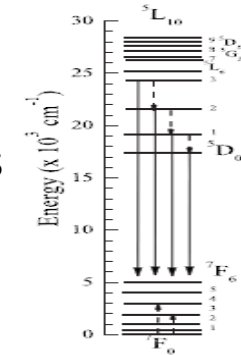
Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

■ MEDIDAS OPTICAS

- Absorción
- Excitación
- Luminiscencia

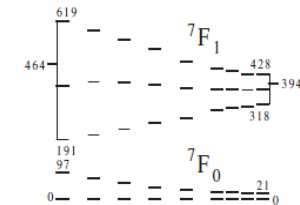


■ Esquema de niveles



■ APROX SEMIEMPIRICA

- Ajuste CF [parametrización]
- Variaciones con la Presión



■ MODELIZACION

- PCEM, SOM, Superposición...
....Con VISTA
.... y Aproximaciones ¿razonables?....



¿ENTIENDES?

Seguimiento de cambios estructurales bajo presión mediante campo cristalino

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} con la presión y la temperatura



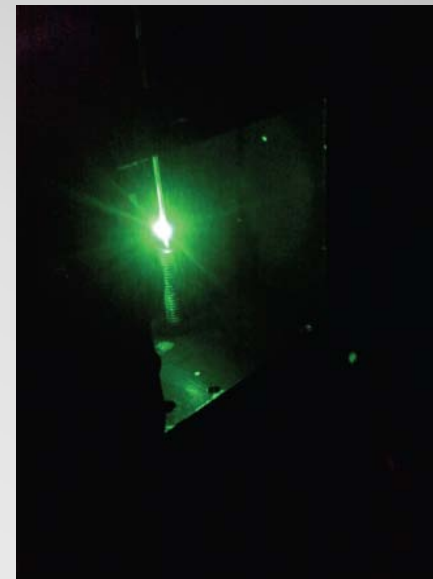
✓ Objetivos:



Puesta a punto de una celda de alta presión
y baja temperatura

cryoDAC
(easyLab)

Estudio en condiciones extremas de las propiedades
luminiscentes del $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$



Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

3

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

Biomateriales

Analytical Biochemistry **293**, 22–30 (2001)

doi:10.1006/abio.2001.5105, available online at <http://www.idealibrary.com> on IDEAL[®]



Detection of Analytes by Immunoassay Using Up-Converting Phosphor Technology

R. Sam Niedbala,¹ Hans Feindt, Keith Kardos, Timothy Vail, Jarrett Burton, Barbara Bielska, Shang Li, David Milunic, Peter Bourdelle, and Remo Vallejo

OraSure Technologies, Inc., 150 Webster Street, Bethlehem, Pennsylvania 18015-1389

Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

4

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

Celulas fotovoltaicas

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **106**, 023522 (2009)

Downconversion for solar cells in $\text{NaYF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}$

L. Aarts,^{a)} B. M. van der Ende, and A. Meijerink

*Condensed Matter and Interfaces, Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University,
Princetonplein 5, 3584 CC Utrecht, The Netherlands*

(Received 8 April 2009; accepted 19 June 2009; published online 24 July 2009)

Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

5

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

Er^{3+} luminescence as a sensor of high pressure and strong external magnetic fields

R. Valiente^{a,*}, M. Millot^b, F. Rodríguez^c, J. González^c, J.M. Broto^b, S. George^b,
S. García-Revilla^d, Y. Romanyuk^e and M. Pollnau^f

^aMALTA-Consolider, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain; ^bLaboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI-CNRS), Université de Toulouse, 31400 Toulouse, France; ^cMALTA-Consolider, DCITIMAC, Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 39005 Santander, Spain; ^dDepartamento Física Aplicada I, Escuela Superior de Ingenieros, 48013 Bilbao, Spain; ^eSwiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), 8600 Dübendorf, Switzerland; ^fIntegrated Optical Micro Systems, MESA+ Institute for Nanotechnology, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands

(Received 4 September 2009; final version received 29 September 2009)

Sensor Campo Magnético



Materia a Alta Presión – CONSOLIDER INGENIO 2010
Miraflores – Enero 2011

Universidad de Cantabria – Grupo APYE



Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

6

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

JOURNAL OF RARE EARTHS

Vol. 24, Spec. Issue, Dec. 2006, p. 171

Rare Earth Doped Optical Fibers for Temperature Sensing Utilizing Ratio-Based Technology

Wang Yutian (王玉田)^{*}, Geng Likun (耿丽琨)

(*Electrical Engineering Institute, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

Sensor de T

Introducción

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

7

✓ $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

- Material más eficiente en conversión de radiación IR a Vis

Chem. Mater. **2004**, *16*, 1244–1251

Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors

Karl W. Krämer,^{*,†} Daniel Biner,[†] Gabriela Frei,[†] Hans U. Güdel,[†]
Markus P. Hehlen,^{‡,§} and Stefan R. Lüthi^{‡,||}

- Propiedades ópticas interesantes:

J|A|C|S
COMMUNICATIONS

Published on Web 08/18/2005

Bright White Light through Up-Conversion of a Single NIR Source from Sol–Gel-Derived Thin Film Made with Ln^{3+} -Doped LaF_3 Nanoparticles

Sri Sivakumar,[#] Frank C. J. M van Veggel,^{*,#} and Mati Raudsepp⁺

Department of Chemistry, University of Victoria, P.O. Box 3065, Victoria, British Columbia, Canada V8W 3V6, and
Department of Earth and Ocean Sciences, The University of British Columbia, Vancouver, British Columbia,
Canada V6T 1Z4

Received April 20, 2005; E-mail: FvV@uvic.ca

Displays

Descripción de la muestra

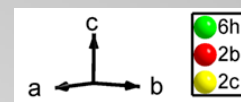
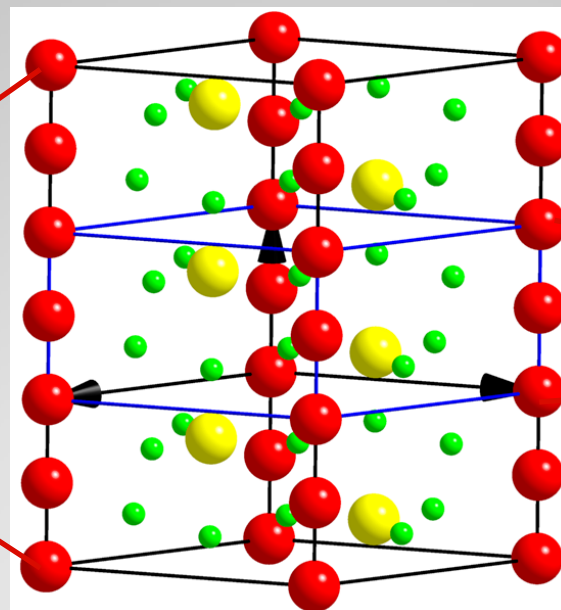
Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

8

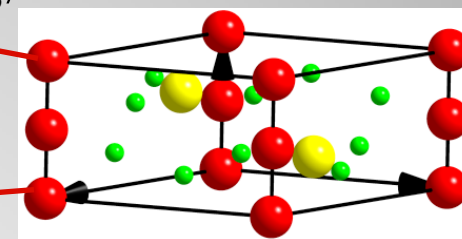


Polvo microcristalino
(cristales de $3 \mu\text{m}$)

Sintetizado grupo de Hans Güdel
Universidad de Berna (Suiza)



$P6_3/m$

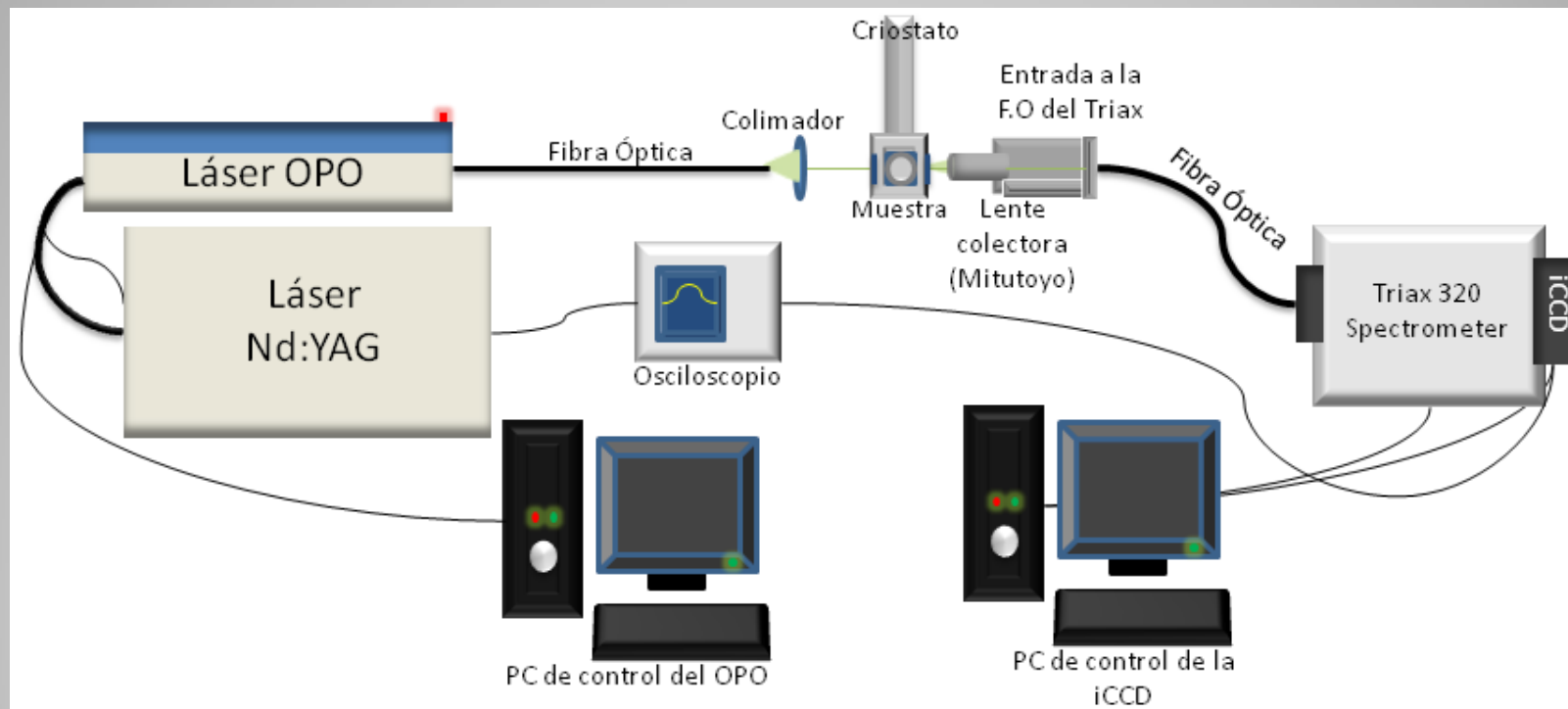


En nuestra red:
 $\hbar \cdot \omega_{\text{max}} \approx 500 \text{ cm}^{-1}$

Compuesto más eficiente conocido, hasta la fecha,
en procesos UC

Montaje de excitación, luminiscencia y tiempos de vida

9



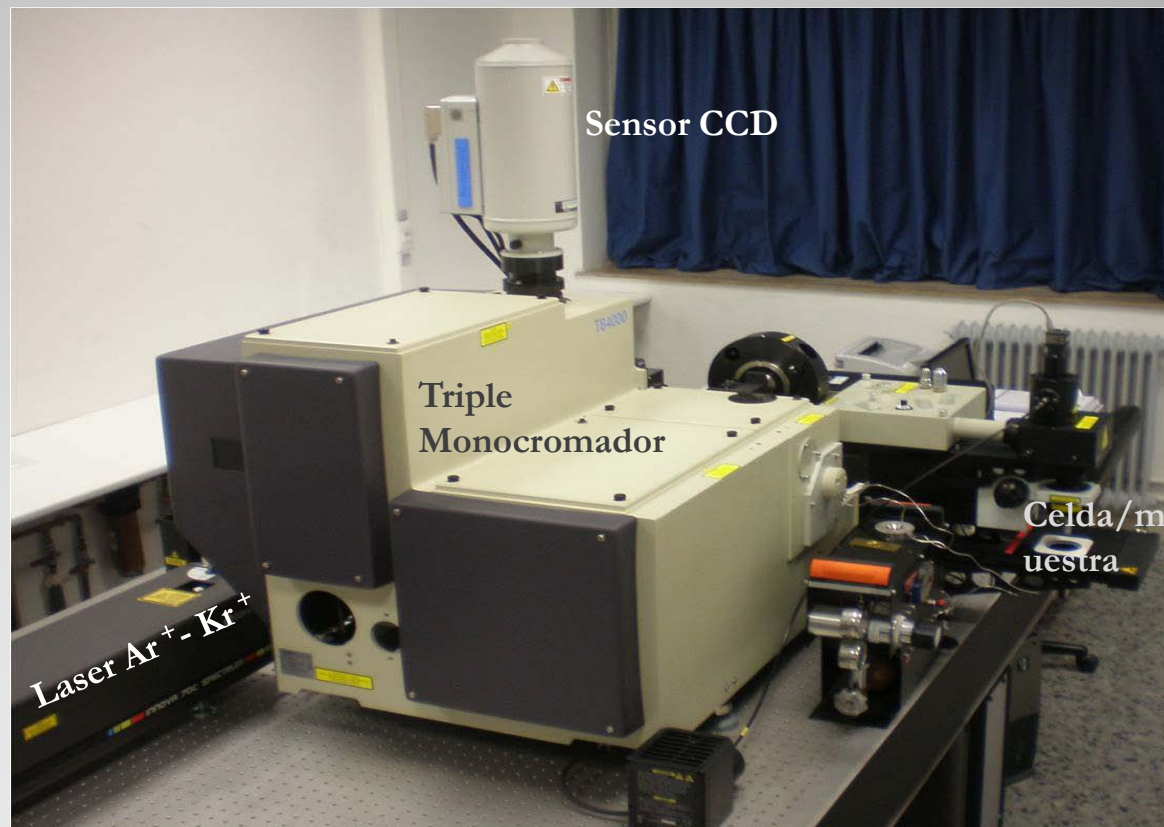
Técnicas Experimentales:

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

10

Caracterización Raman

Raman T64000 Jobi-Yvon

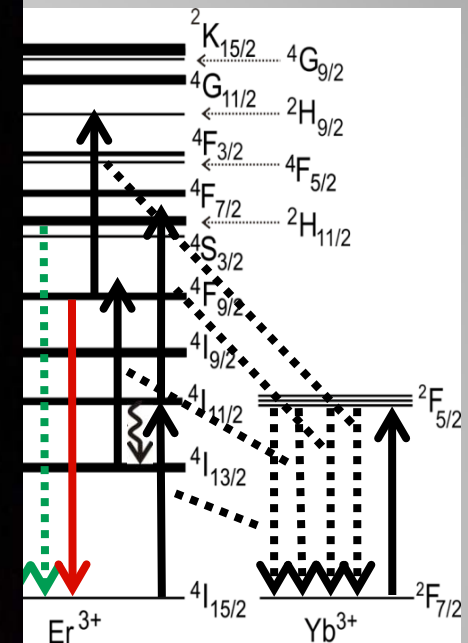
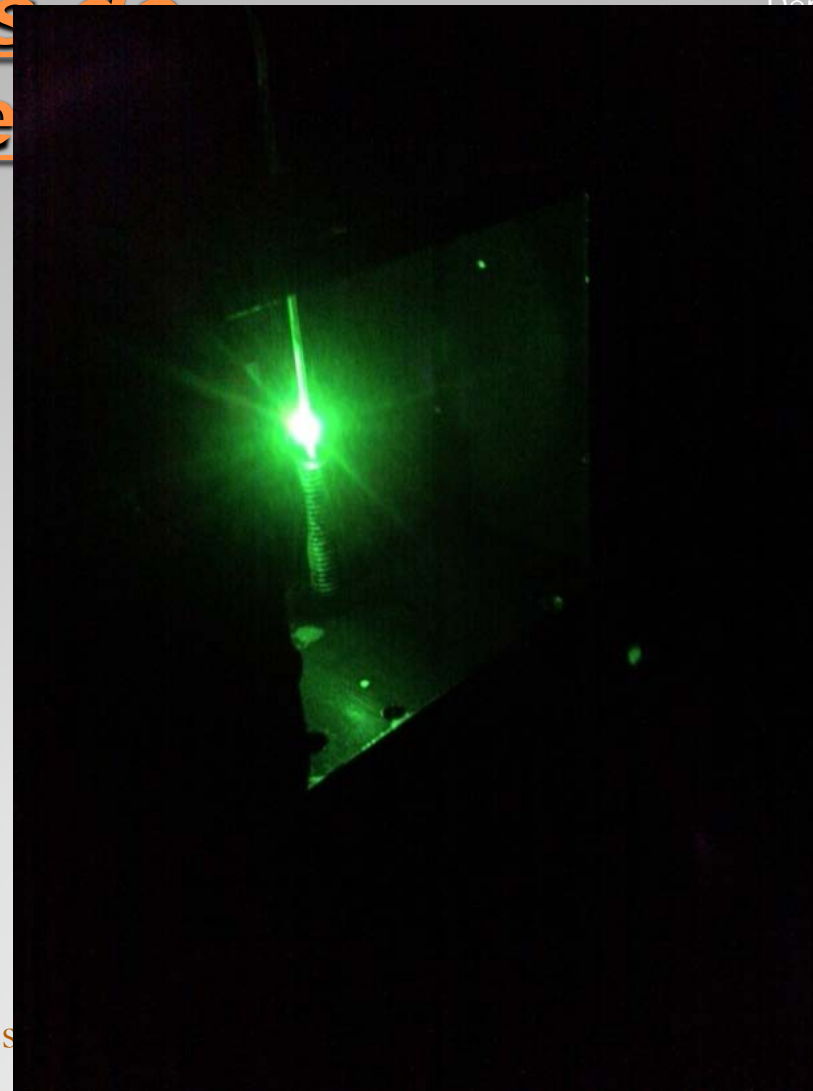
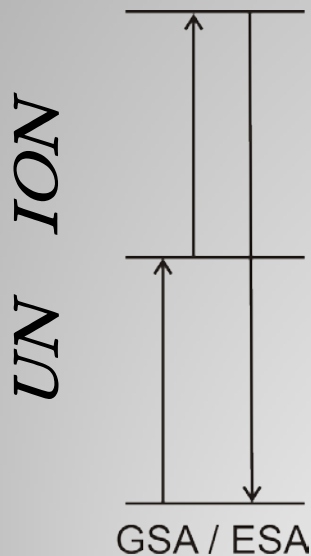


Procesos de Upconversion

Dependencia de la luminiscencia del 4F_4 : Er^{3+} , Yb^{3+} con la presión y temperatura

11

GSA / ESA



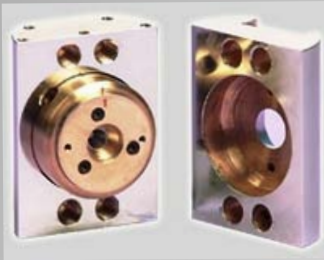
Proces

Altas Presiones y Bajas Temperaturas

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

12

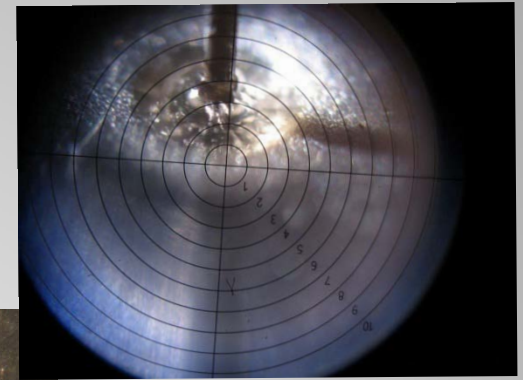
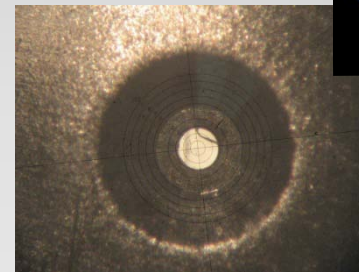
cryoDAC (EasyLab)



celda MALTA



Electro-erosión



Hueco en el Gasket

Cargando la celda



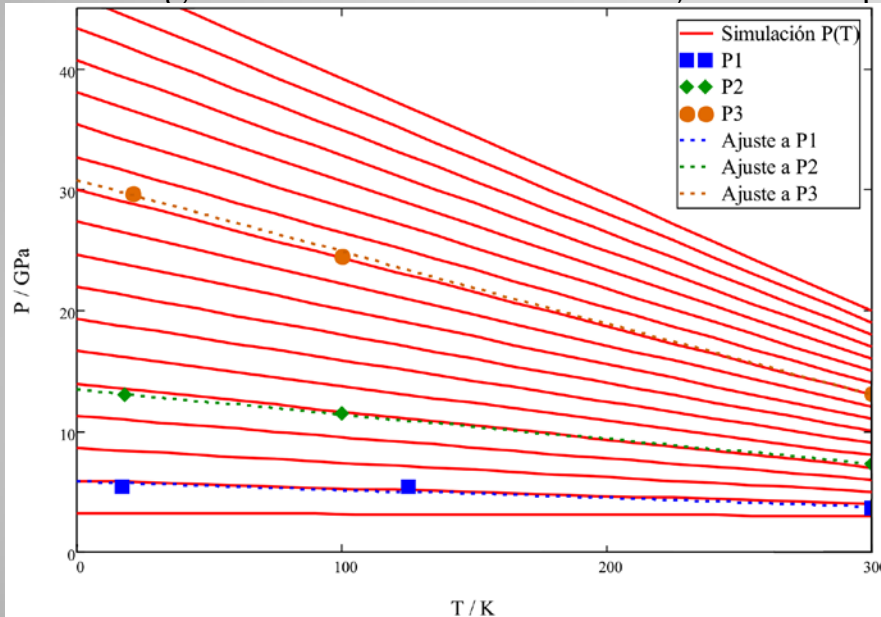
Comportamiento de la celda a baja temperatura cryoDAC

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

13



Micro-fotografías tomadas antes de bajar en temperatura (a excepción de la última)



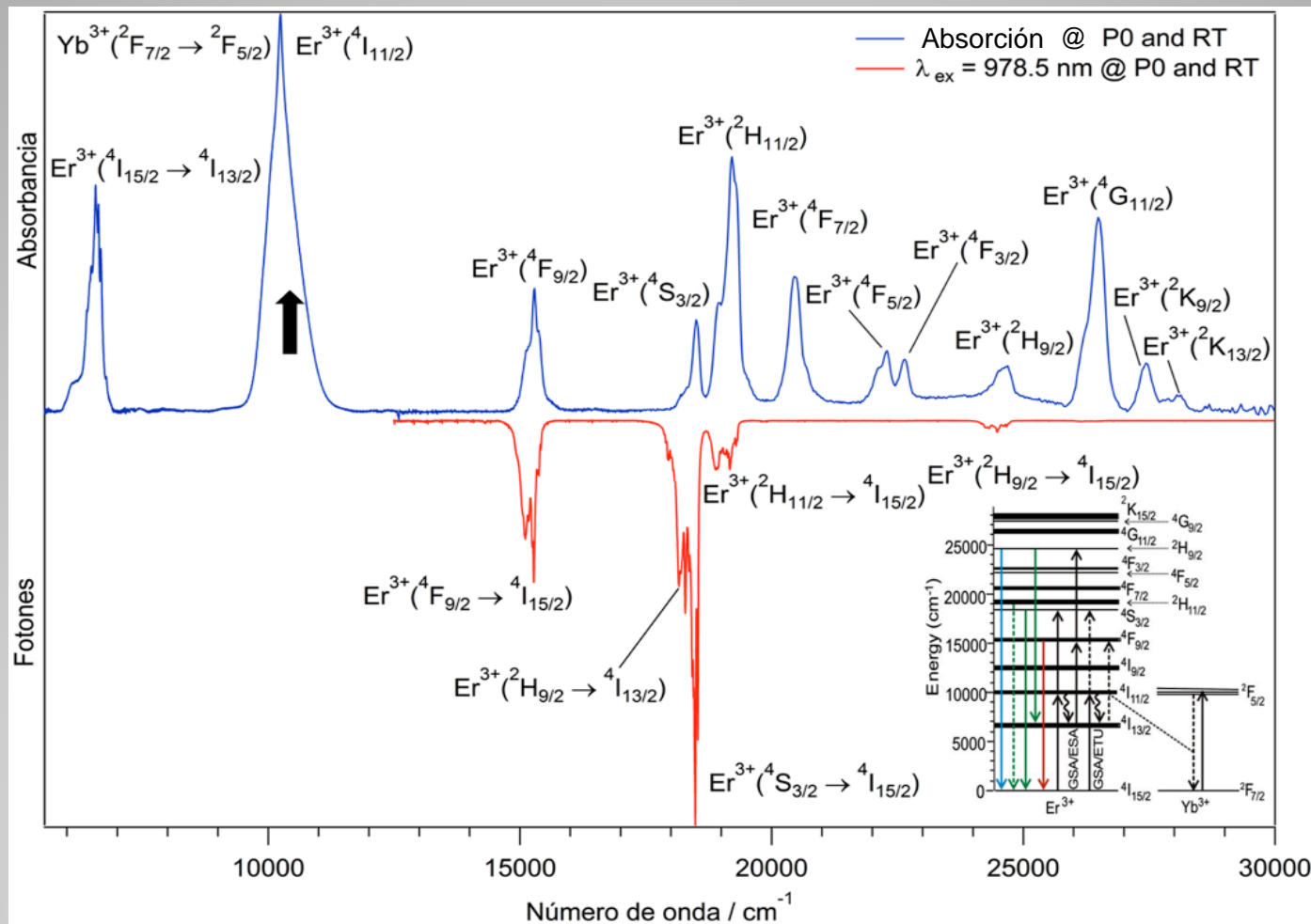
Comportamiento de la presión en el interior de la celda de baja temperatura cuando se reduce a 20 K la temperatura



Absorción y UC Emisión (PA y RT)

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

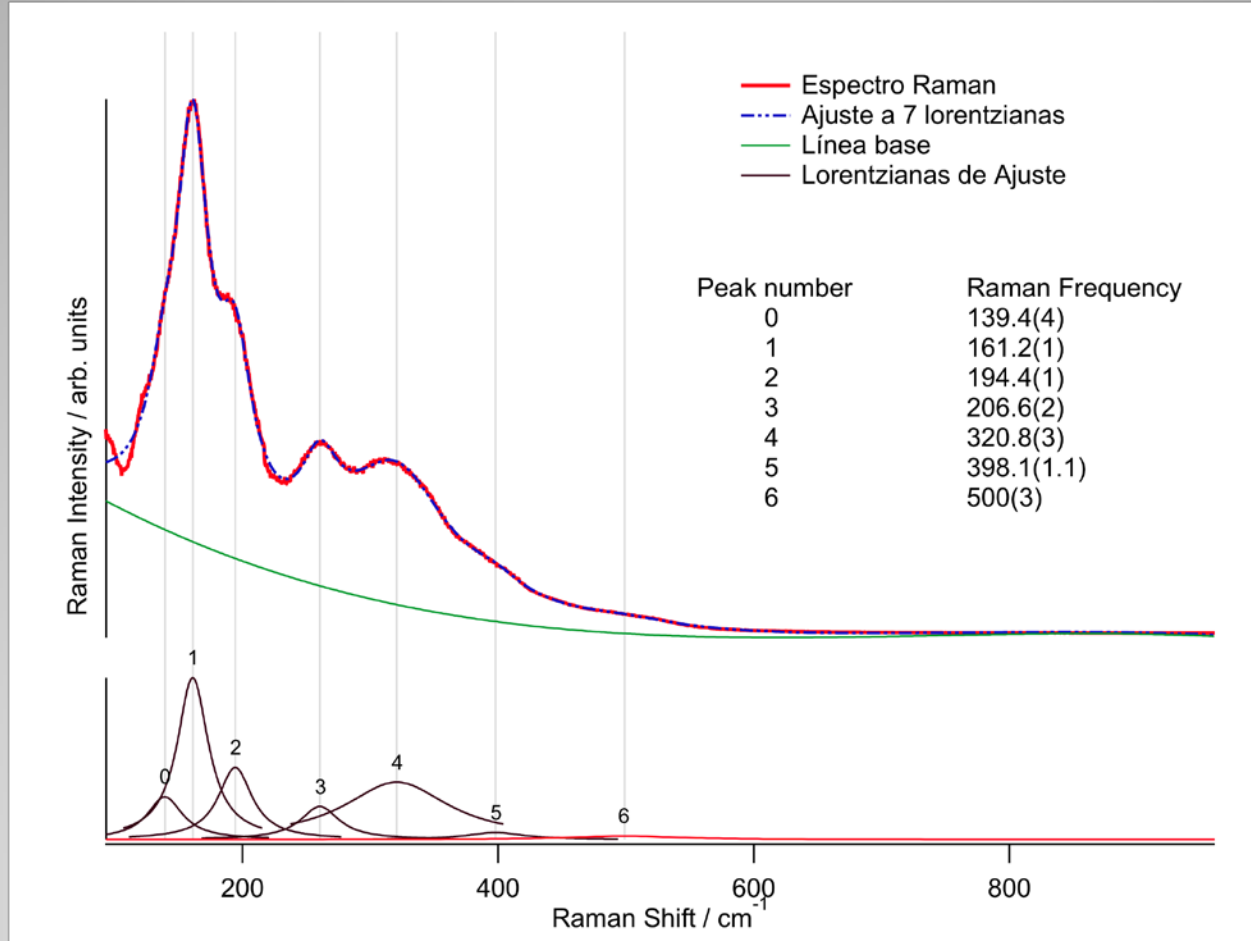
14



Raman (fonón de máxima energía)

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

15



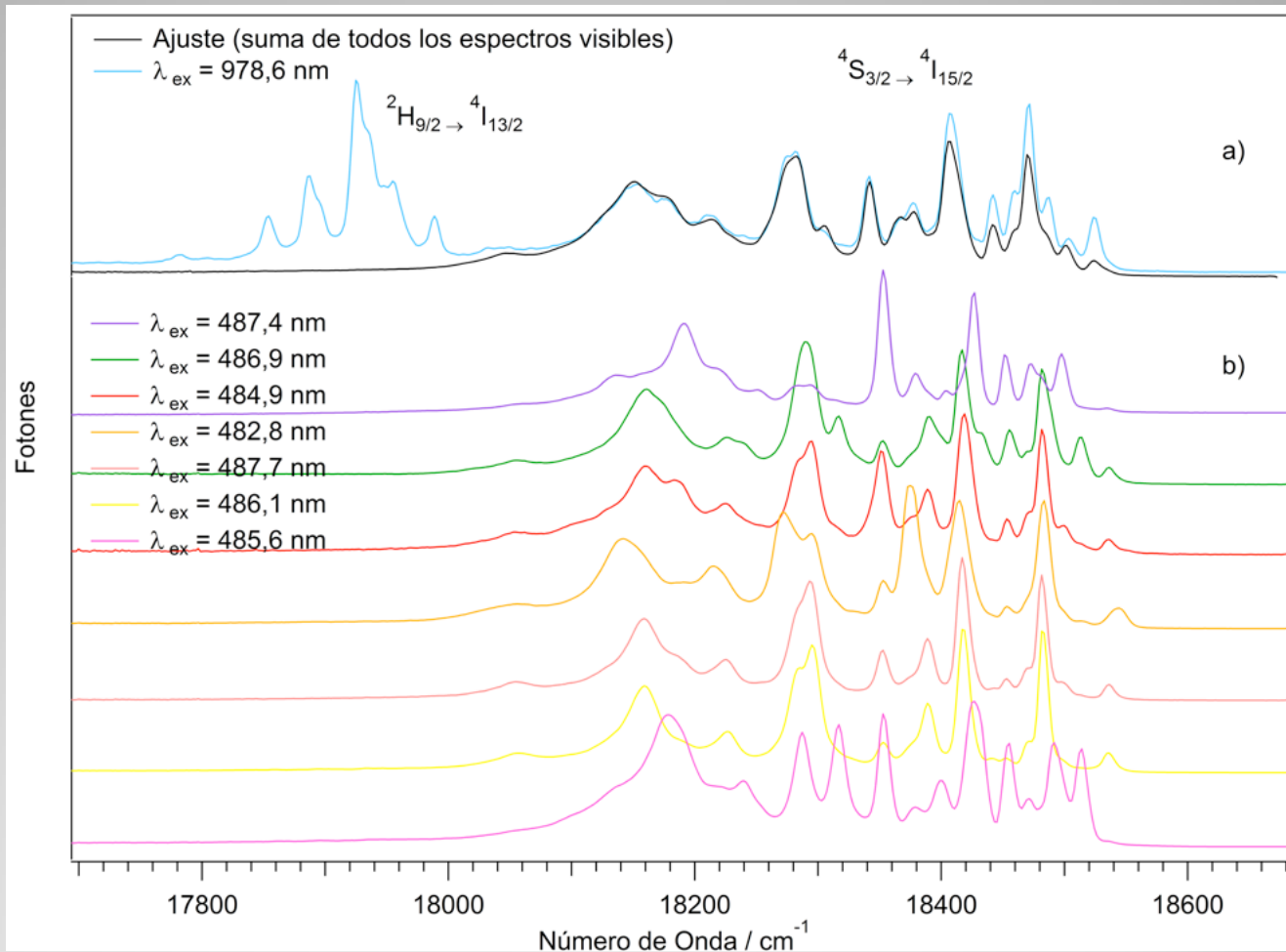
Dependencia de la emisión con λ_{ex}

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

16

$T = 20 \text{ K}$

$P = 0 \text{ GPa}$

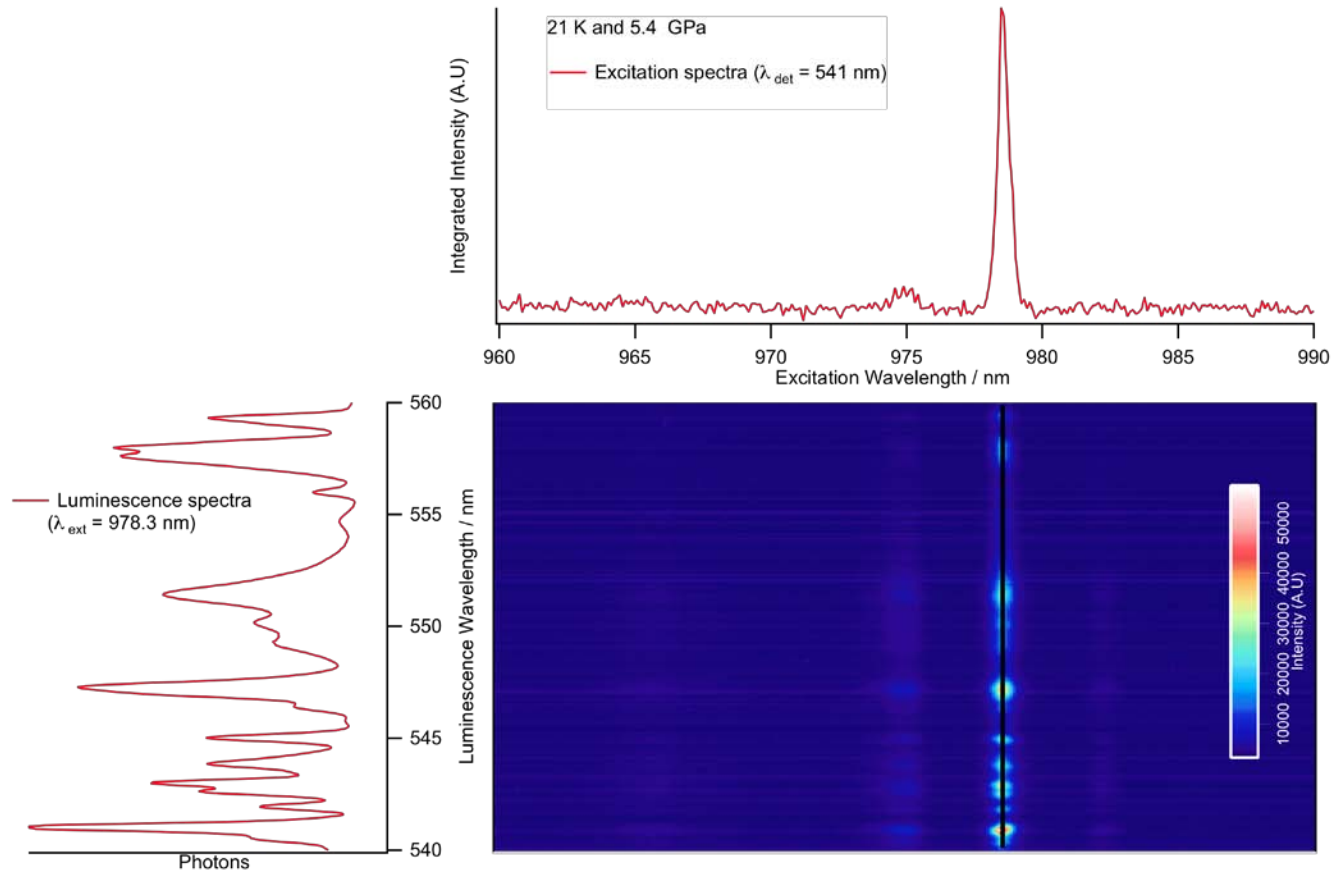


Dependencia de la emisión con λ_{ex}

Dependencia de la luminiscencia del
 $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y
la temperatura

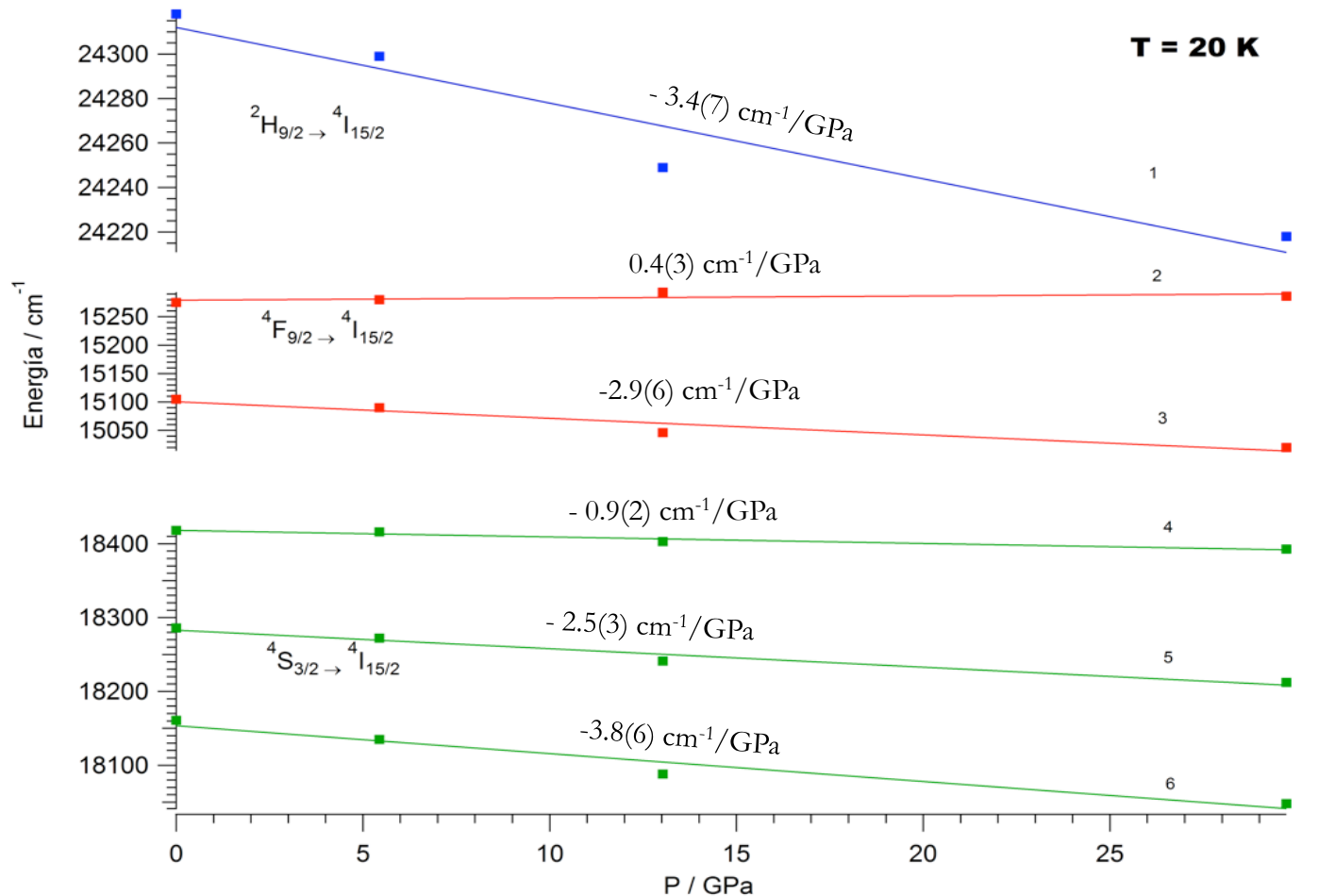
17

Excitación (3.4 GPa y 21 K)



Desplazamiento bandas de emisión en UC

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

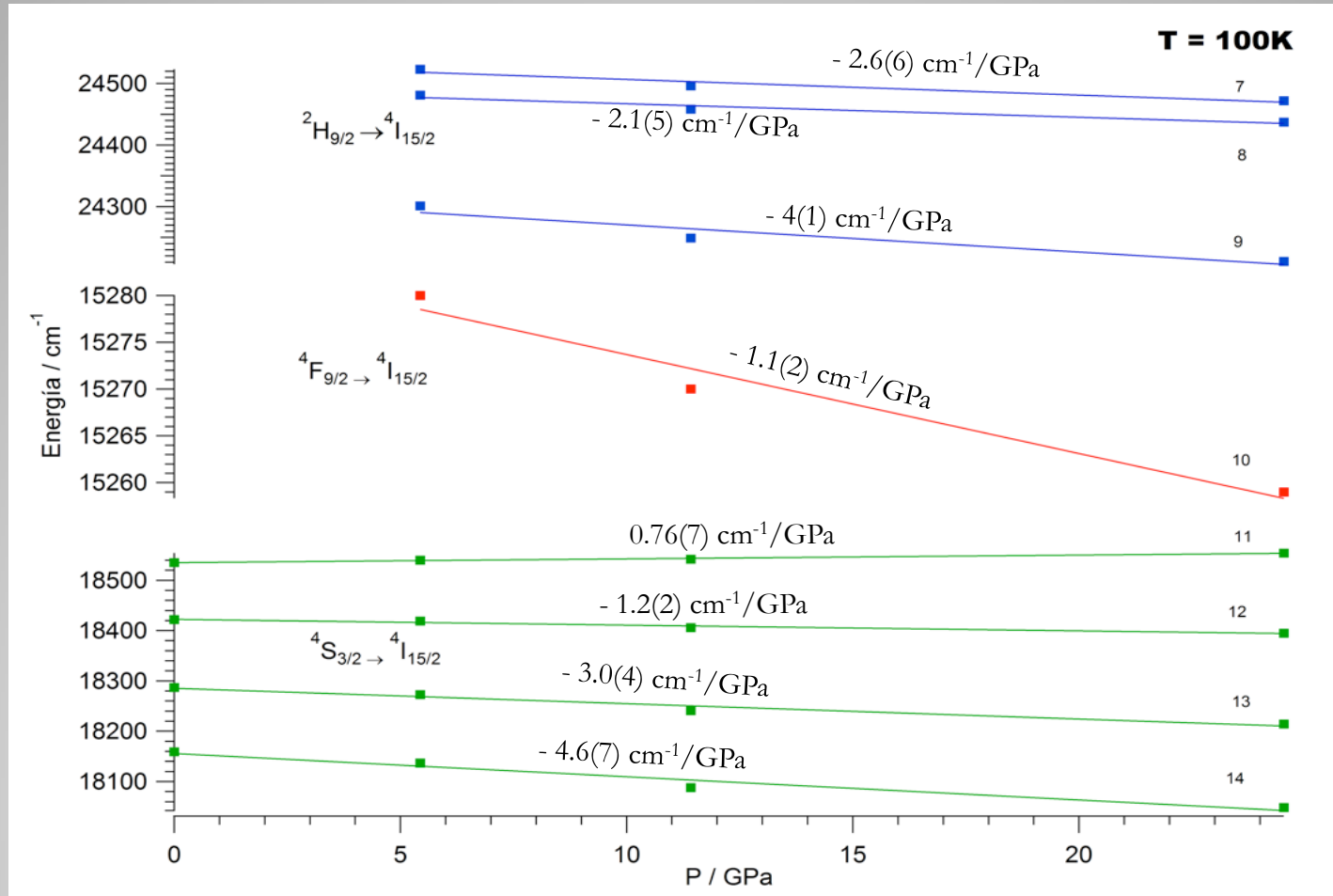


18

Desplazamiento bandas de emisión en UC

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

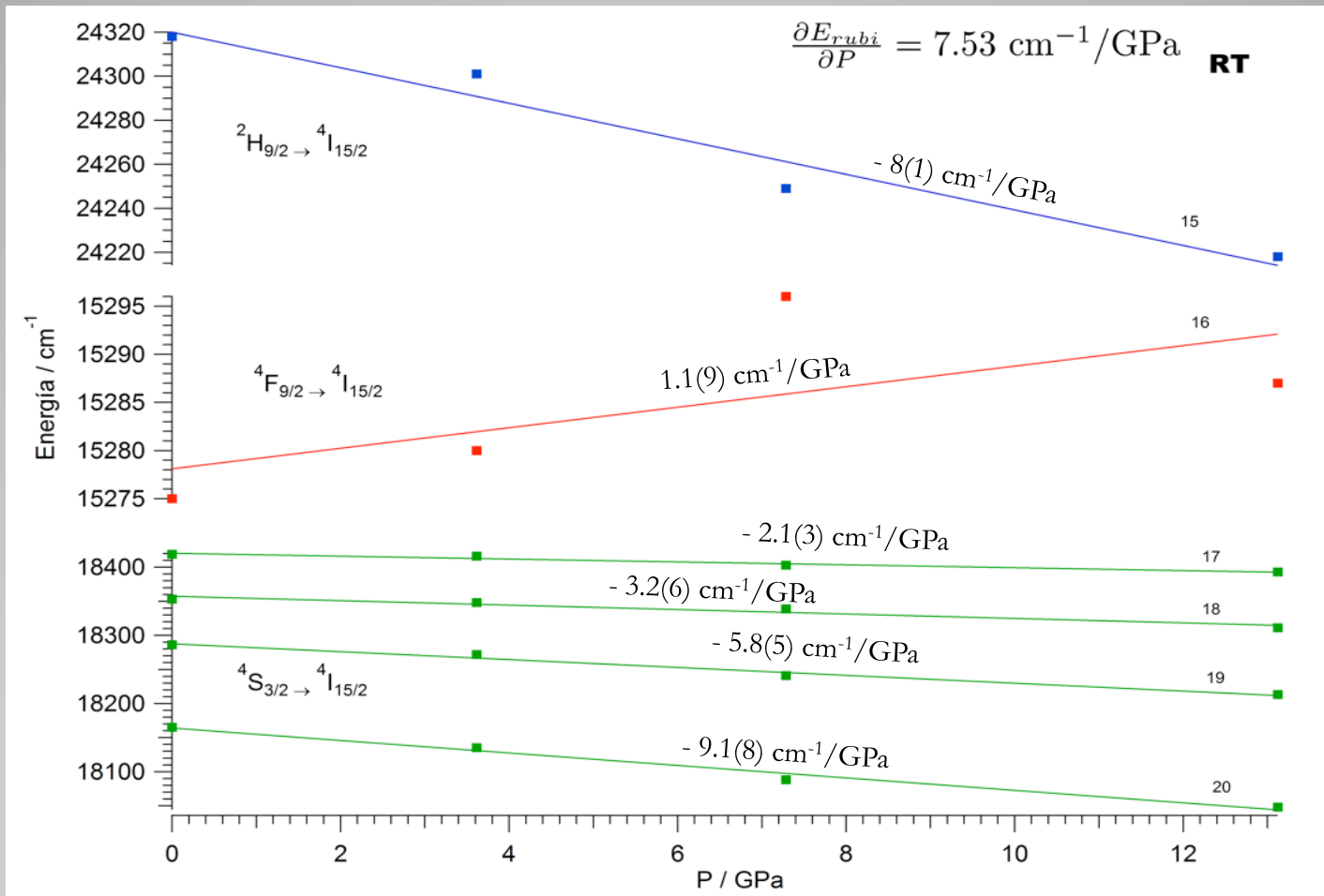
19



Desplazamiento bandas de emisión en UC

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

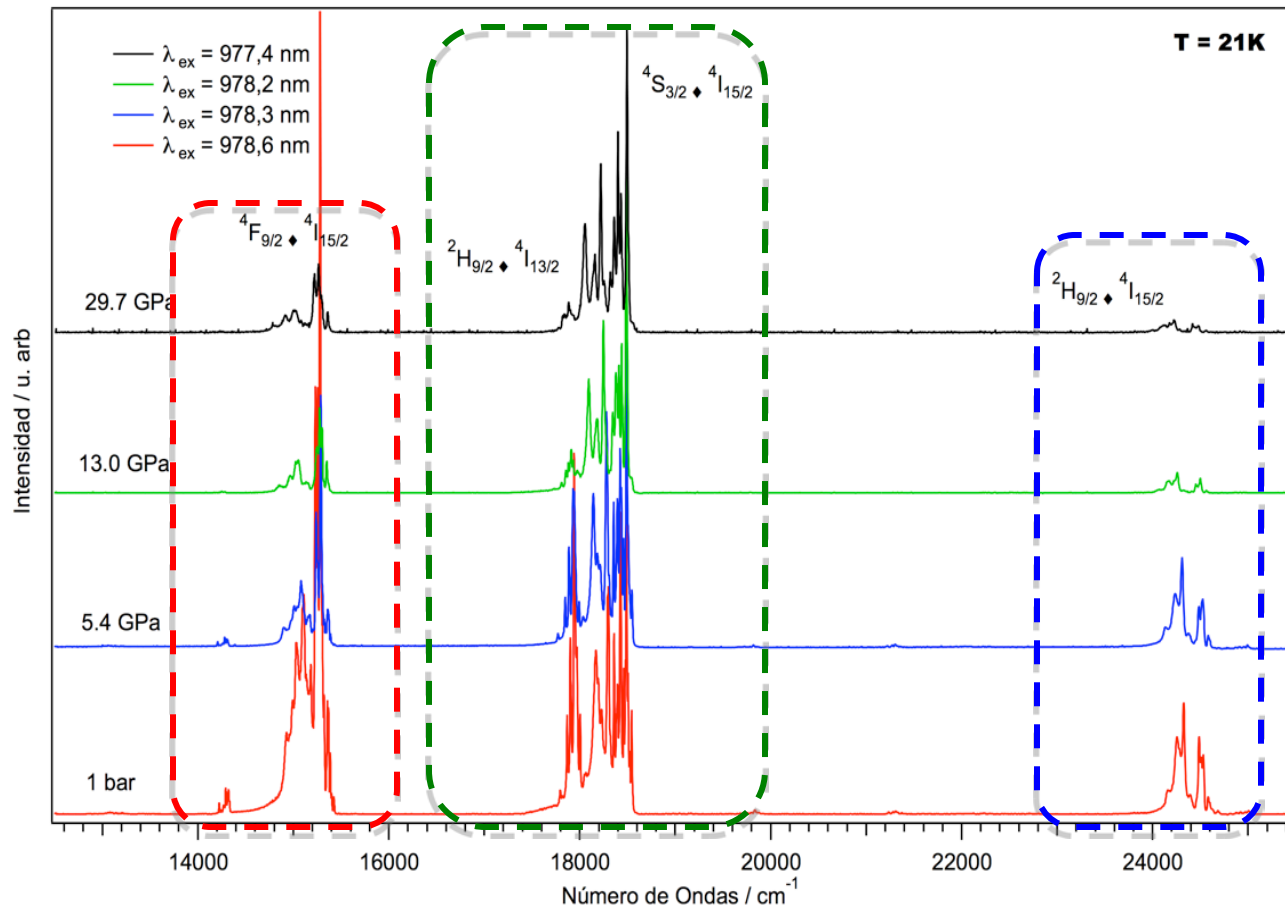
20



Intensidad de las bandas de UC en función de P

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

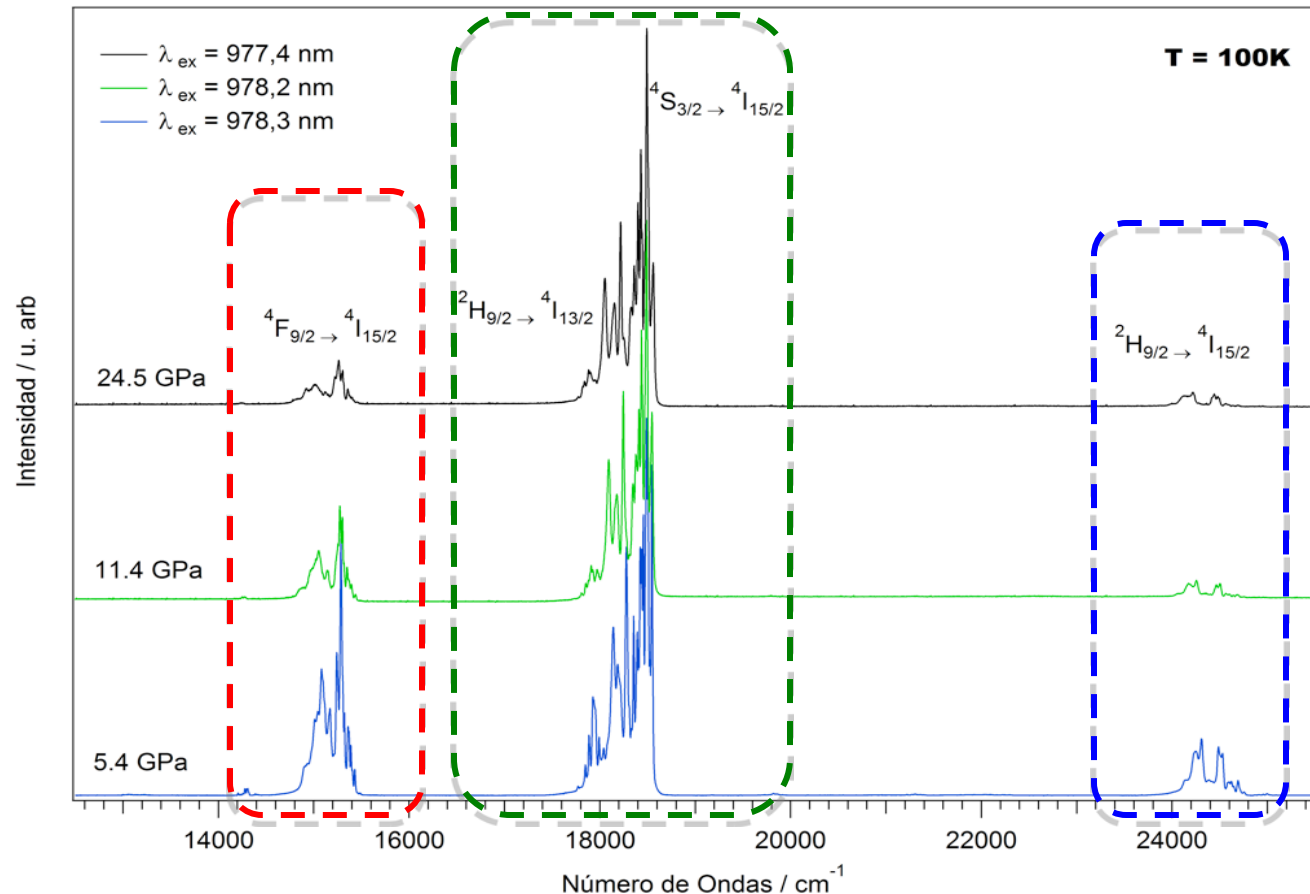
21



Intensidad de las bandas de UC en función de P

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

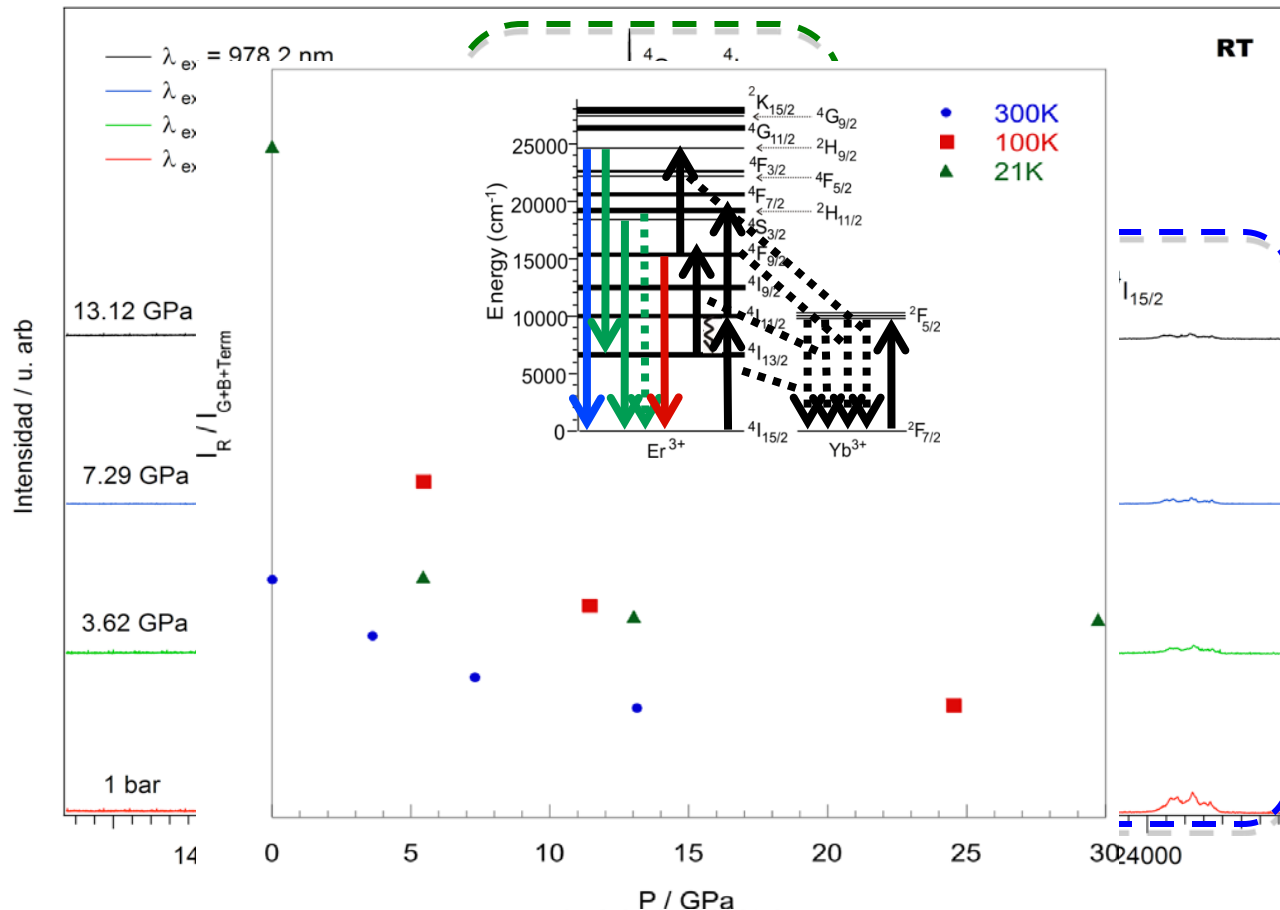
22



Intensidad de las bandas de UC en función de P

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

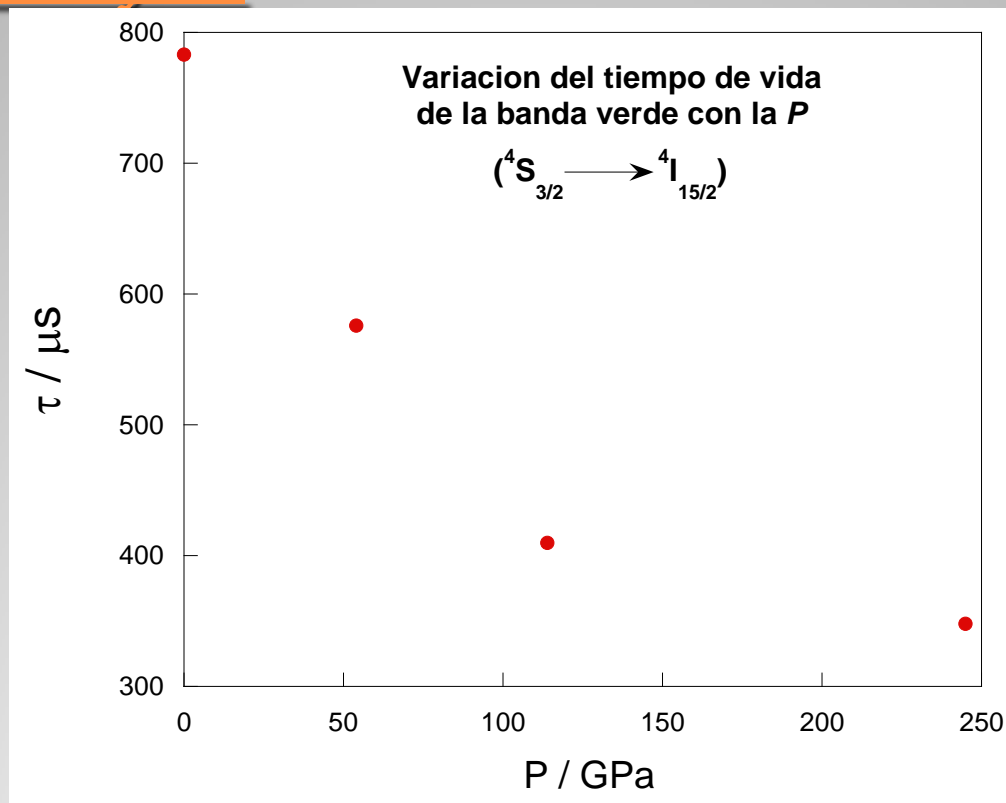
23



Variación de los tiempos de vida con P y T

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

24

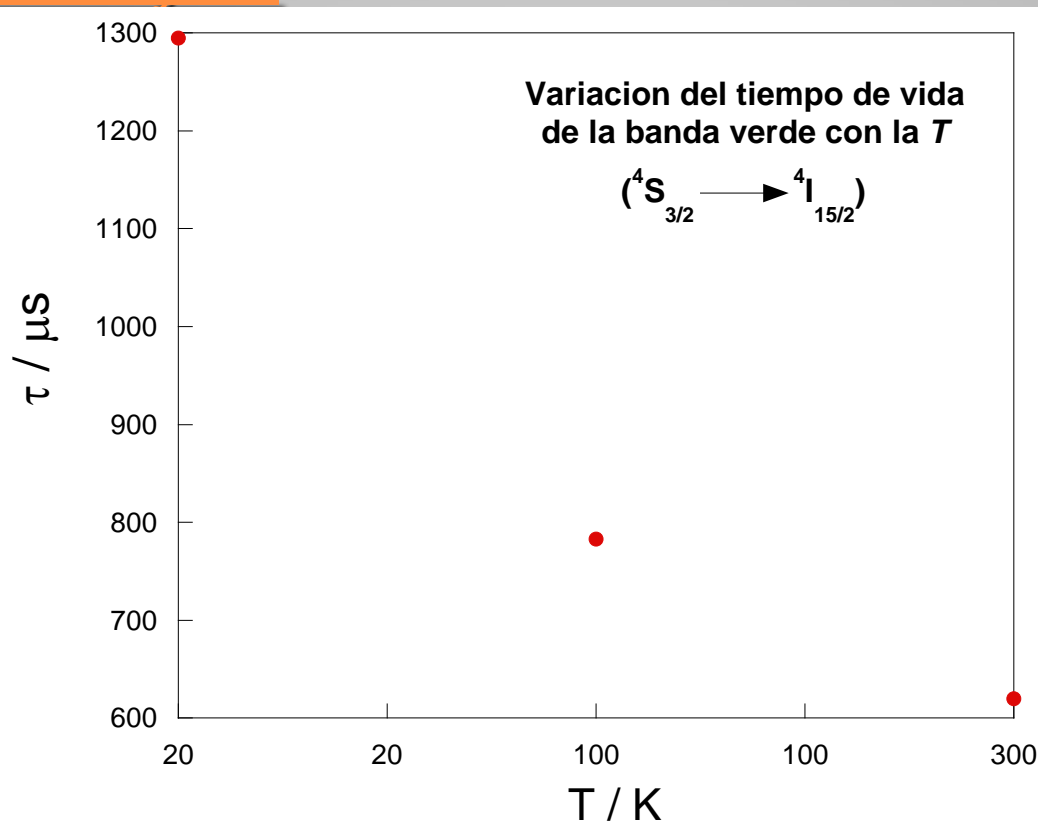


Temperatura 100 K $\lambda_{ex} = 978.6 \text{ nm}$

Variación de los tiempos de vida con P y T

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

25



Presión Atmosférica $\lambda_{ex} = 978.6 \text{ nm}$

Conclusiones:

- ✓ La celda presenta un aumento de P al disminuir T
- ✓ Presencia de diferentes entornos cristalográficos alrededor de los iones luminiscentes
- ✓ El fenómeno de UC no es sensible a los multi-sitios
- ✓ El comportamiento general del baricentro de las bandas de emisión en UC con P es un “*redshift*”.
- ✓ Desdoblamiento de los niveles Stark aumenta con P
- ✓ Distancia entre los multipletes $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$ se reduce al aumentar P

Conclusiones:

Dependencia de la luminiscencia del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con la presión y la temperatura

27

- ✓ Tanto el aumento de T como de P se traduce en la disminución de la intensidad de la banda roja frente a la verde
- ✓ Los tiempos de vida disminuyen con el aumento de P
- ✓ Este material es una buena alternativa al rubí como sensor de T y P

¡Muchas gracias por su atención!

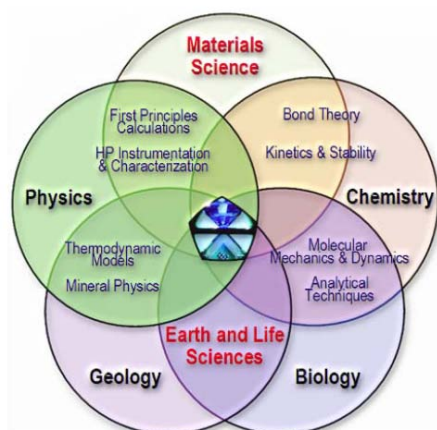


Materia a Alta Presión – CONSOLIDER INGENIO 2010
Miraflores – Enero 2011

Universidad de Cantabria – Grupo APYE



Óxidos y Minerales II – Espectroscopia 1



2.2. STRATEGIC GOALS OF MALTA

SCIENTIFIC GOALS

- I. **Water and life-related systems**
 - a. Synthesis, properties and stability of ice clathrates
 - b. High pressure effects on aqueous solutions of supramolecular aggregates and proteins
 - c. Microbiology under extreme conditions of pressure and temperature
- II. **Molecular systems: physical properties and chemical reactivity**
 - a. Pressure as a probe on unsaturated NOCH systems
 - b. Pressure-induced reactivity on NOCH materials
- III. **Structure, stability, and reactivity of minerals**
 - a. Pressure-Temperature-Composition (PTx) diagrams and physical properties of: ABO_3 (AO-BO_2), ABO_4 ($\text{AO}_2\text{-BO}_2$) and AB_2O_4 ($\text{AO-B}_2\text{O}_3$) oxides
 - b. Catalytical properties of minerals on abiotic organic synthesis

TECHNOLOGICAL GOALS

- IV. Development of new high pressure cells: anvil and large volume devices
- V. Development of new optically active materials as pressure and temperature sensors
- VI. Design of a novel laser heating system for diamond anvil cells
- VII. Implementation of diagnostic devices in high pressure industrial equipments

Grupo de Altas Presiones y Espectroscopia (UCAN) UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Profesores e	<i>Fernando RODRÍGUEZ, Rafael VALIENTE</i>	
Investigadores:	<i>Jesús GONZÁLEZ, Fernando AGUADO</i> <i>Ignacio HERNÁNDEZ (Queen Mary College, London)</i>	
Postdoctorales:	<i>Lucie NATAF (MALTA, Univ. Paris VI) → SOLEIL</i> <i>Marta SANZ (Alta Presión; espectroscopia; transiciones de espin)</i>	
Doctorandos:	<i>Rosa MARTÍN (Espectroscopia; nanopartículas; síntesis)</i> <i>Susana GÓMEZ (Energía fotovoltaica; vidrios eficientes; CIDEMCO)</i> <i>Carlos RENERO (Alta presión y espectroscopia: ZnO; CoO)</i> <i>Gloria ALMONACID (Proyecto coordinado- Universidad de Valencia)</i> <i>Borja ESCANDÓN (Grafito y fases carbono en aceros; Raman; NISSAN)</i>	Ponentes
Ingeniero:	<i>José Antonio BARREDA (Técnico; Programa SODERCAN)</i>	
Técnico lab.:	<i>Luis Echeandía (Tecn. Lab.; DCITIMAC)</i>	

Grupo de Altas Presiones y Espectroscopia (UCAN) UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Técnicas experimentales

Espectroscopia resuelta en tiempo (emisión/excitación)

Absorción óptica polarizada

Espectroscopia Raman (**Infraestructura MALTA**)

Síntesis de materiales (monocristales --- nanopartículas)

Alta presión 65 GPa; Altas y bajas temperaturas (4 – 1000 K)

DAC: carga en atmósfera inerte

Grupo de Altas Presiones y Espectroscopia (UCAN) UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Lineas de investigación

Correlaciones estructurales (estructura – electrónica – vibracional)

Transiciones de fase inducidas por presión; influencia de la dimensionalidad y localización

Propiedades ópticas: nuevos fenómenos luminiscentes

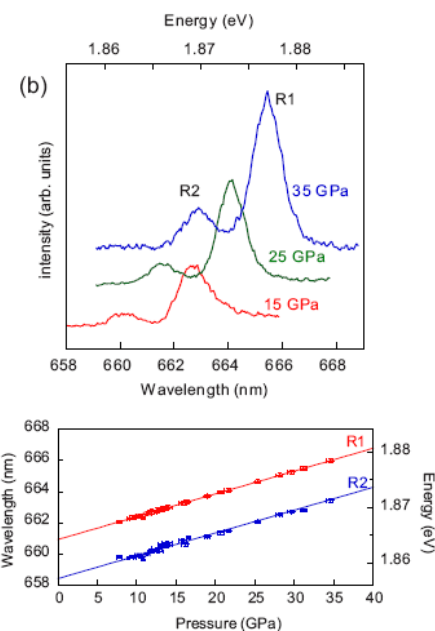
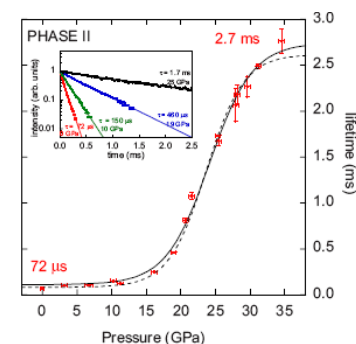
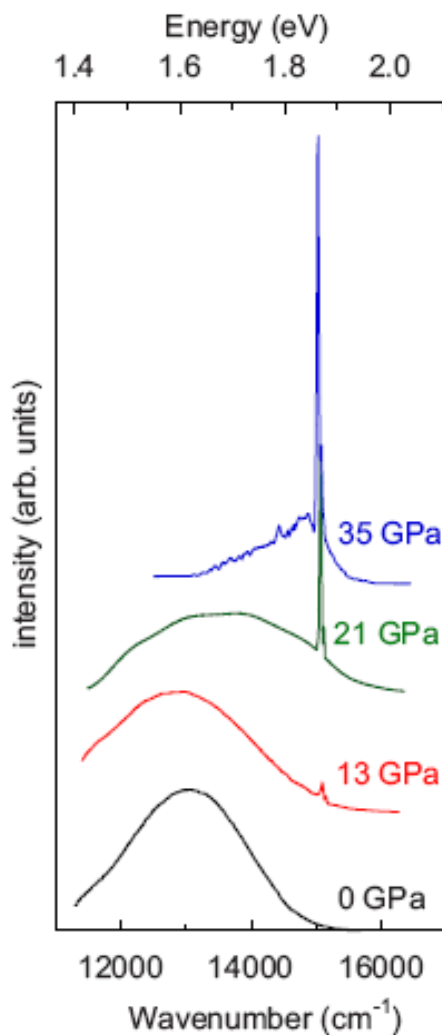
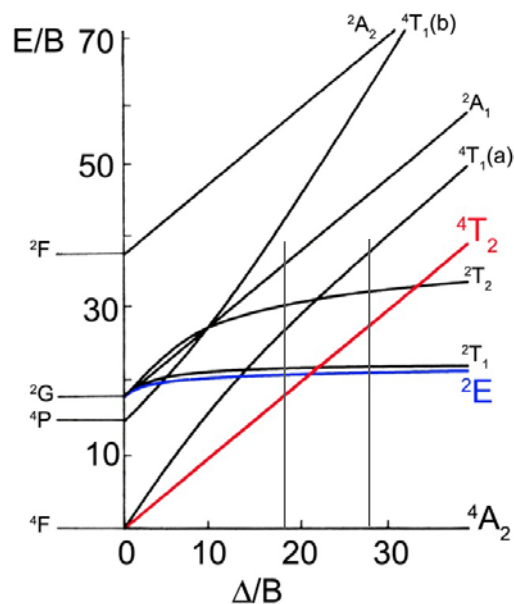
Fenómenos luminiscentes TR y/o MT (upconversión; dinámica excitónica, cambios de coordinación y transiciones de espín). Interrelación fenómenos ópticos, magnéticos y eléctricos en óxidos aislantes y semiconductores

Sensores y nuevos desarrollos experimentales

Sensores de presión, temperatura y campo magnético (MT/TR)

Celdas y espectrómetros

$\text{LiCaAlF}_6: \text{Cr}^{3+}$ & $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$



M. N. Sanz-Ortiz, et al.

Origin of the $^2E \leftrightarrow ^4T_2$ Fano resonance in Cr^{3+} -doped LiCaAlF_6 :

Pressure induced excited-state crossover

Phys. Rev. B **81**, 045114 (2010)

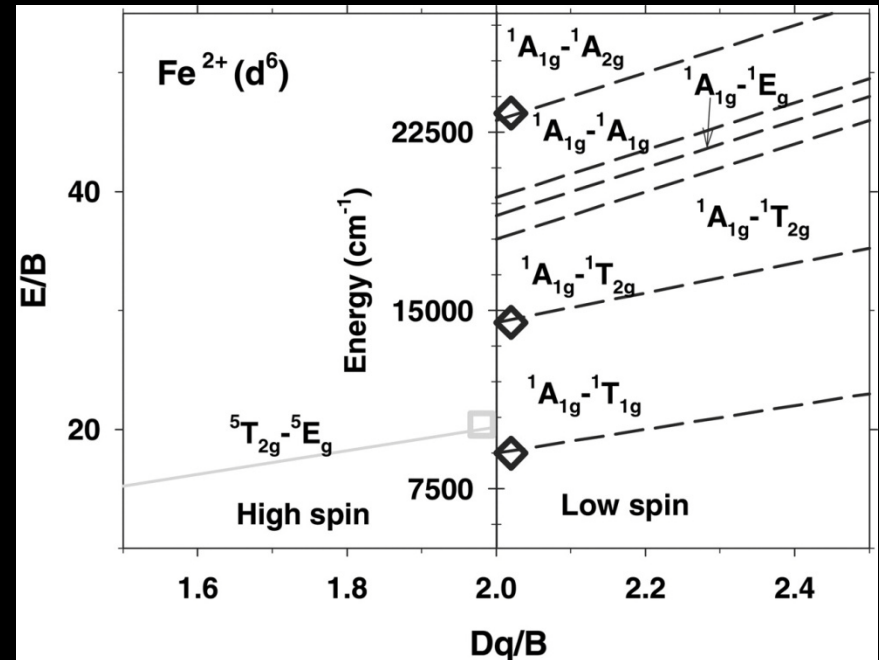
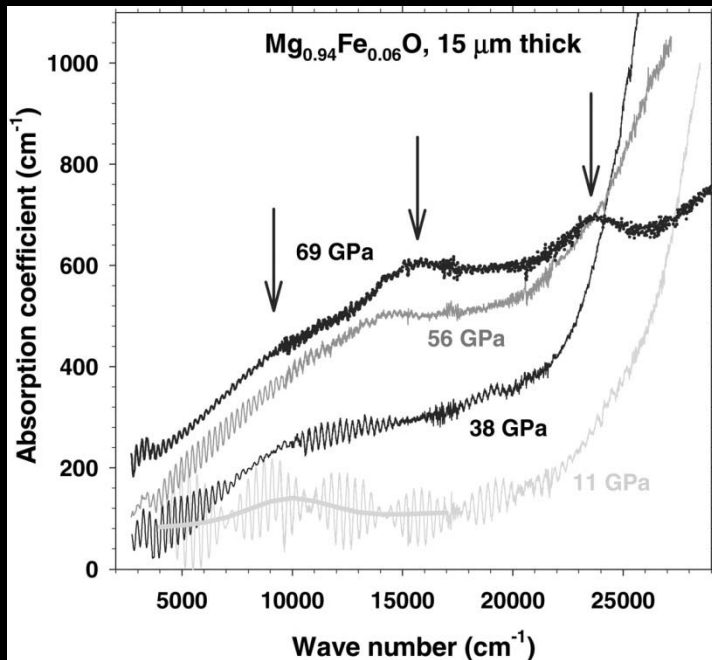
Grupo de Altas Presiones y Espectroscopia (UCAN) UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Actividad científica objetivos MALTA [colaboraciones]

- ZnO: Mn;Co; CoO: nano, layers, bulk [UV, UCM]
- Perovskitas (ABX_3 - ABO_3) - $BiFeO_3$ [UOVI; UJI]
- Espinelas $(Mg,Zn)Al_2O_4$ con TM: Co; Cr; Mn; Cu; Fe
Wolfratos (AWO_4); Fosfatos (APo_4); Molibdatos ($AMoO_4$) [UV]
- Compuestos binarios (AX_2) [UOVI]
- Materiales luminiscentes y sensores ópticos: TR/MT

Optical Absorption in Magnesiowüstite (Mg,Fe)O at high pressure

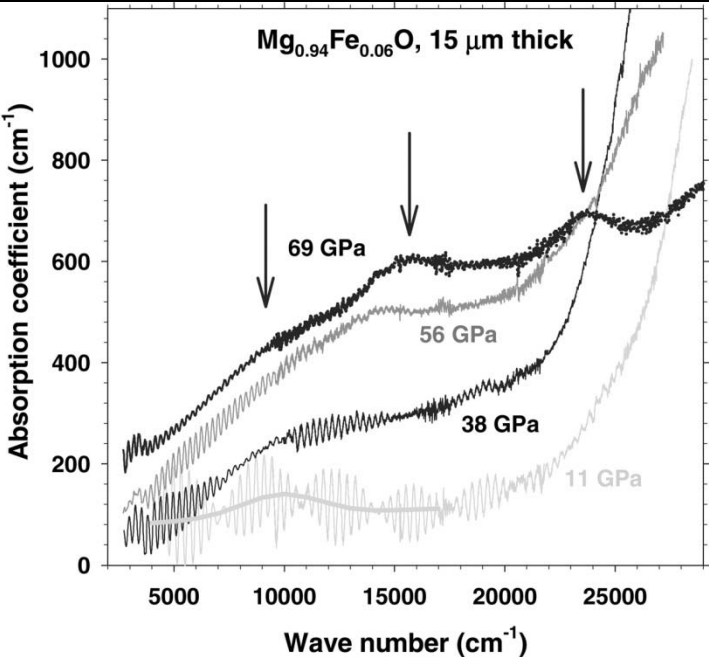
High-Spin ($S=2$) to Low-Spin ($S=0$) in Fe^{2+} ($3d^4$)



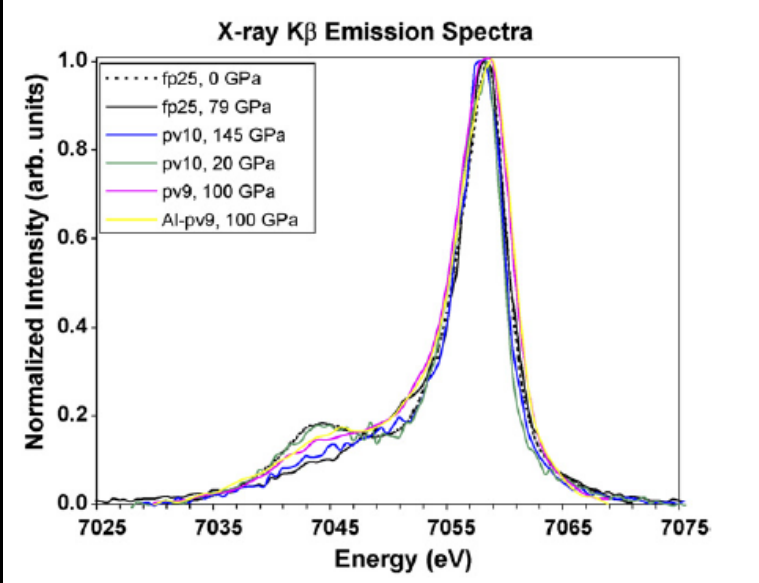
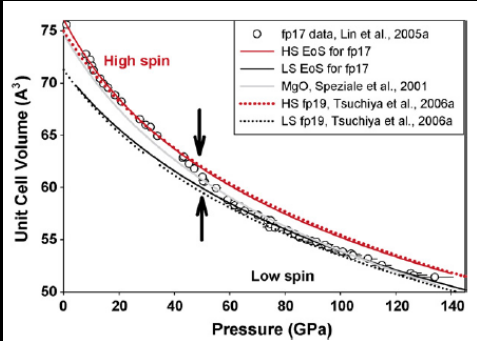
Goncharov et al., *Science* **312**, 1205 (2006)

Optical Absorption in Magnesiowüstite (Mg,Fe)O at high pressure

High-Spin (S=2) to Low-Spin (S=0) in Fe²⁺ (3d⁴)



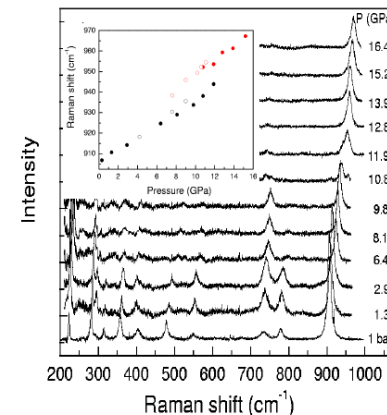
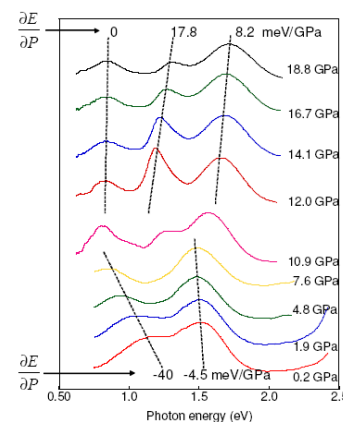
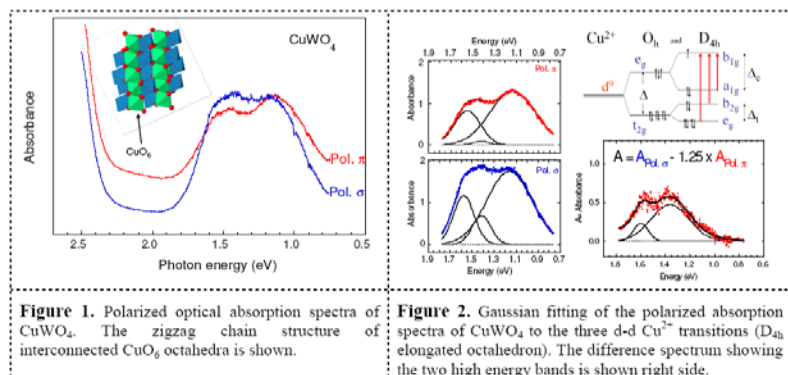
Goncharov et al., *Science* **312** (2006) 1205



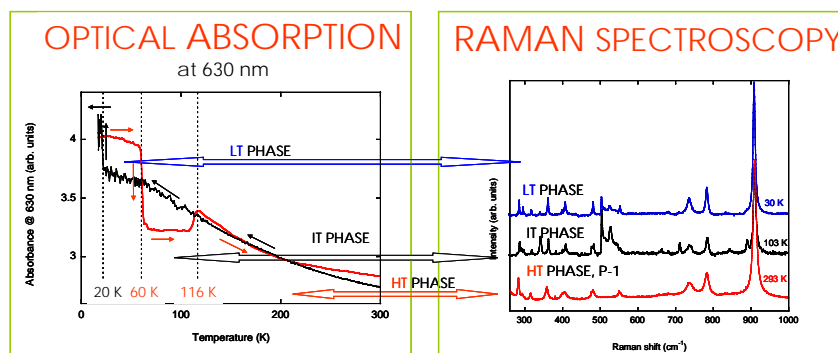
Óxidos y Minerales II – Espectroscopia 1

<i>Metastability of wurtzite and rock-salt phases in (Zn,Co)O nanoparticles investigated by optical absorption</i>	Rosa Martín Rodríguez
<i>Medidas ópticas, magnéticas y vibracionales en películas de ZnO:Co co-dopadas con Ga</i>	Gloria Almonacid Caballer
<i>Absorción óptica bajo presión del compuesto multiferroico BiFeO₃. Estudio del momento dipolar eléctrico</i>	Susana Gómez Salces
<i>Luminescence dependence of NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺ with pressure</i>	Carlos Renero Lecuna
<i>Transiciones de espín en sistemas Jahn-Teller de Mn³⁺, Ni³⁺, Co³⁺</i>	Marta N. Sanz Ortiz

CuWO₄ [Estancia J. Ruiz-Fuertes, Santander]



TEMPERATURE MEASUREMENTS



- 3 crystal PHASES are observed upon HEATING in the 20-300 K Temperature range; only 2 of these PHASES are detected upon cooling
- note the HYSTERESIS: $\Delta T = 40$ K, and the MISSING IT PHASE upon COOLING

Actividades Científicas Concluidas

Espinelas: MgAl_2O_4 : Co^{2+} TMMC(rojo) & TMAMC(verde): sensores presión

Actividades Científicas Iniciadas:

CuWO_4 [Estancia J. Ruiz-Fuertes, Santander]

Semiconductores ZnTe (sensores) [U. Valencia];

ZnCo_2O_4 ; Cálculos perovskitas [U. Jaume I]

ZnO : Mn;Co; CoO : nano, layers, bulk Nanopartículas ZnO : Co^{2+} [U. Valencia]

Nanopartículas CdS [infraestructura RX; UCM]

Absorción polarizada + Espectroscopia resuelta en tiempo + Raman (T64000)

Fenomenología:

Correlaciones estructura atómica, vibracional y electrónica: fenómenos interrelacionados

Transiciones de fase inducidas por presión; influencia de la dimensionalidad y localización

Fenómenos luminiscentes TR y/o MT y su uso como sondas de estructurales

(cambios de coordinación y transiciones de espín).

Interrelación fenómenos ópticos, magnéticos y eléctricos en óxidos aislantes y semiconductores

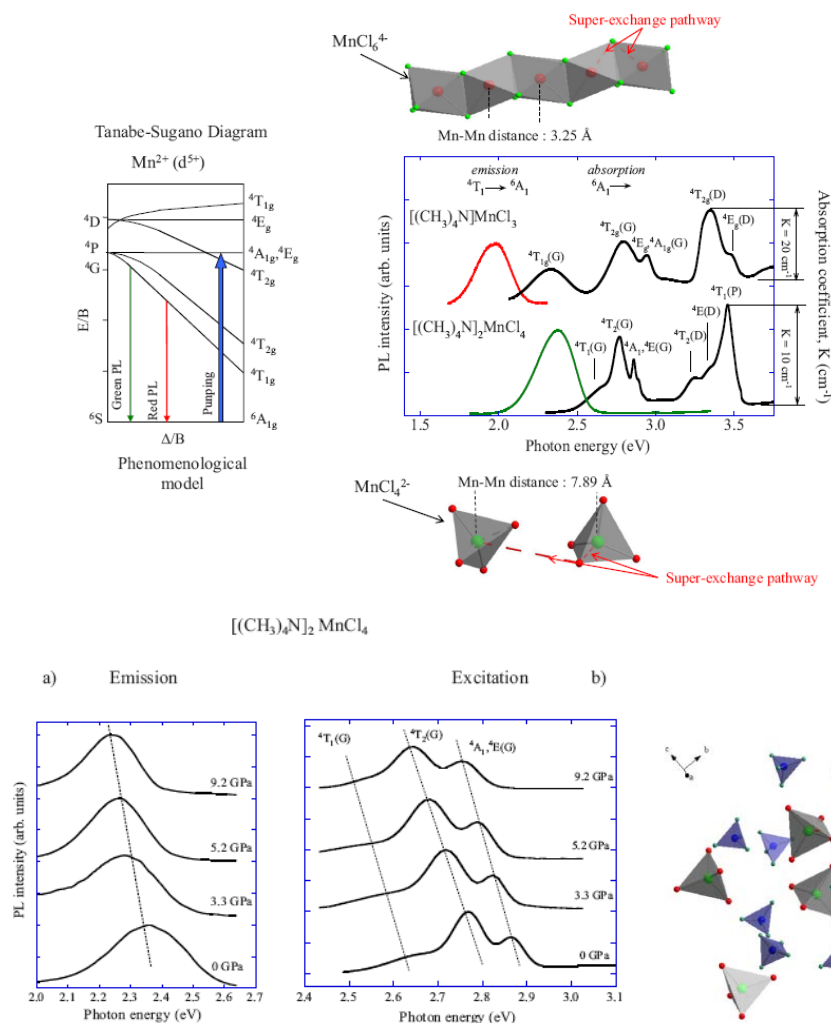
Actividades Científicas Programadas:

- Wolframatos (AWO_4); fosfatos (APO_4); Molibdatos (AMoO_4)

- Perovskitas (ABO_3) - BiFeO_3

- Espinelas ZnAl_2O_4 con TM: Co; Cr; Mn; Cu; Fe [varias colaboraciones]

TMMC(rojo) & TMAMC(verde): sensores presión



654

L. Nataf et al.

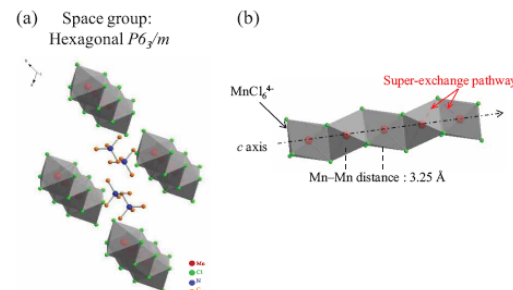
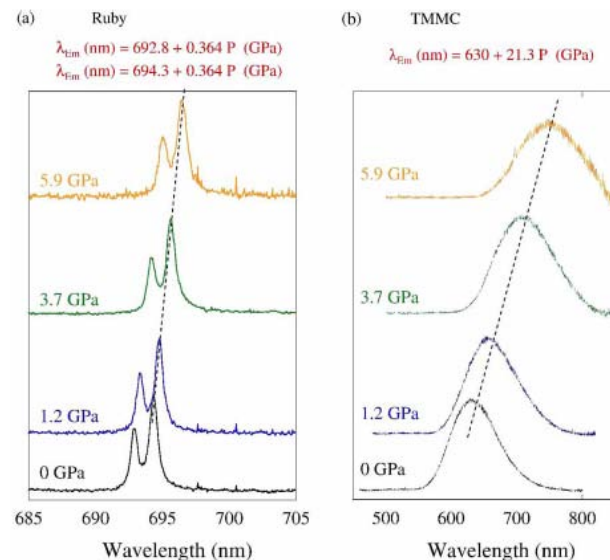
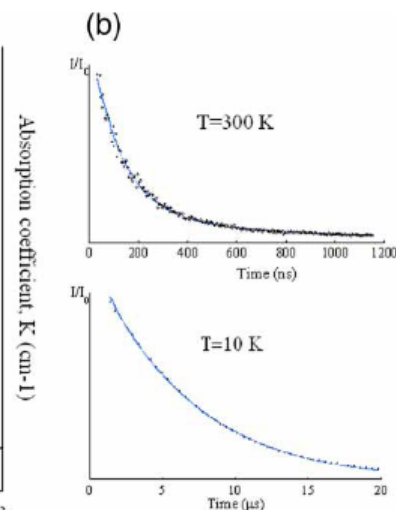
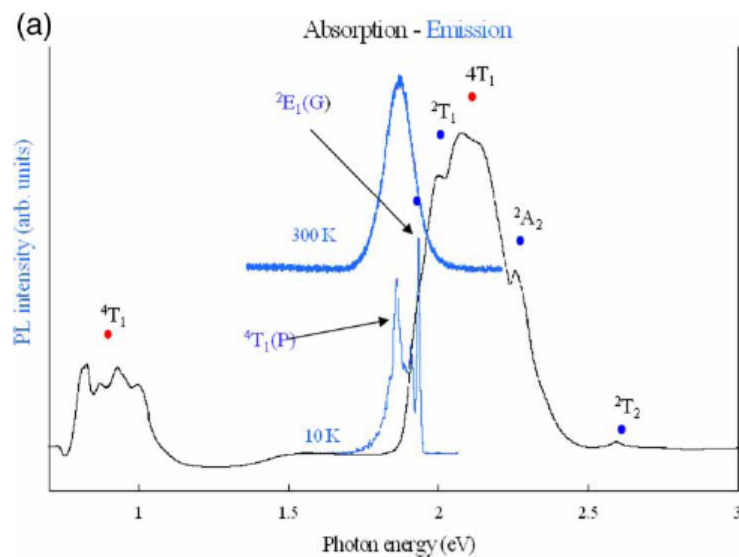
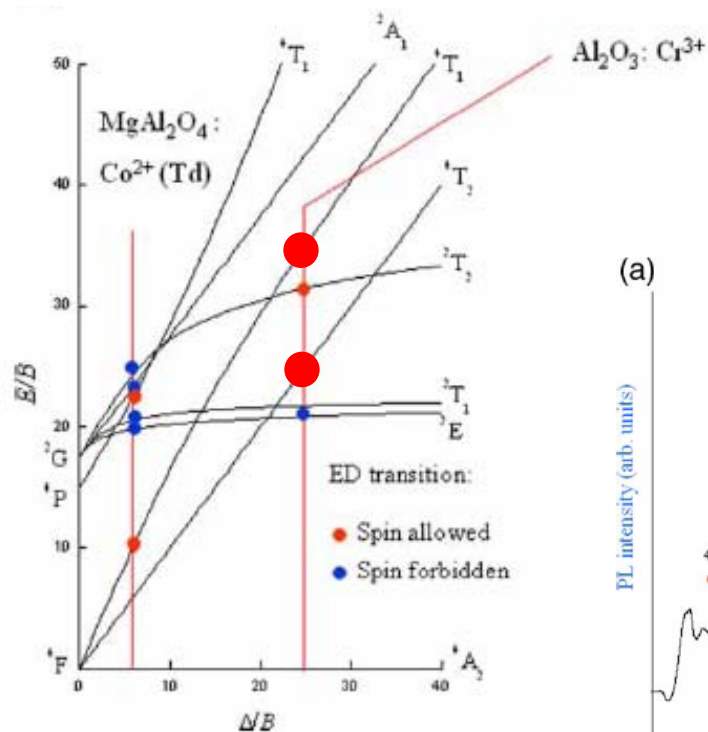


Figure 1. (a) Schematic representation of the hexagonal P6₃/m structure of (CH₃)₄NMnCl₃: $a = 9.19$ Å, $b = 6.52$ Å, showing how (CH₃)₄N⁺ organic ions link the inorganic linear chains of MnCl₆⁴⁻ face-sharing octahedra. (b) The six-fold coordination polyhedron of Mn²⁺ and the super-exchange pathway are indicated (color online).



Espinelas MgAl_2O_4 : Co^{2+}



Grupo de Altas Presiones y Espectroscopia (UCAN) UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Objetivos científicos

CuWO_4 [Estancia J. Ruiz-Fuertes, Santander]

Semiconductores ZnTe (sensores) [U. Valencia];

ZnCo_2O_4 ; Cálculos perovskitas [U. Jaume I]

ZnO : Mn;Co; CoO : nano, layers, bulk Nanopartículas ZnO : Co^{2+} [U. Valencia]

Nanopartículas CdS [infraestructura RX; UCM]

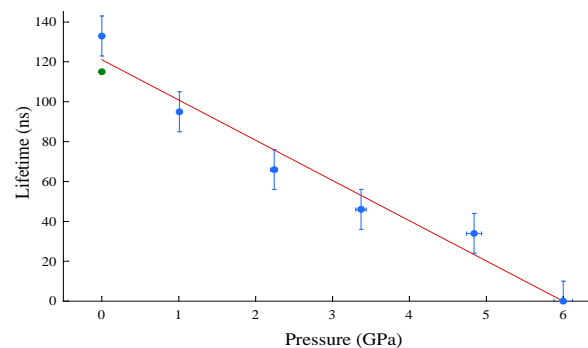
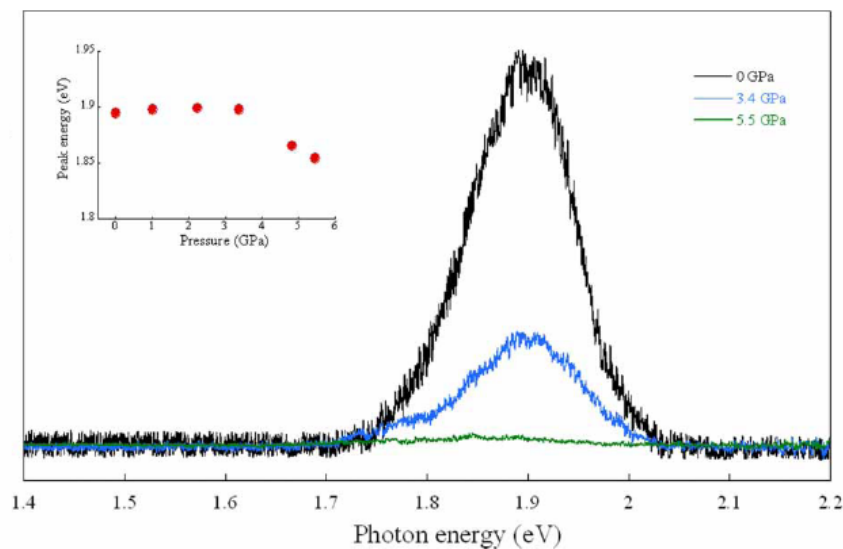
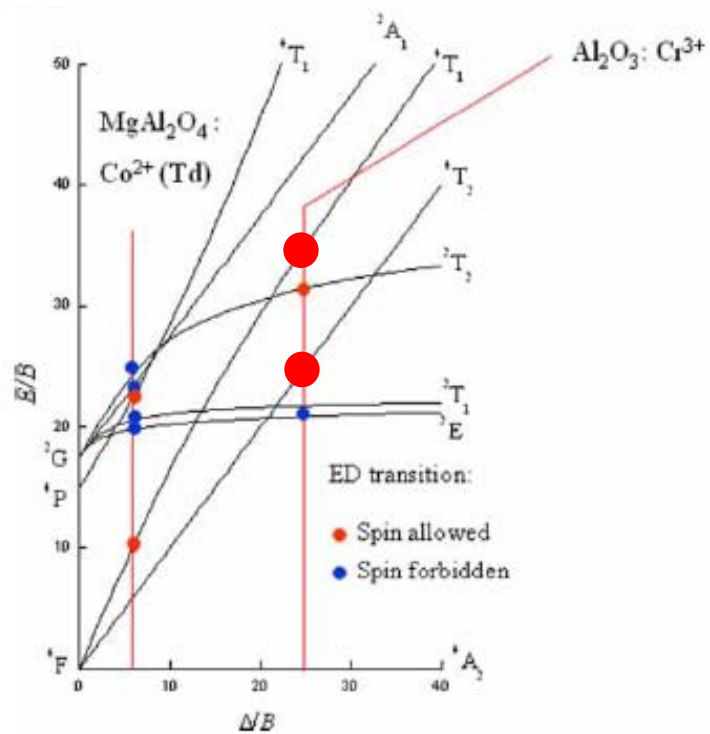
Absorción polarizada + Espectroscopia resuelta en tiempo + Raman (T64000)

Fenomenología:

Actividades Científicas Programadas:

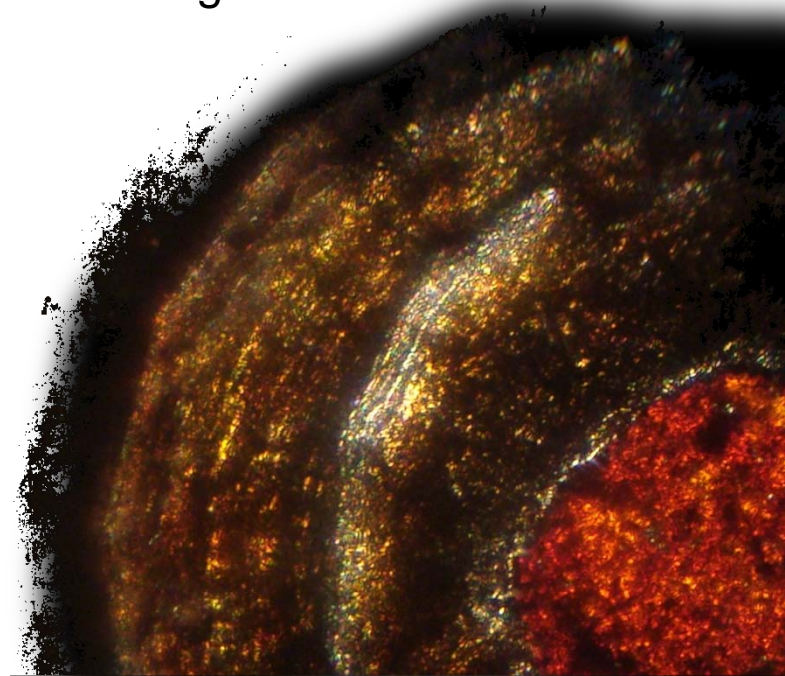
- Wolframatos (AWO_4); fosfatos (APO_4); Molibdatos (AMoO_4)
- Perovskitas (ABO_3) - BiFeO_3
- Espinelas ZnAl_2O_4 con TM: Co; Cr; Mn; Cu; Fe [varias colaboraciones]

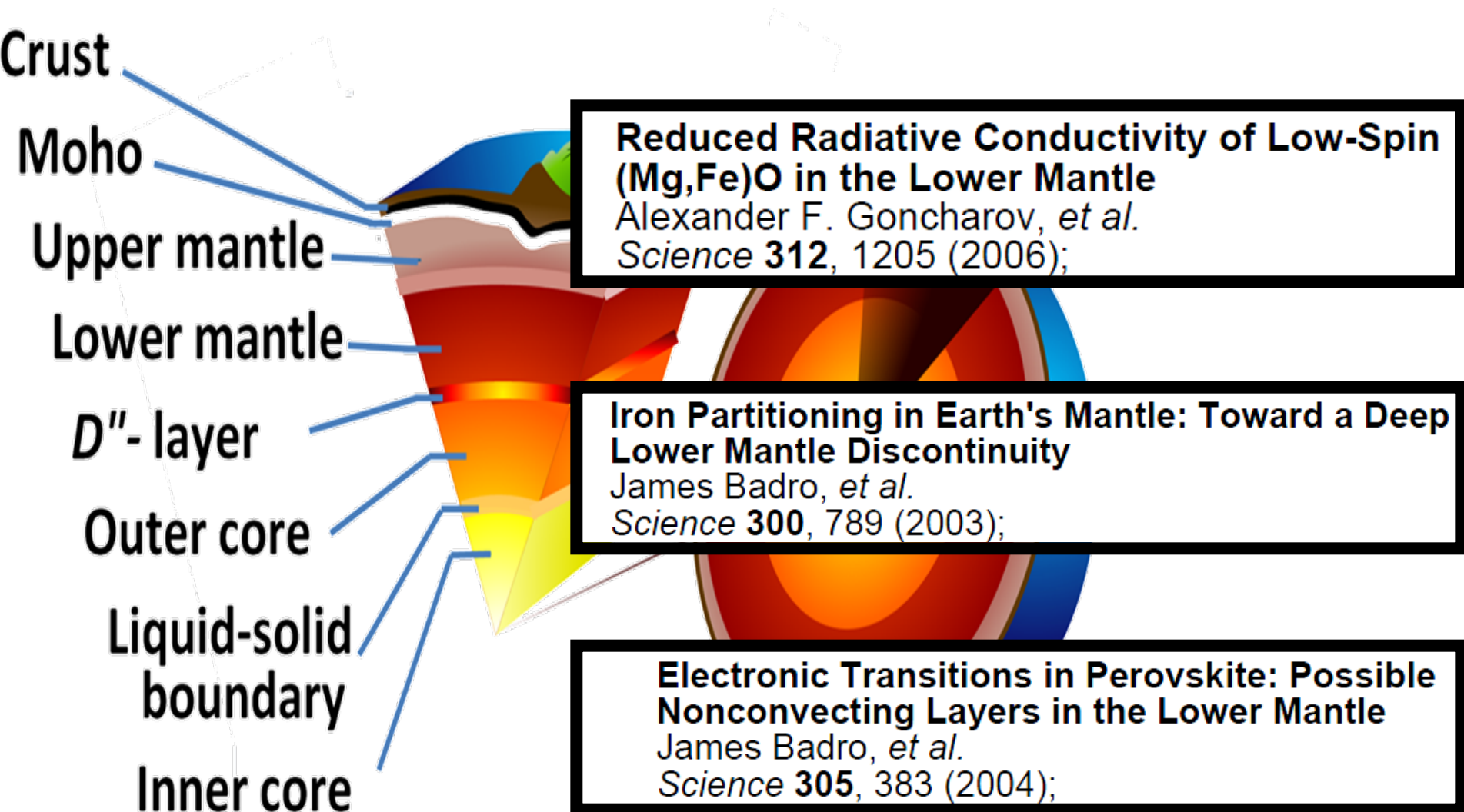
Espinela MgAl_2O_4 : Co^{2+}



Transiciones de espín en sistemas Jahn-Teller de Mn^{3+} , Ni^{3+} y Co^{3+} .

Marta N. Sanz Ortiz y Fernando Rodríguez





PHYSICAL REVIEW B 75, 064422 (2007)

Temperature- and pressure-driven spin-state transitions in LaCoO₃

D. P. Kozlenko,¹ N. O. Golosova,¹ Z. Jiráček,² L. S. Dubrovinsky,³ B. N. Savenko,¹ M. G. Tucker,⁴
Y. Le Godec,⁵ and V. P. Glazkov⁶

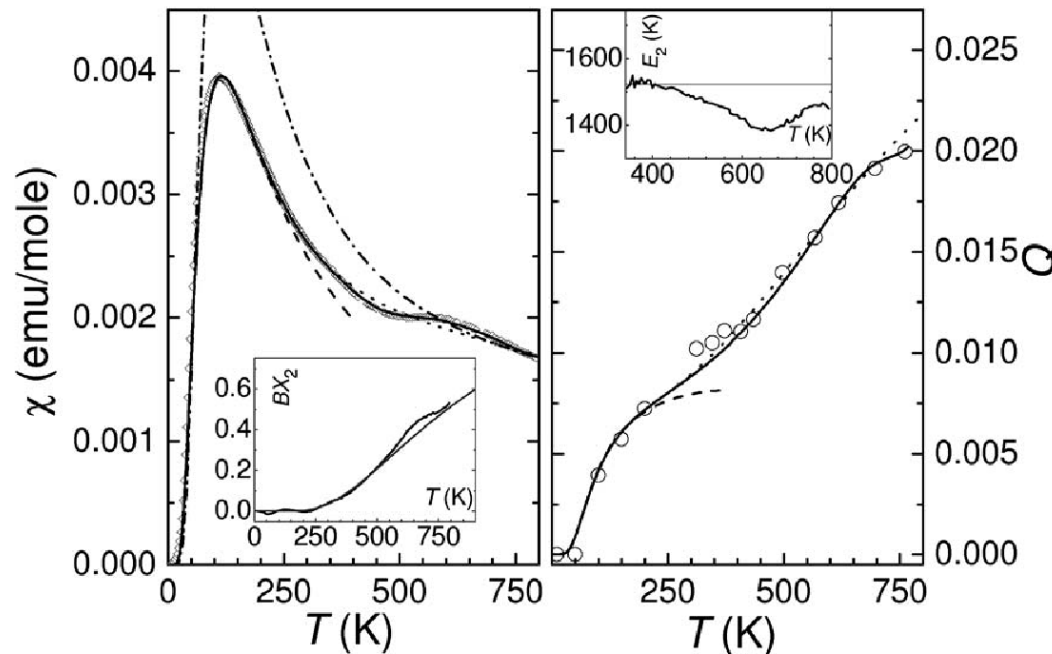


FIG. 5. Left panel: the corrected magnetic susceptibility of LaCoO₃. Right panel: the anomalous part of the thermal expansion of LaCoO₃ at ambient pressure. The dashed line represents the fit by the LS-IS model without orbital degeneracy ($\nu_1=3$), dotted line — the fit by the LS-IS-HS model without orbital degeneracy ($\nu_1=3$ and $\nu_2=5$) with fixed E_1 , E_2 , solid line—the fit by the LS-IS-HS model with a temperature-dependent E_2 , dash-dotted line—the fit by the orbitally degenerate LS-IS-HS model ($\nu_1=9$ and $\nu_2=15$). The inset in the left panel: the temperature dependence of $B\chi_2 = (\chi T - A Q)$ (black line) and its fit using Eq. (3) (gray line). Inset in the right panel: the temperature dependence of the LS-HS energy splitting E_2 .

PRL 97, 176405 (2006)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
27 OCTOBER 2006

Spin State Transition in LaCoO₃ Studied Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism

M. W. Haverkort,¹ Z. Hu,¹ J. C. Cezar,² T. Burnus,¹ H. Hartmann,¹ M. Reuther,¹ C. Zobel,¹ T. Lorenz,¹ A. Tanaka,³ N. B. Brookes,² H. H. Hsieh,^{4,5} H.-J. Lin,⁵ C. T. Chen,⁵ and L. H. Tjeng¹

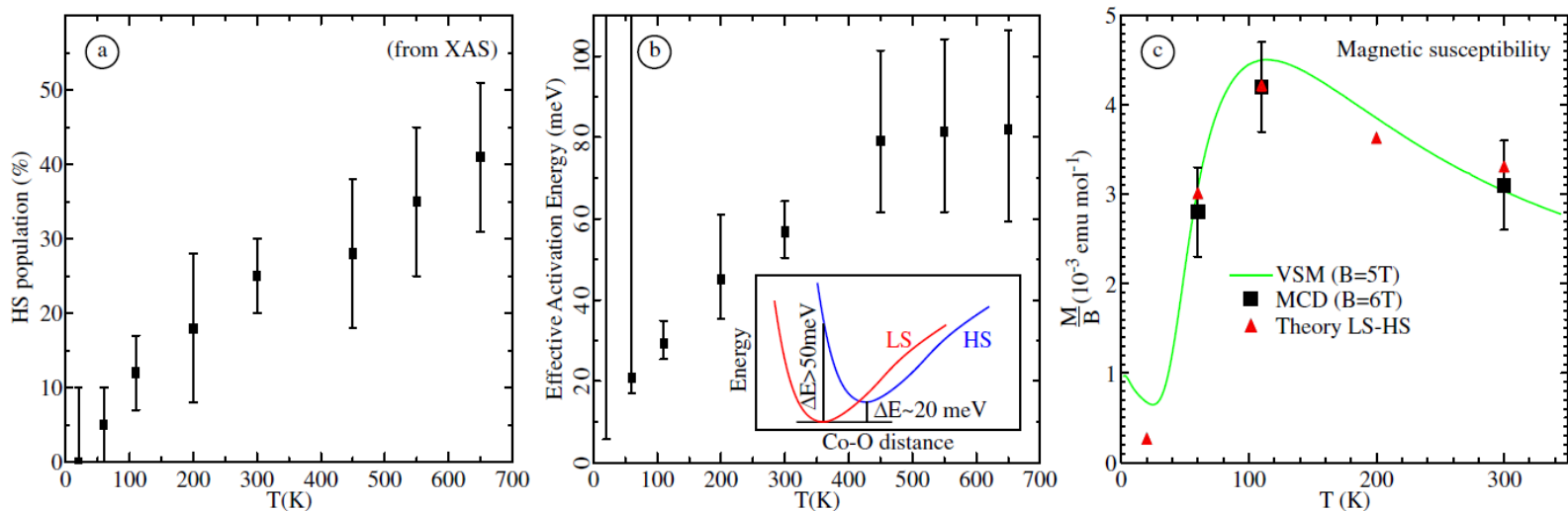


FIG. 3 (color online). (a) HS population from XAS data. (b) Corresponding effective activation energy between the LS and the lowest HS state. The inset sketches the role of lattice relaxations. (c) Magnetic susceptibility measured by VSM (solid line), calculated from the cluster (triangles) using the HS population of Fig. 3(a), and extracted from MCD data (squares) of Fig. 4.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) 390–391

High temperature magnetic properties of RNiO₃

R.D. Sánchez^a, M.T. Causa^{a,*}, M. Tovar^a, J.A. Alonso^b, M.J. Martínez-Lope^b

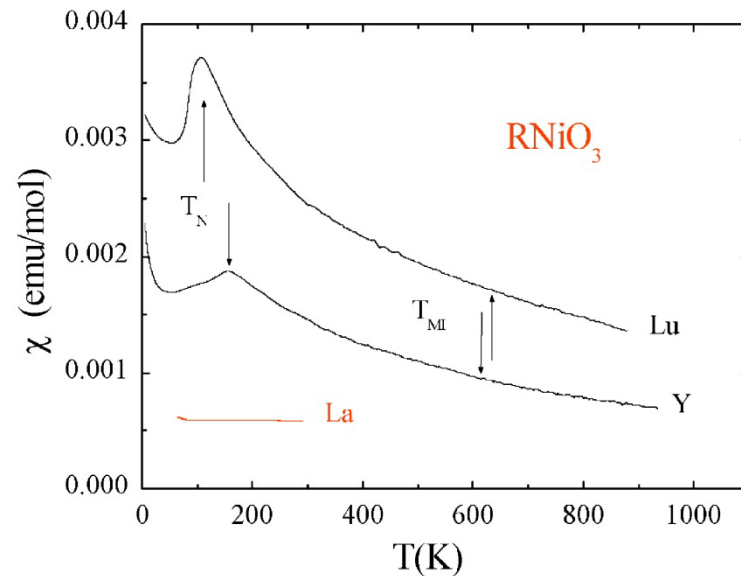


Fig. 1. $\chi(T)$ vs. T for LuNiO₃, YNiO₃, and LaNiO₃.

Ni³⁺ LOW-SPIN
GROUND STATE

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) 390–391

High temperature magnetic properties of RNiO₃

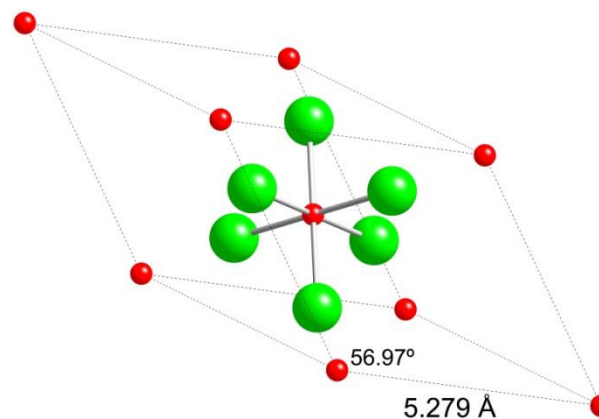
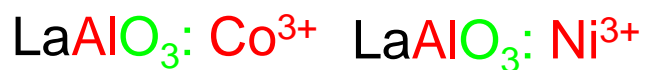
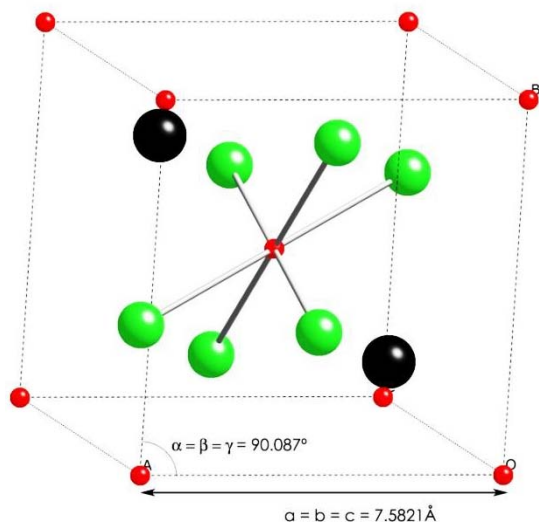
R.D. Sánchez^a, M.T. Causa^{a,*}, M. Tovar^a, J.A. Alonso^b, M.J. Martínez-Lope^b

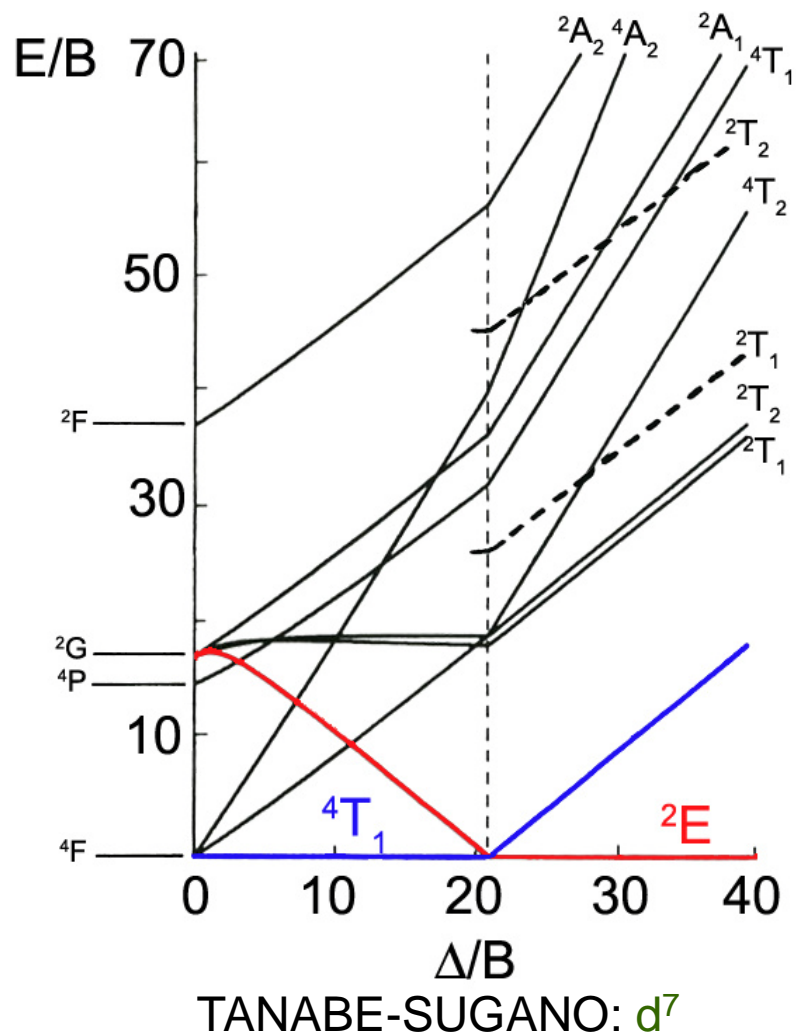
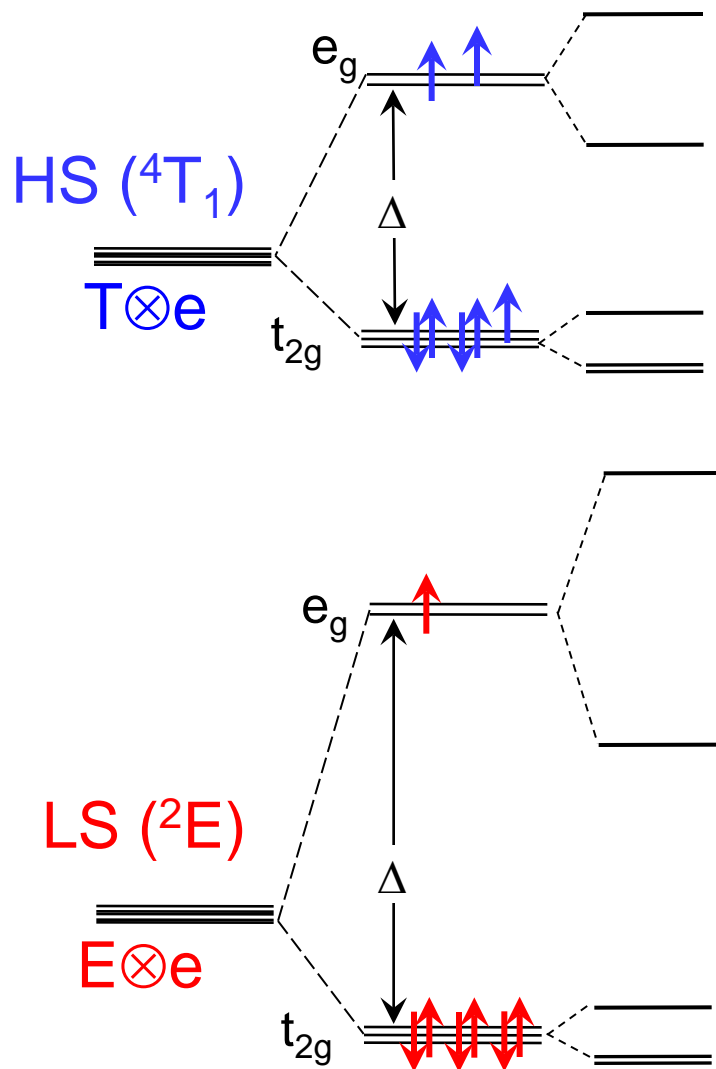
PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 65, 144409

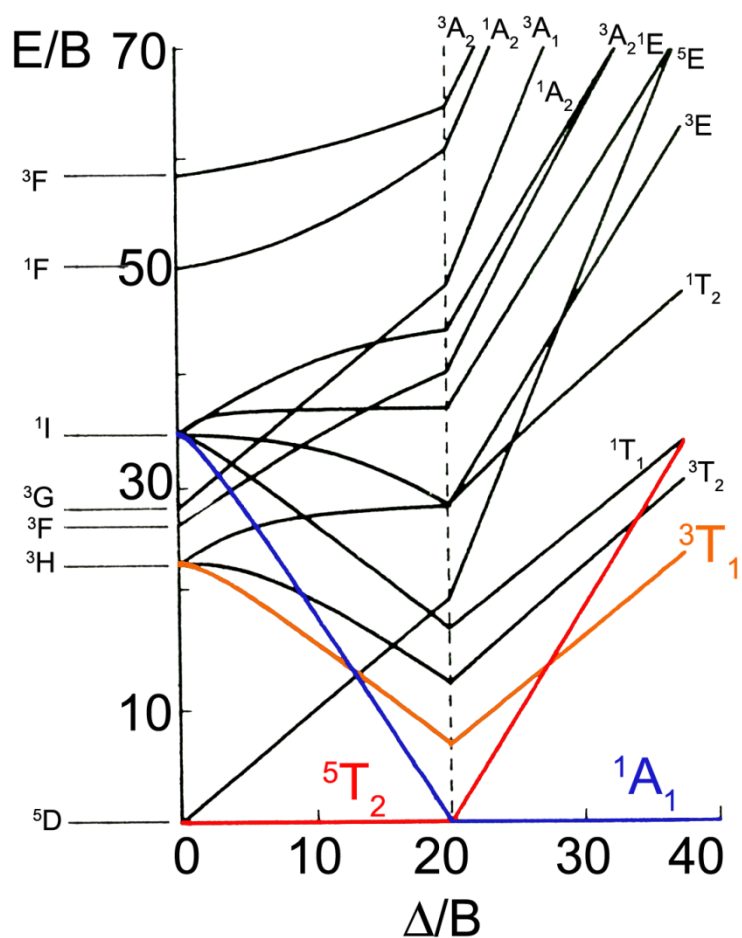
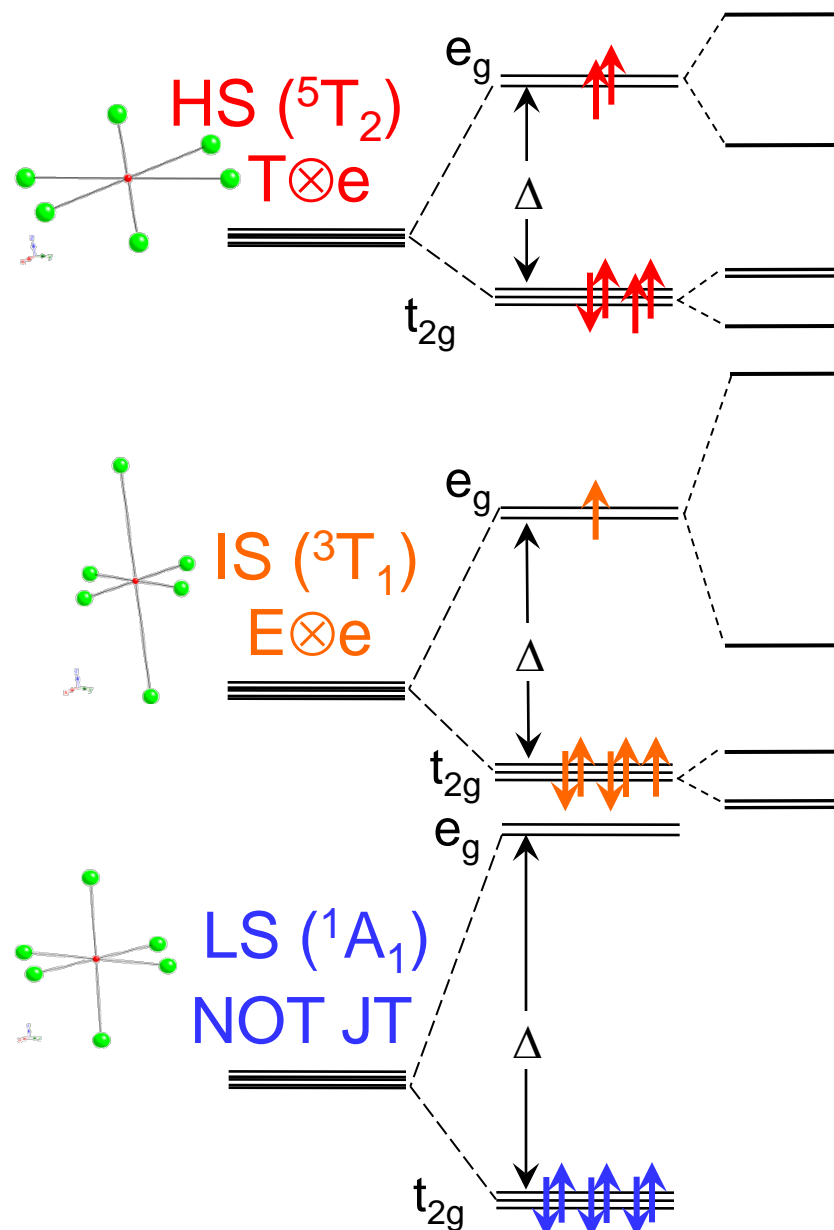
Local electronic and geometrical structure of LaNi_{1-x}Mn_xO_{3+δ} perovskites determined by x-ray-absorption spectroscopy

M. C. Sánchez,¹ J. García,^{1,*} J. Blasco,¹ G. Subías,^{1,2} and J. Perez-Cacho¹

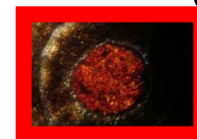
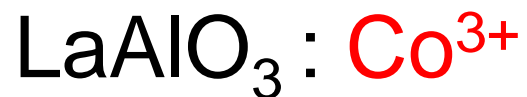
NO DISTORTION IS MEASURED IN LaNiO₃

Co³⁺ and Ni³⁺ LOCALIZED SYSTEMS

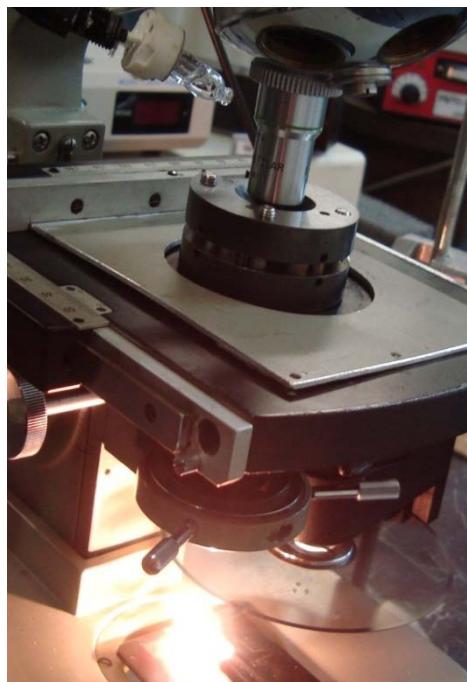
Ni³⁺ IN D_{4h}-DISTORTED OCTAHEDRAL SYMMETRY

Co³⁺ IN D_{4h}-DISTORTED OCTAHEDRAL SYMMETRYTANABE-SUGANO: d^6 

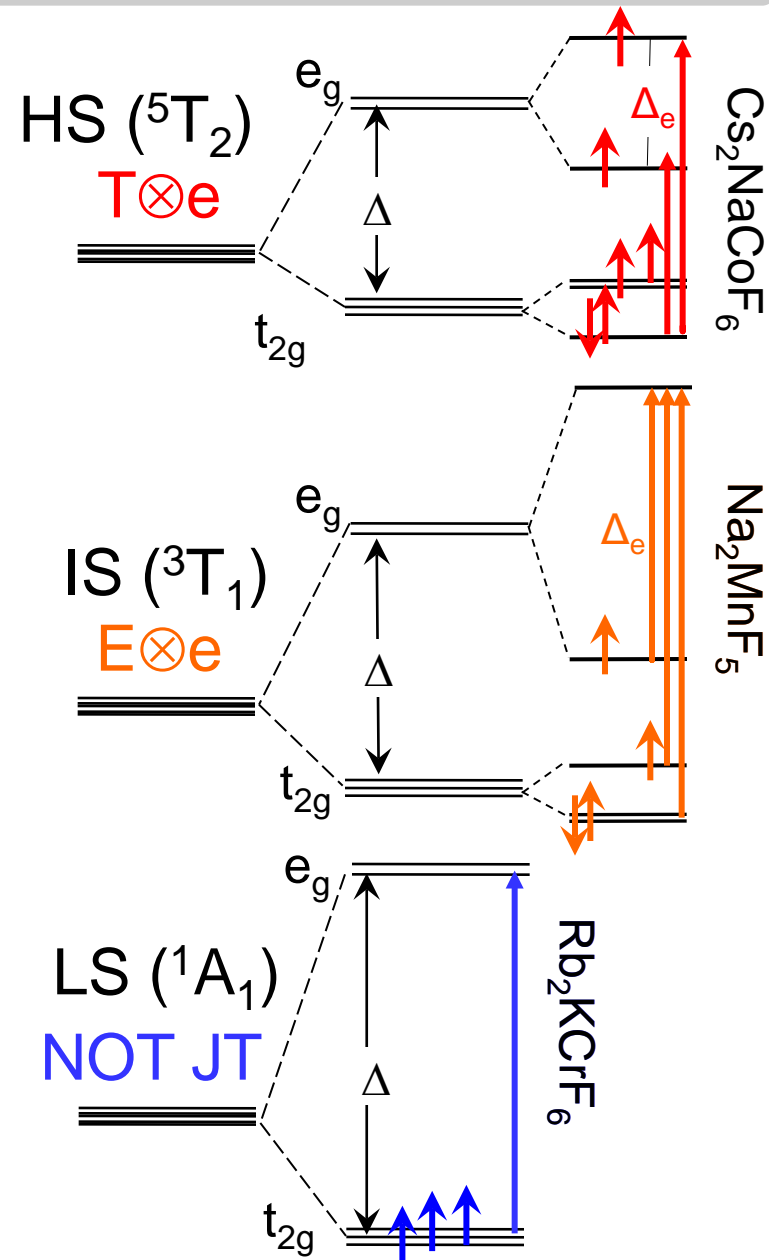
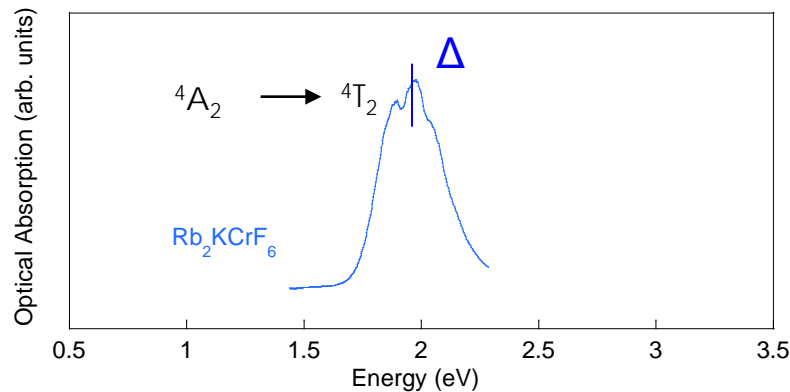
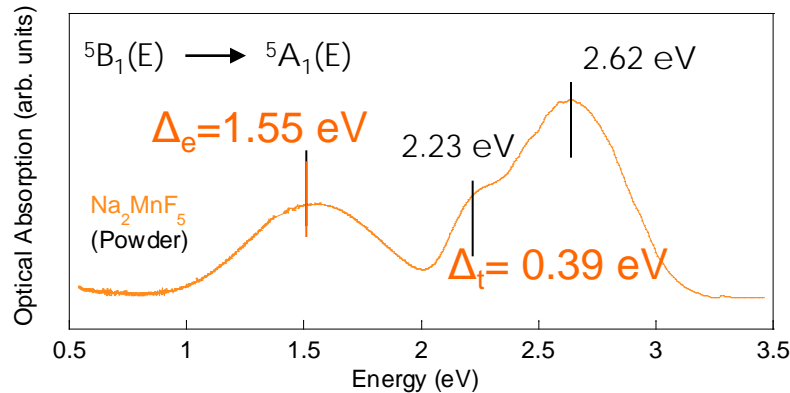
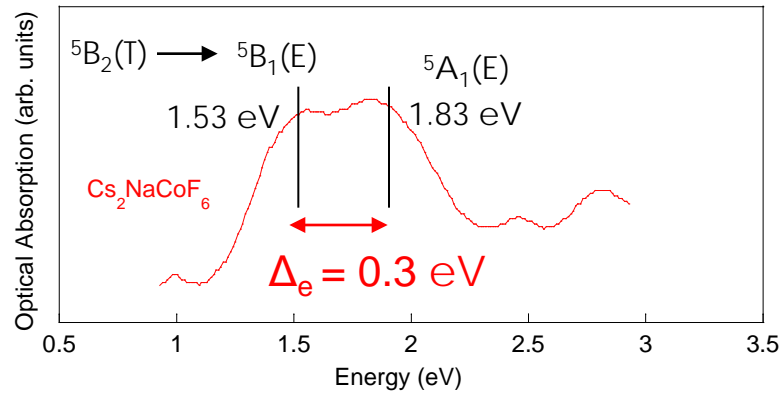
TIME-RESOLVED ABSORPTION and DIFFUSE REFLECTANCE

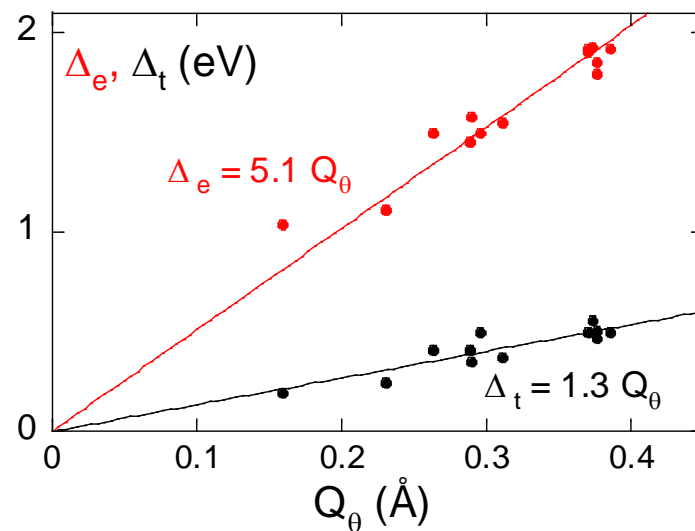
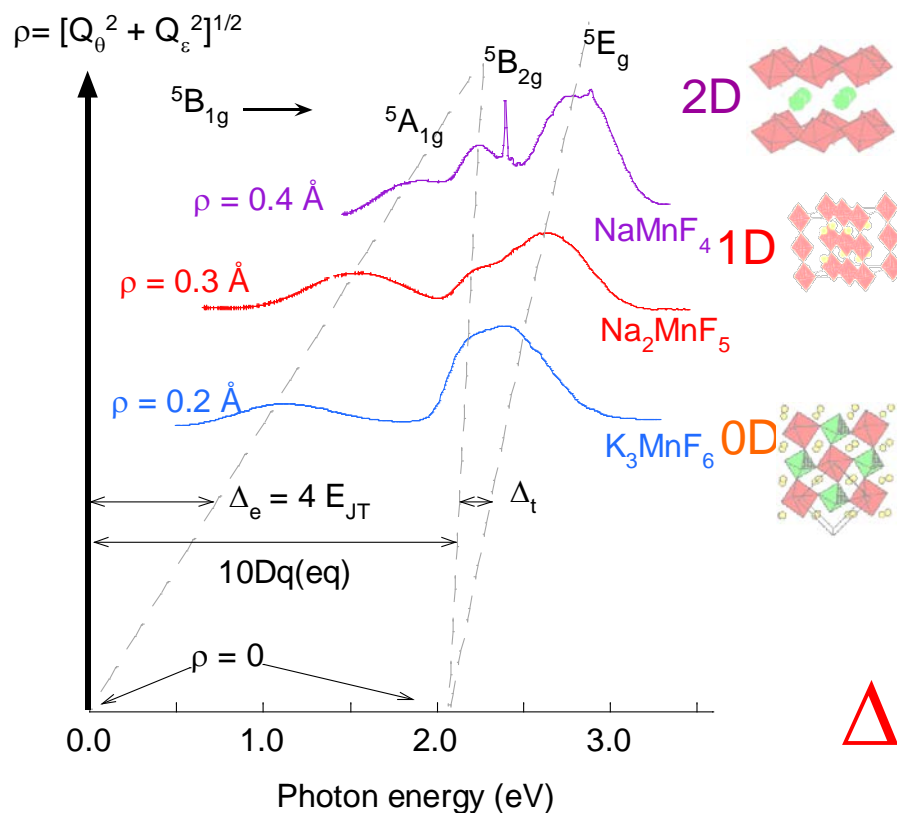


**IN MOST JAHN-TELLER SYSTEMS
LUMINESCENCE IS QUENCHED**



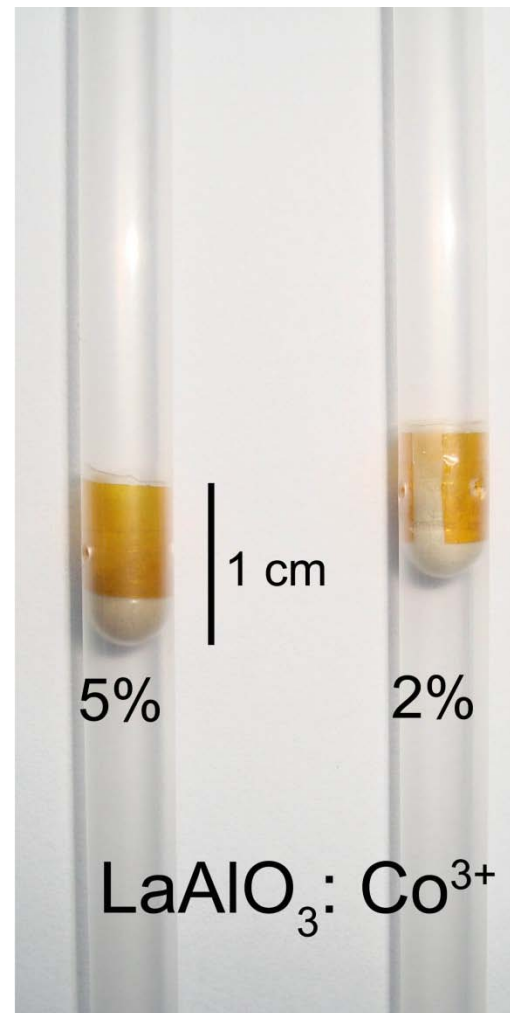
OPTICAL ABSORPTION SPECTRA

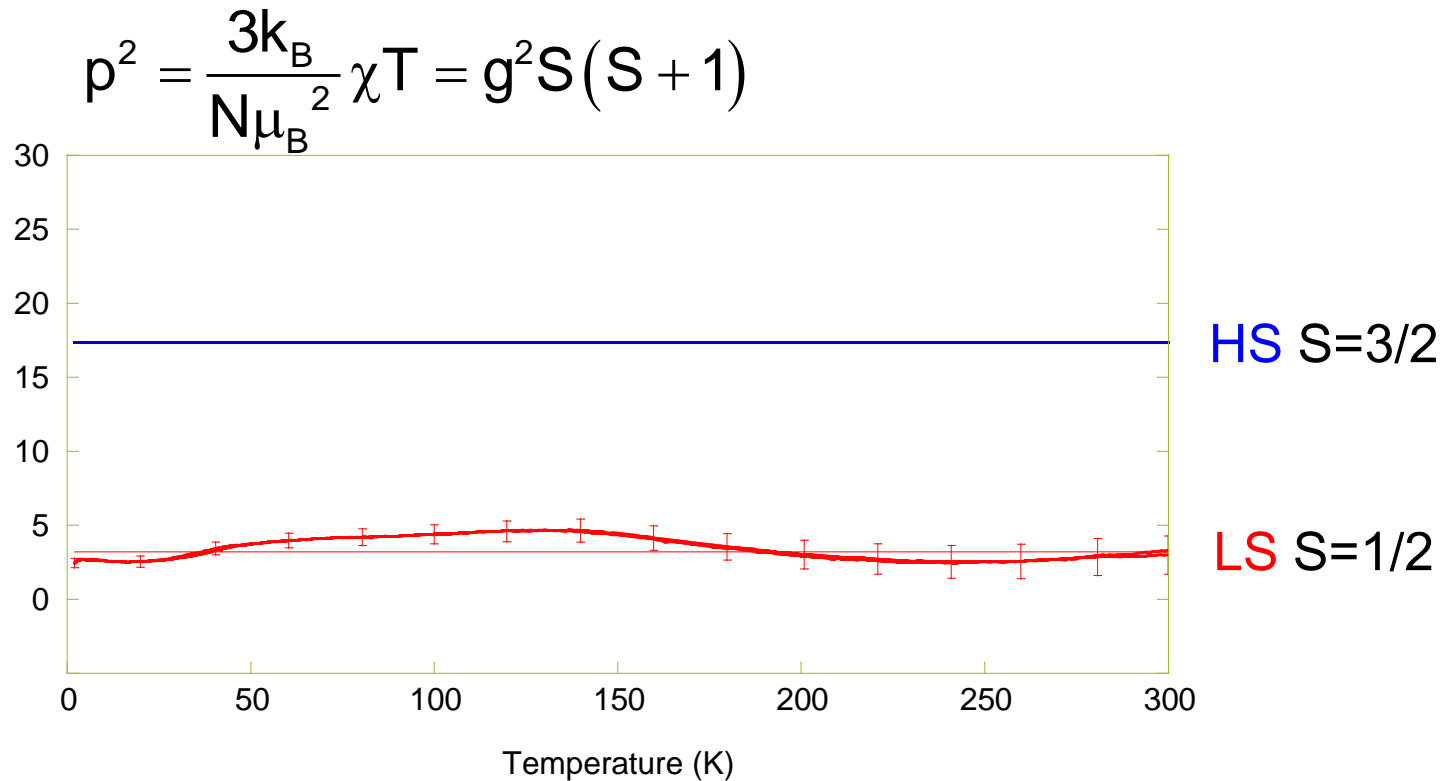


STRUCTURAL CORRELATIONS in Mn^{3+} COMPOUND SERIES


$$\Delta_e \text{ (eV)} = 5.1 Q_\theta \text{ (\AA)}$$

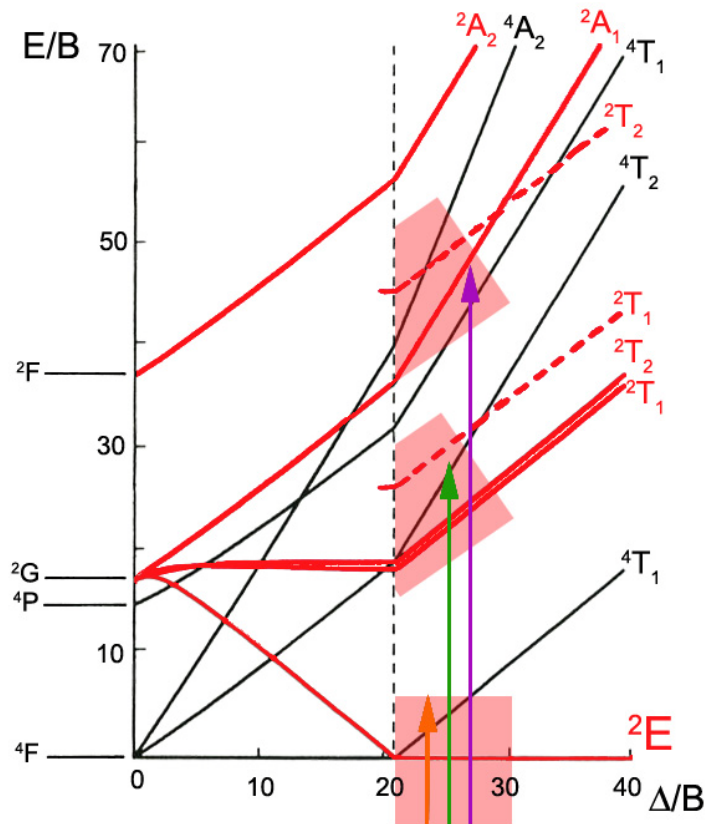
$$\Delta_e \approx 4 \Delta_t$$

Co³⁺ AND Ni³⁺ DOPED LaAlO₃

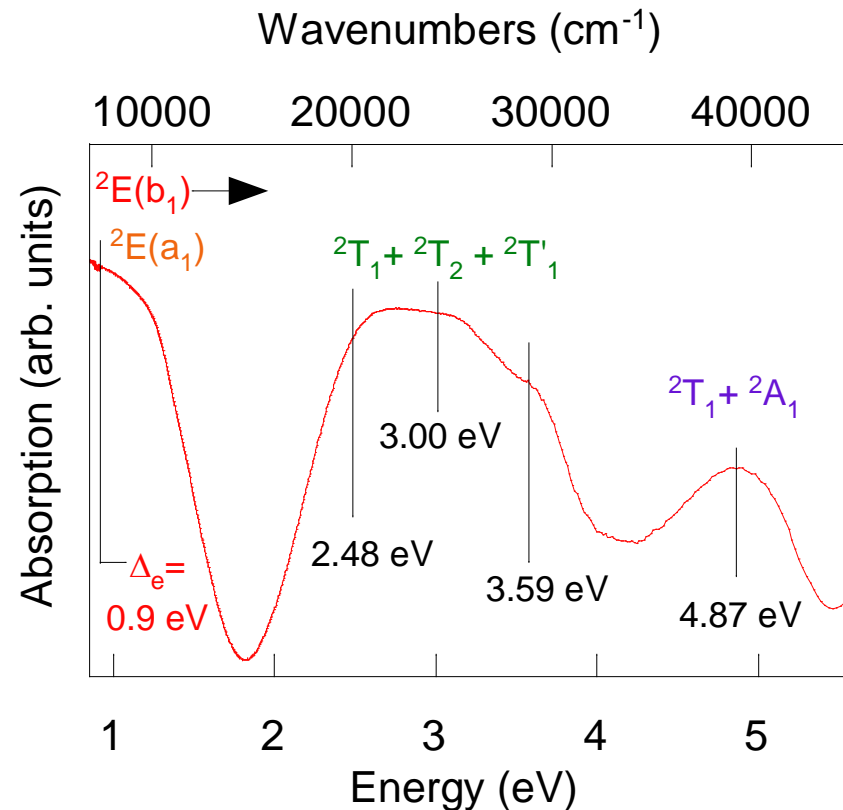


⇒ **Ni³⁺ LOW SPIN ²E GROUND STATE**

Ni³⁺ LS stabilized by JAHN-TELLER E⊗e



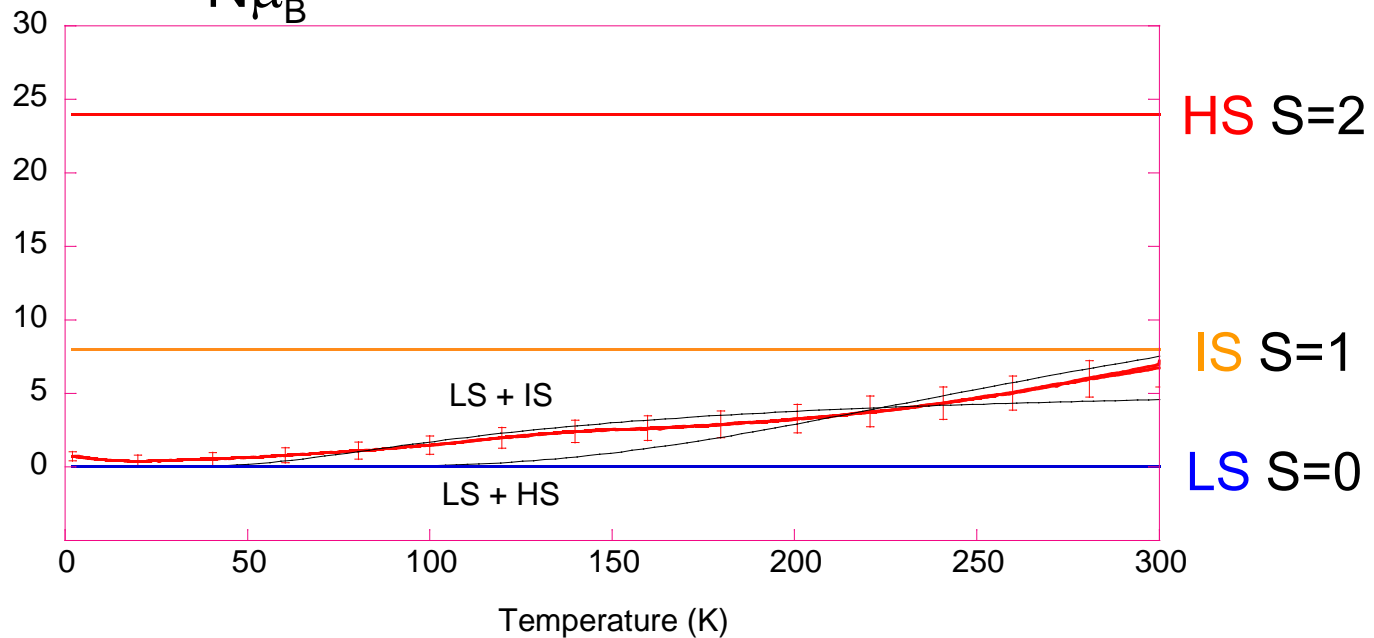
$$E_{JT} = \Delta_e/4 = 0.23 \text{ eV}$$



$$\rho \approx \Delta_e/5.1 = 0.18 \text{ \AA}$$

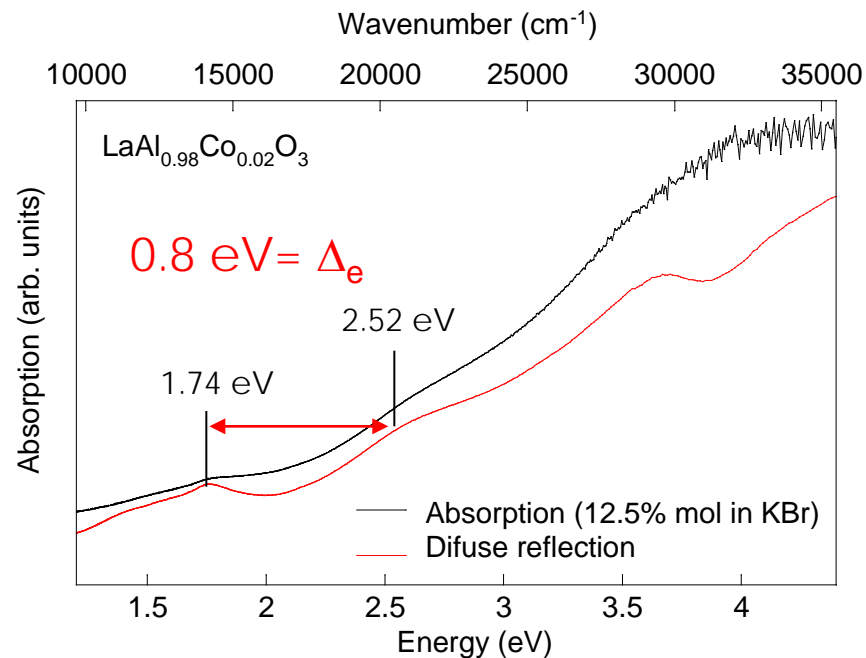
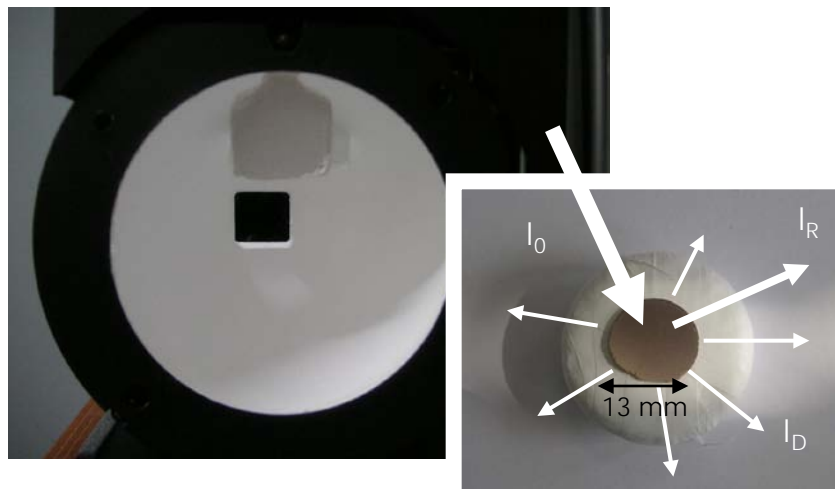
HS OR IS FIRST EXCITED STATE?

$$\mu^2 = \frac{3k_B}{N\mu_B^2} \chi T = g^2 S(S+1)$$



⇒ Co³⁺ LOW SPIN ¹A₁ GROUND STATE

ABSORPTION AND DIFFUSE REFLECTANCE



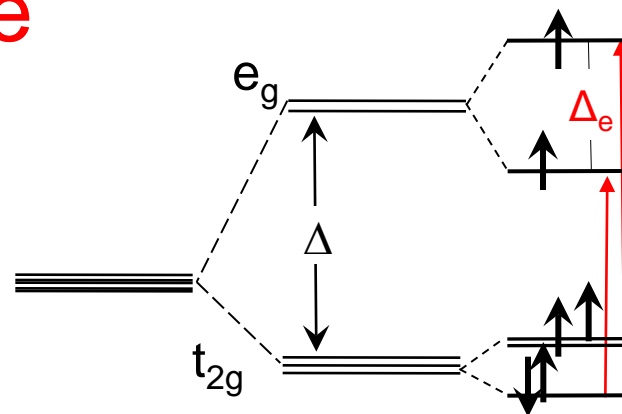
LS 1A_1 GROUND STATE

FIRST EXCITED STATE: **HS (5T_2) $T \otimes e$**

$$\Rightarrow \Delta_e = 0.8 \text{ eV} \Rightarrow$$

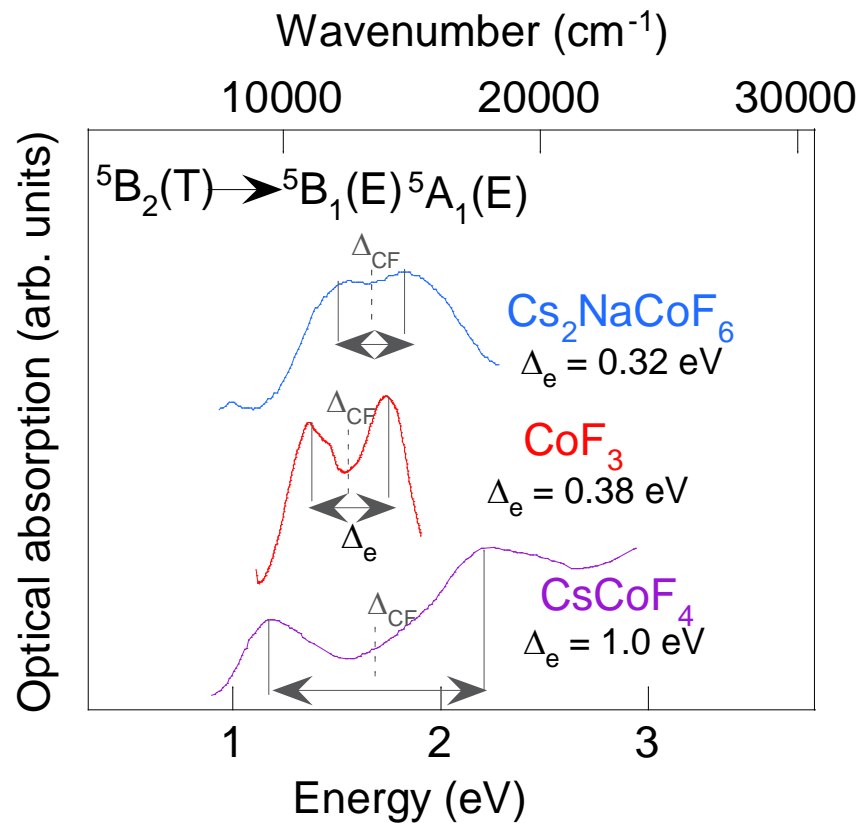
- $E_{JT} = \Delta_e/6 = 0.13 \text{ eV} < 0.5 \text{ eV}$

- $\rho \approx \Delta_e/5.1 = 0.16 \text{ \AA} \approx 0.12 \text{ \AA}$

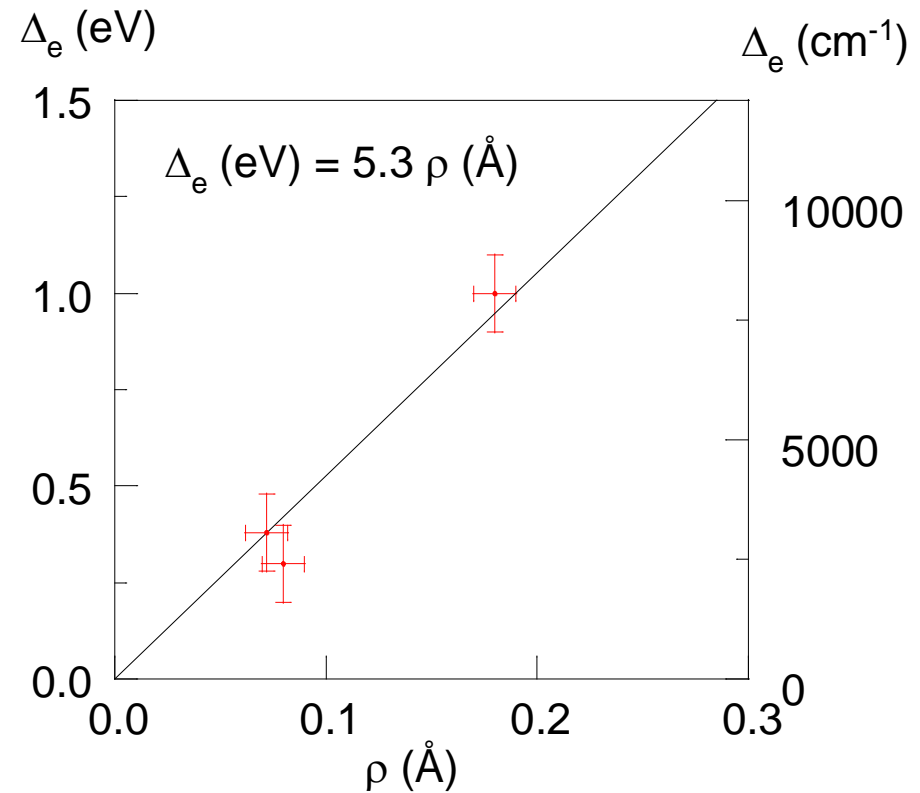
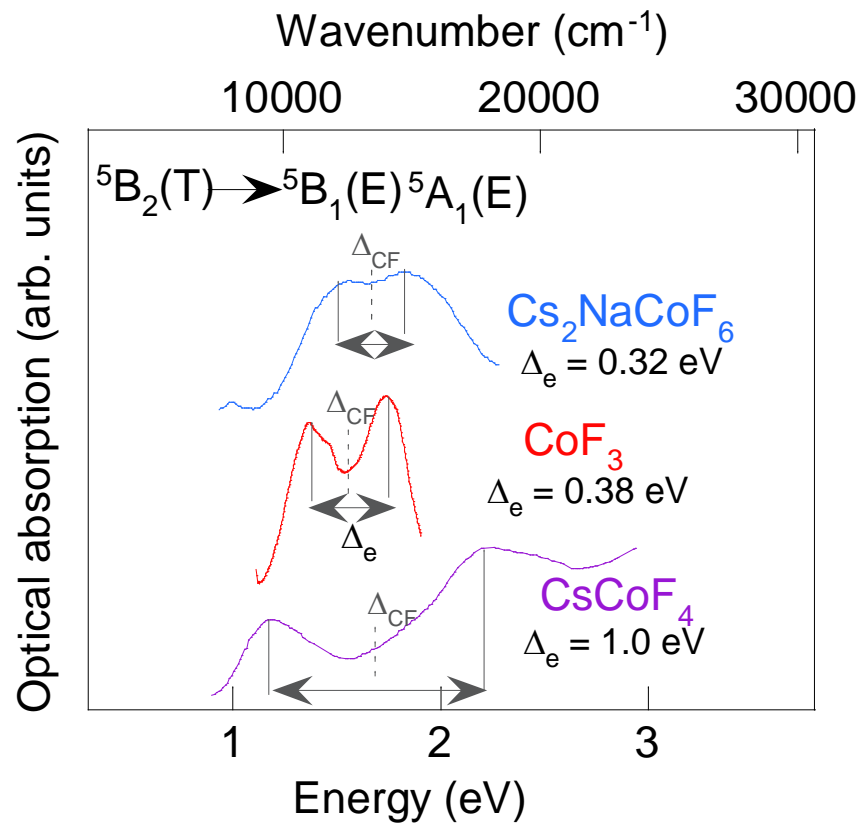


Co³⁺ **MAGNETISM** AT **LOW** TEMPERATURES SHOWS

HS (⁵T₂) **T₂e** GROUND STATE

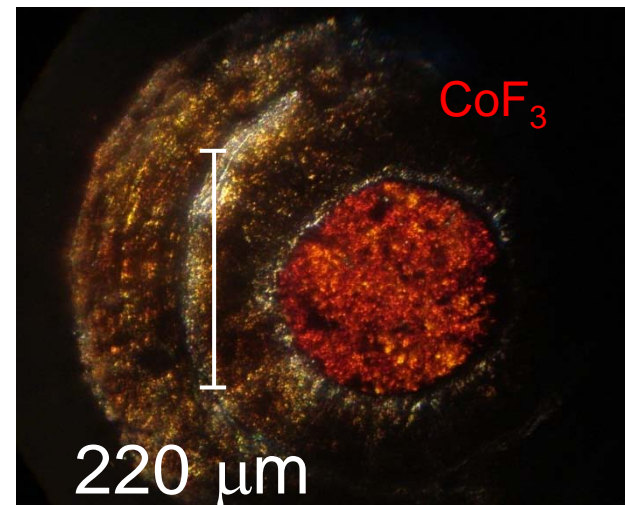
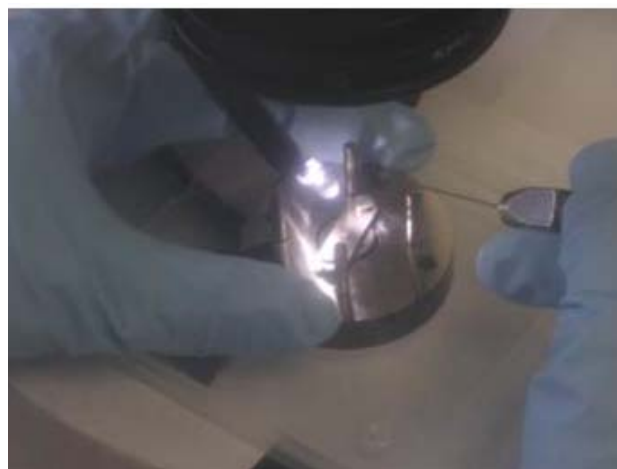
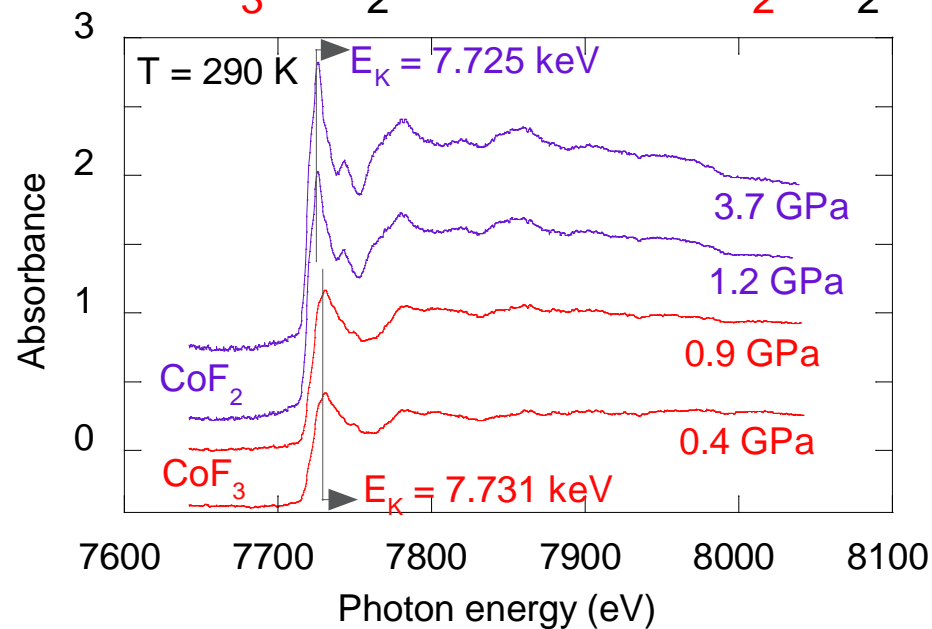
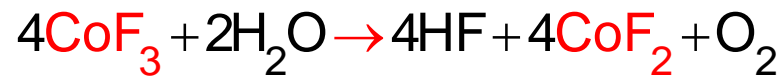


HS (⁵T₂) T⊗e GROUND STATE

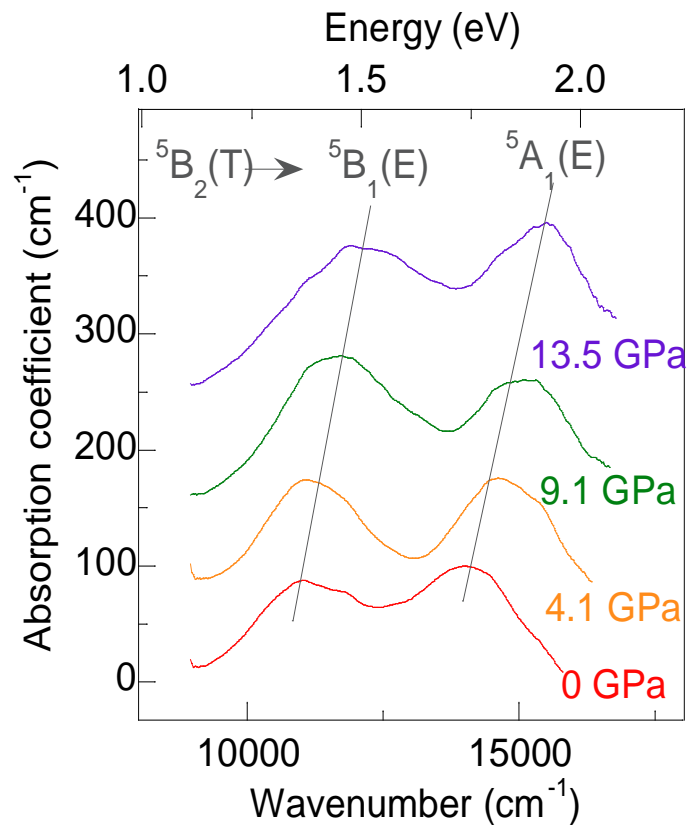


$$\Delta_e (\text{eV}) = 5.3 \rho (\text{\AA})$$

DAC LOADING IN ARGON ATMOSPHERE

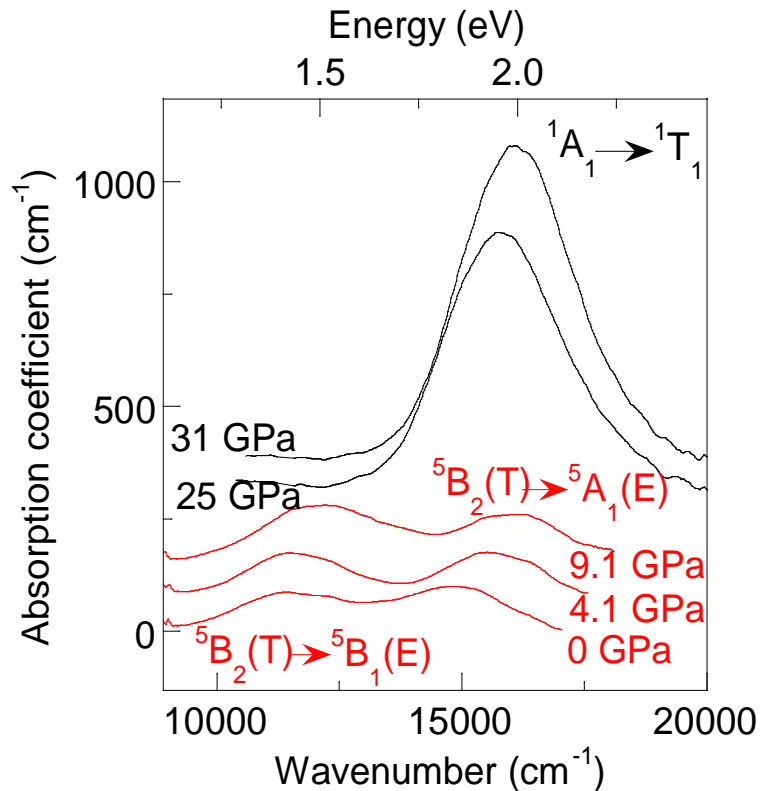


ABSORPTION SPECTRA UNDER PRESSURE



**HIGH-SPIN
GROUND STATE**

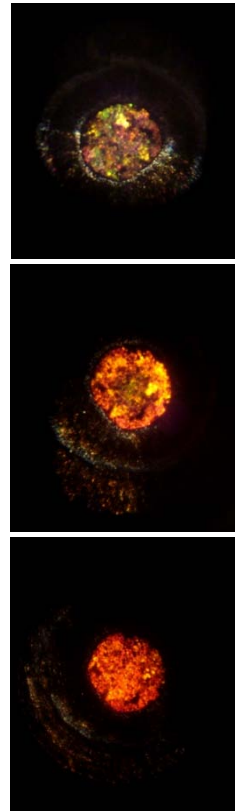
ABSORPTION SPECTRA UNDER PRESSURE



LOW-SPIN
GROUND STATE



HIGH-SPIN
GROUND STATE



NO EVIDENCE OF INTERMEDIATE SPIN

- The **trivalent valence** state and the **low-spin** ground state of **Ni³⁺**- and **Co³⁺**-doped **LaAlO₃** were both determined by **magnetic susceptibility** measurements and **optical spectroscopy**.
- The **absorption** bands of **Ni³⁺** and **Co³⁺** in oxides and fluorides show an **split** structure due to the **Jahn-Teller** effect. From such splitting we were able to obtain the **Jahn-Teller stabilization energy** and the **distortion** of the octahedron.
- Suitable **correlations** between octahedron **distortion** and **spectroscopic splitting** in and systems have been established. The relationship applies for both **Mn³⁺** and **Co³⁺** in **fluorides** and **oxides**.
- Both the **distortion** of the octahedron and its stabilization energy due to **Jahn-Teller** effect were determined from **CoF₃ absorption** spectrum at high pressure. We found that the **high-spin** state in **CoF₃** is stable in a wide pressure range (**0-22 GPa**).
- The **spin transition** from **high-spin** (**S = 2**) to **low-spin** (**S = 0**) in **CoF₃** has been observed to take place sharply at 22 GPa. There is **no evidence** of the participation of **intermediate-spin** state (**S = 1**) along the **Co³⁺** spin crossover transition.

Óxidos y Minerales II – Espectroscopia 1

Absorción óptica bajo presión del compuesto multiferroico BiFeO_3 . Estudio del momento dipolar eléctrico asociado al Fe^{3+}

Susana Gómez Salces

Grupo de altas presiones y espectroscopia – Malta Consolider team

Facultad de Ciencias

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Avda de los Castros s/n 39005 Santander

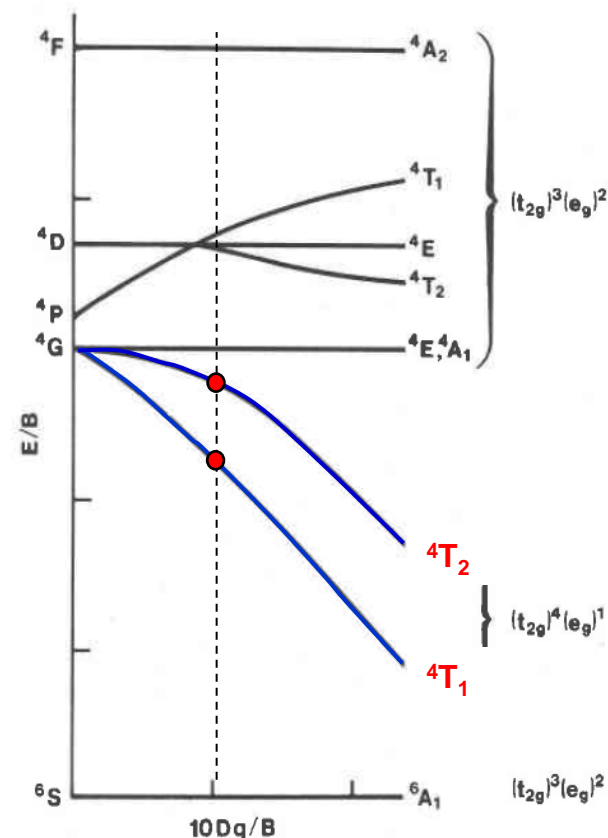
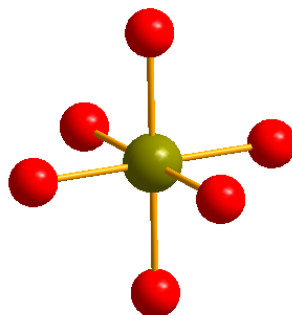
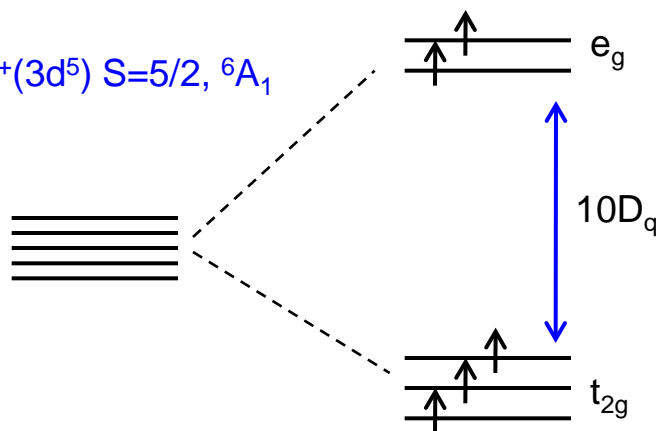
Esquema

- 1) Objetivos e interés
- 2) Metodología
- 3) Técnica de absorción óptica bajo presión → Resultados
- 4) Conclusiones

Objetivos e interés

Forma el Fe^{3+} momentos dieléctricos permanentes a alta presión
o el octaedro FeO_6 es centrosimétrico en BiFeO_3 ?

$\text{Fe}^{3+}(3d^5) S=5/2, {}^6A_1$



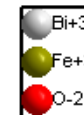
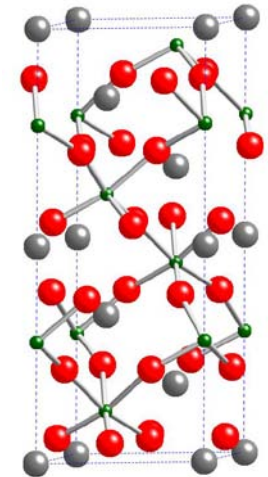
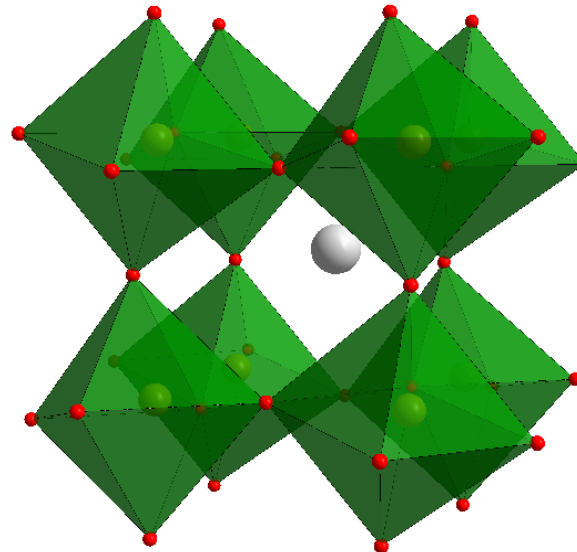
Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV

David M. Sherman, American Mineralogist 70, 1262-1269 (1985)

Propiedades del compuesto multiferroico BiFeO_3

- ✓ Ferroeléctrico $T_c \sim 1103 \text{ K}$
- ✓ Antiferromagnético $T_N \sim 653 \text{ K}$
- ✓ Estructura perovskita fuertemente distorsionada.
- ✓ Octaedros del FeO_6 inclinados.
- ✓ Bi^{3+} y Fe^{3+} desplazados de la posición centrosimétrica a lo largo de la dirección $[111]_{pc}$.

Estructura Romboédrica
Grupo espacial $R3c$



Effect of high pressure on multiferroic BiFeO_3

R. Haumont *et al.*, Phys. Rev. B 79, 184110 (2009)

Antecedentes

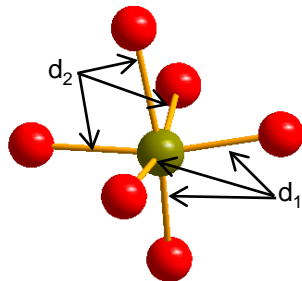
Muy sensible a la presión:

Estudios estructurales a alta presión en BiFeO_3

Transiciones de fase bajo presión

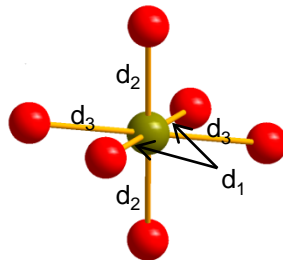
✓ XRD:

$R3c$



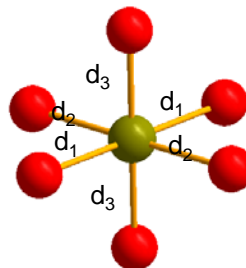
$d_1 = 1.9404 \text{ \AA}$
 $d_2 = 2.1151 \text{ \AA}$

$C2/m$



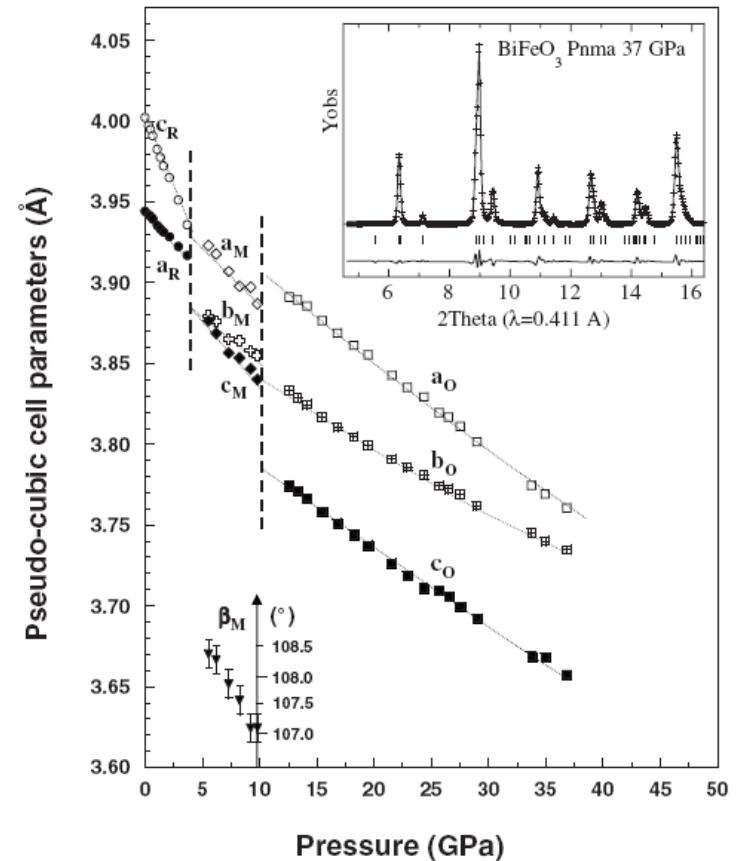
$d_1 = 2.1078 \text{ \AA}$
 $d_2 = 2.1305 \text{ \AA}$
 $d_3 = 2.7762 \text{ \AA}$

$Pnma$
No polar



$d_1 = 1.8184 \text{ \AA}$
 $d_2 = 1.9657 \text{ \AA}$
 $d_3 = 2.0560 \text{ \AA}$

✓ Desaparición de la ferroelectricidad por encima de 10 GPa!!!



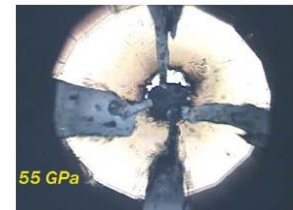
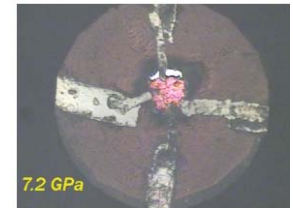
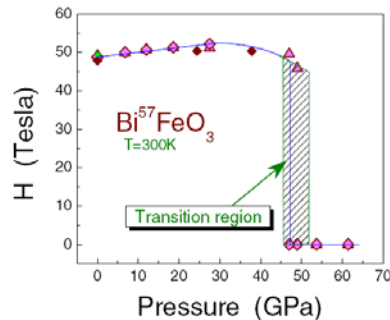
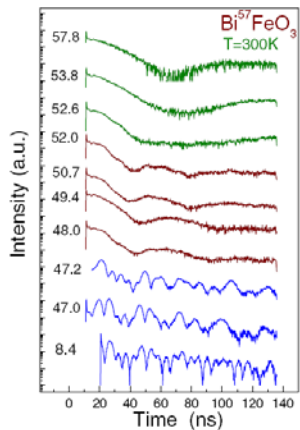
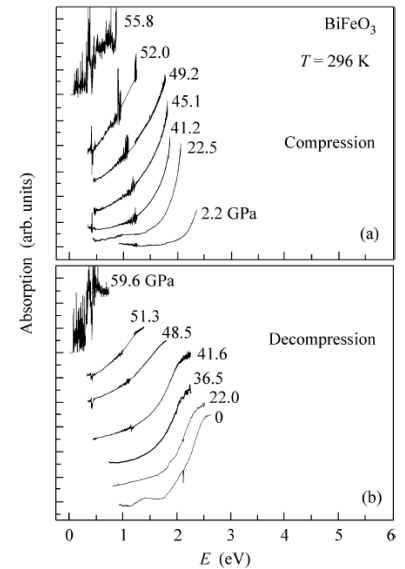
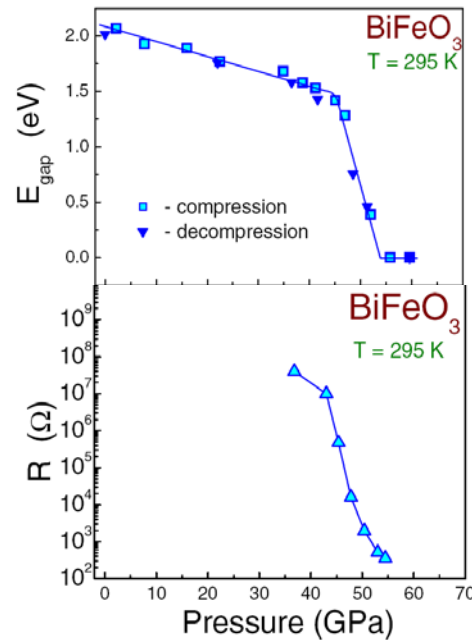
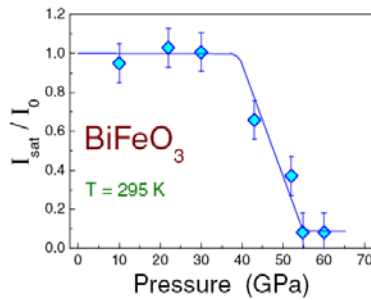
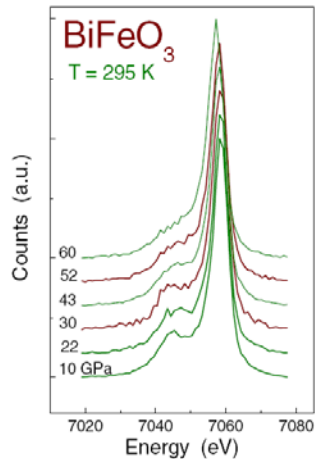
Effect of high pressure on multiferroic BiFeO_3

R. Haumont *et al.*, Phys. Rev. B 79, 184110 (2009)



Antecedentes

Estudios a alta presión en BiFeO_3



Another mechanism for the insulator-metal transition observed in Mott insulators

Gavriliuk *et al.*, Phys. Rev. B 77, 155112 (2008)



Metodología

Bandas de campo cristalino del Fe^{3+}

Transiciones ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_{1,2}$

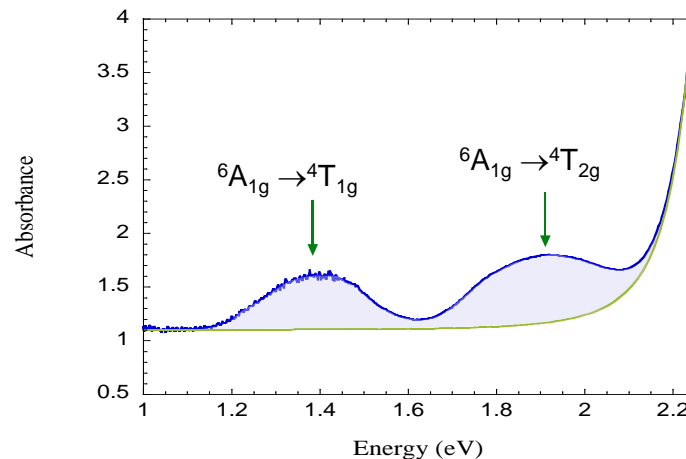
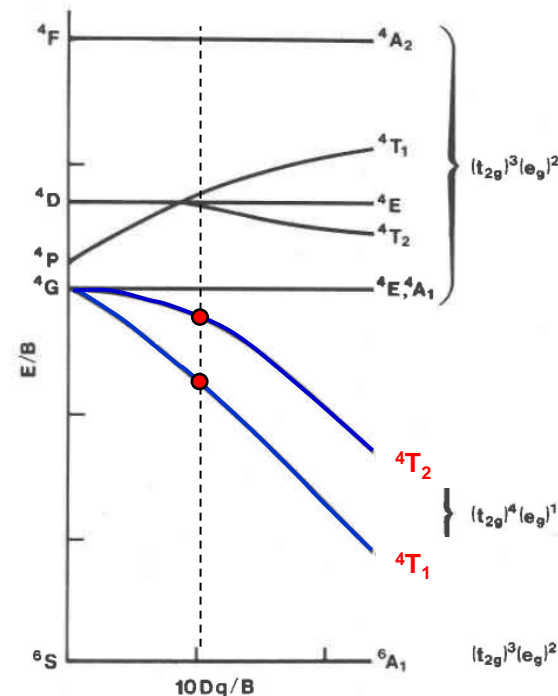
Intensidades:

- ✓ Prohibidas por espín y paridad en sistemas centrosimétricos:
 $f \approx 10^{-7}$ (Ej: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$).
- ✓ Prohibidas por espín en sistemas no centrosimétricos:
 $f \approx 10^{-5}$ (Ej: $\text{Fe: Al}_2\text{O}_3$).
- ✓ Activadas por intercambio: acoplamiento Fe – O – Fe
 $f \approx 10^{-5} - 10^{-4}$ (Ej: LaFeO_3).
- ✓ Activadas por intercambio en sistemas no centrosimétricos
 $f \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ (Ej: Fe_2O_3).

Posiciones:

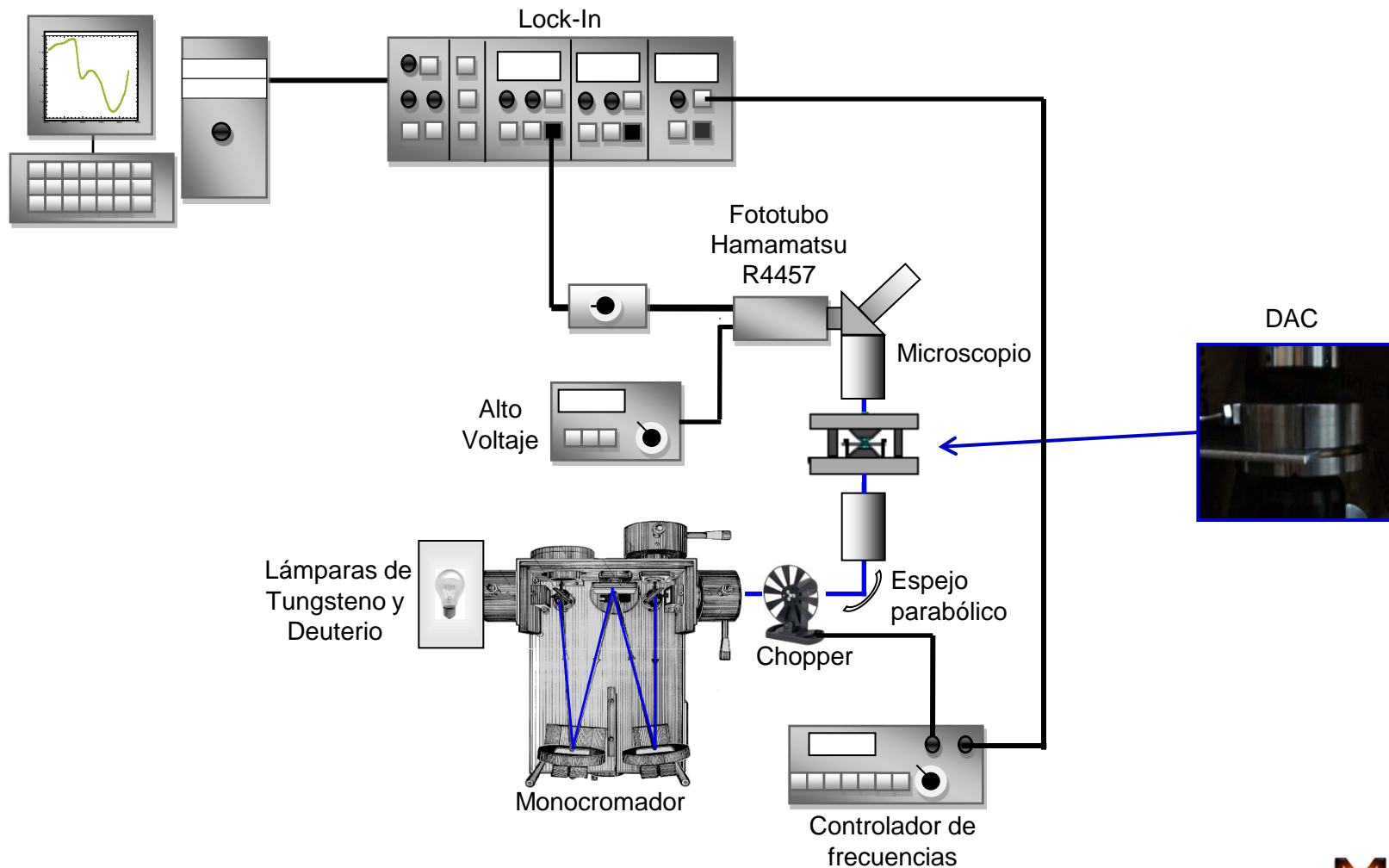
- ✓ Dependientes del campo cristalino $10D_q$:
Volumen del octaedro FeO_6 .

$$10D_q = k R^{-5}$$



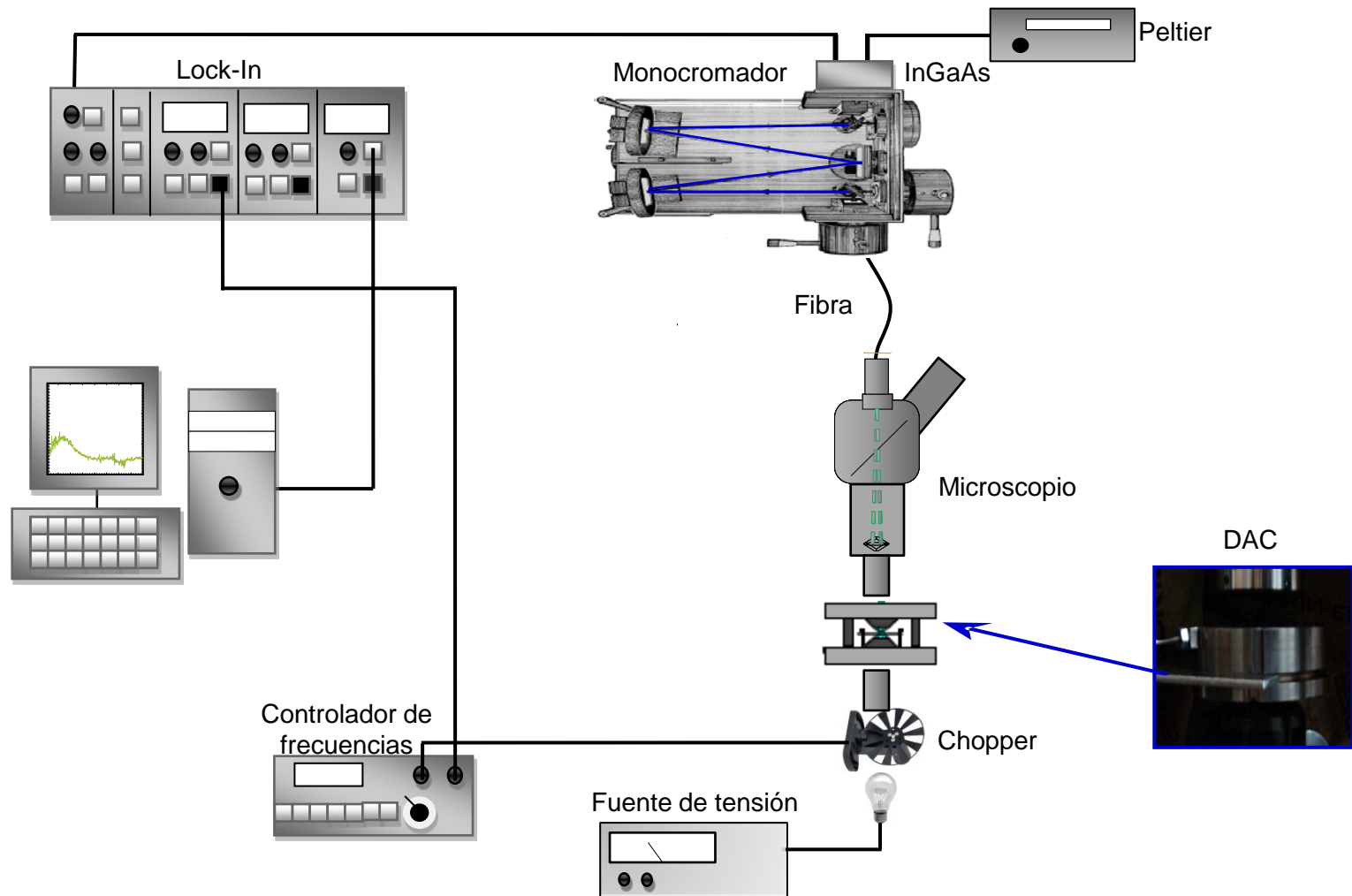
Técnica de absorción óptica

Montaje. Absorción óptica en la region UV – IR cercano.



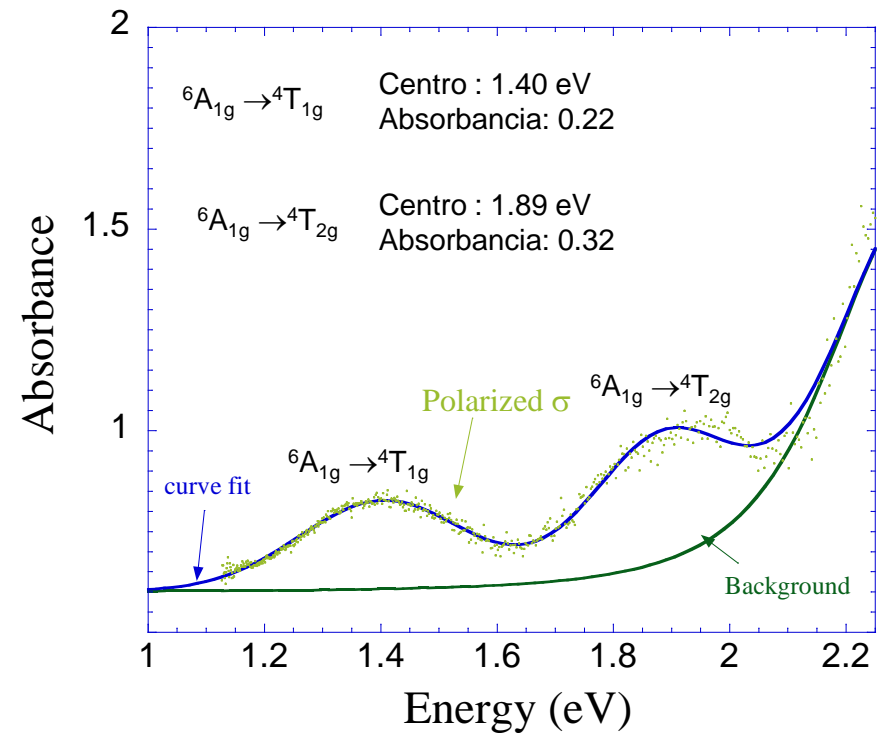
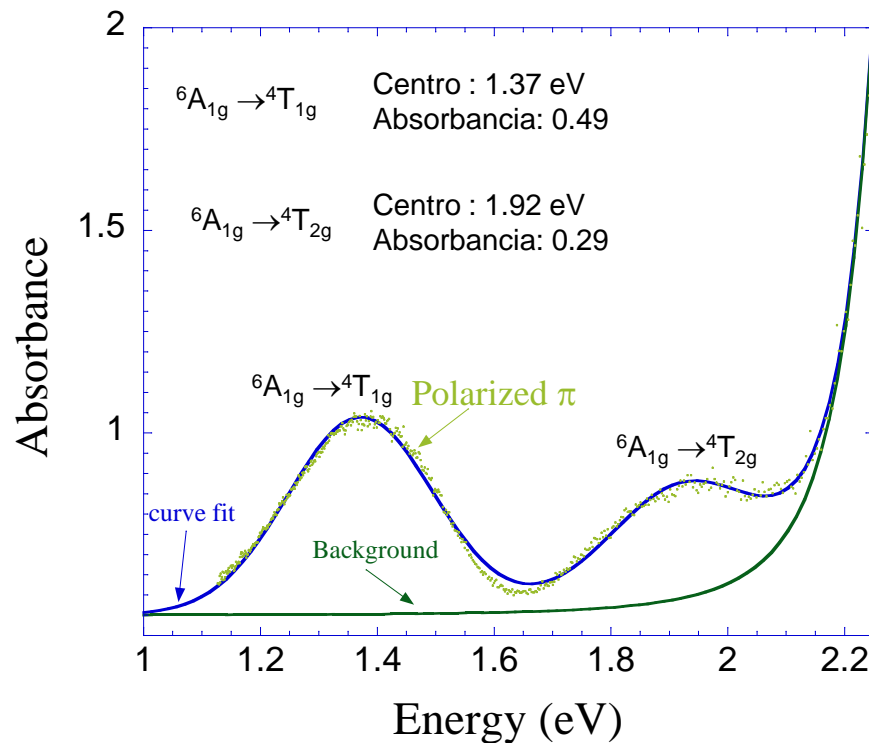
Técnica de absorción óptica

Montaje. Absorción óptica en el IR.



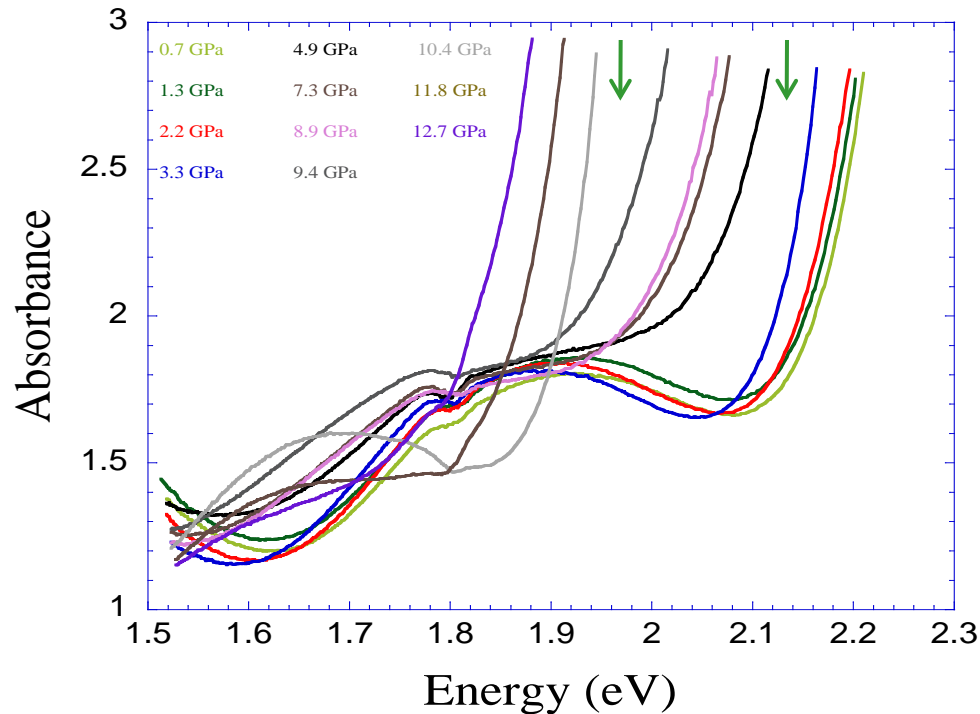
Resultados espectros de absorción polarizada

- Absorción óptica con la polarización paralela (π) y perpendicular (σ) a la dirección de extinción próxima al dipolo $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ en condiciones ambientes.



Resultados

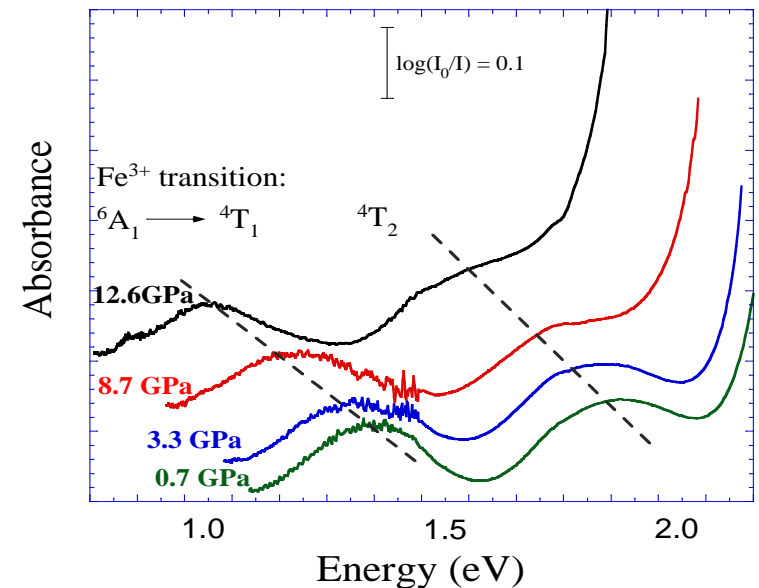
➤ Absorción óptica del BiFeO₃ en función de la presión a temperatura ambiente:



Cambios violentos son observados en la absorción:

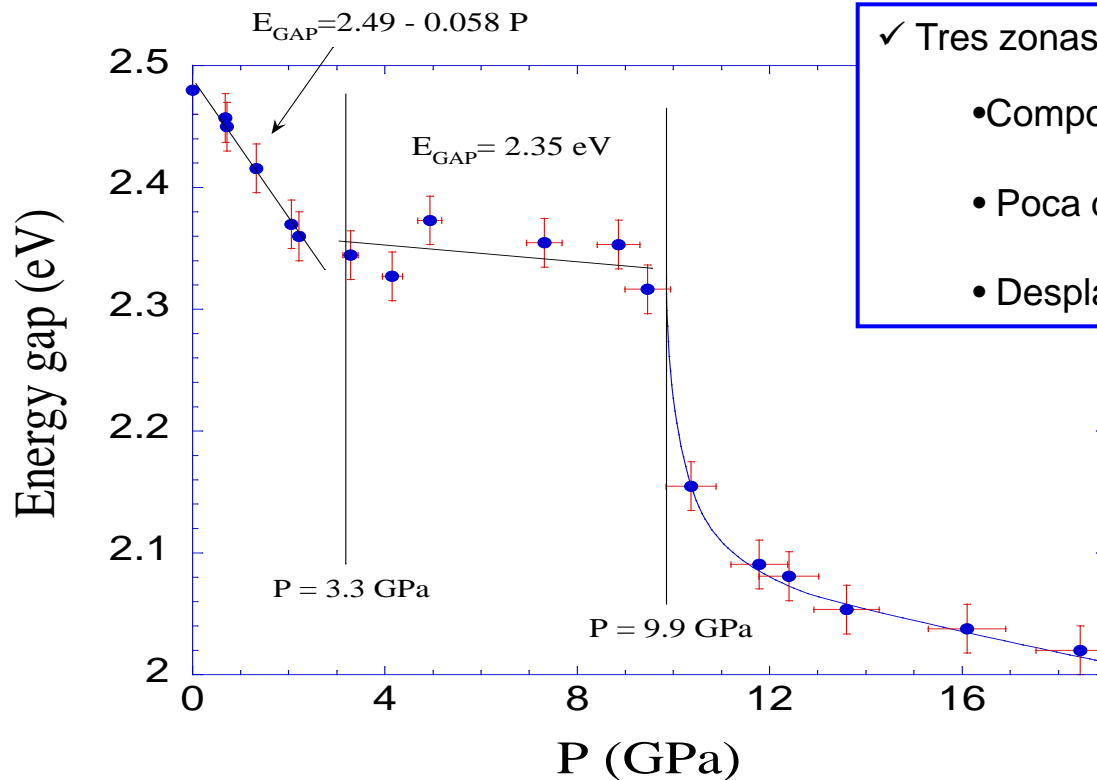
✓ En el paso desde 3.3 a 4.9 GPa (Romboédrica → Monoclínica).

✓ En el paso de 9.4 a 10.4 GPa (de Monoclínica → Ortorrómbica).



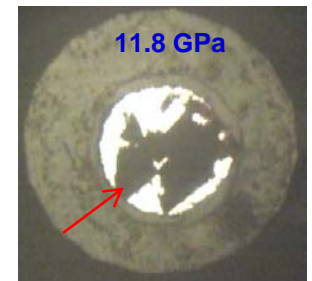
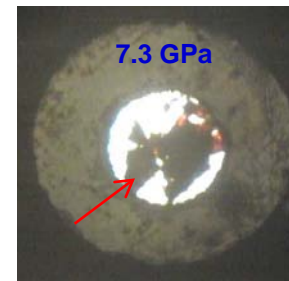
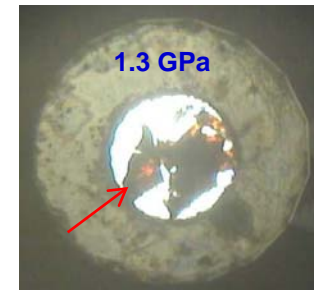
Resultados

➤ Variación de la energía del Gap con la presión a temperatura ambiente:



✓ Tres zonas con diferente Energía ($E_{\text{gap}}(P)$):

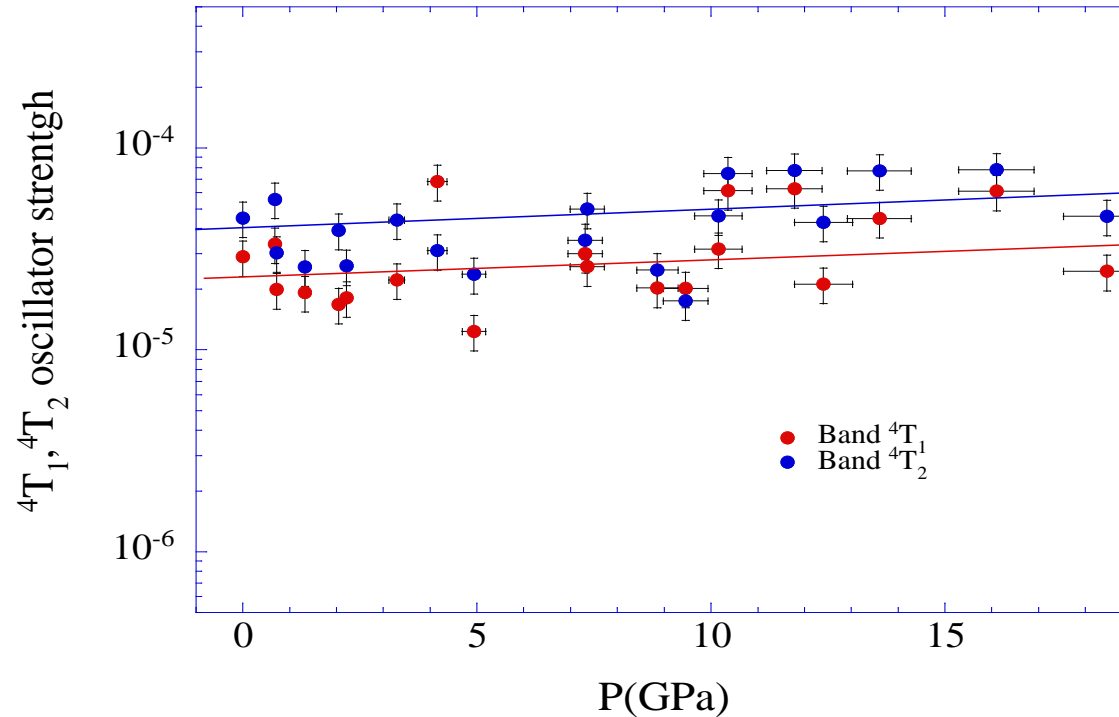
- Comportamiento lineal 0 - 3.3 GPa.
- Poca dependencia con la presión 3.3 y 9.9 GPa.
- Desplazamiento abrupto a partir de 10 GPa.



✓ La variación que se observa a mayores presiones puede ser debido al intenso piezocroismo que presenta el BiFeO_3 .

Resultados

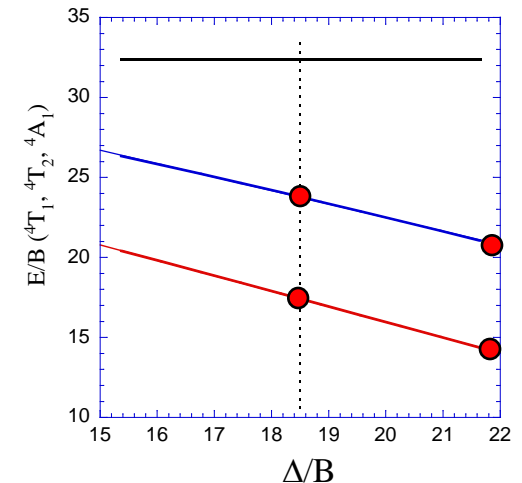
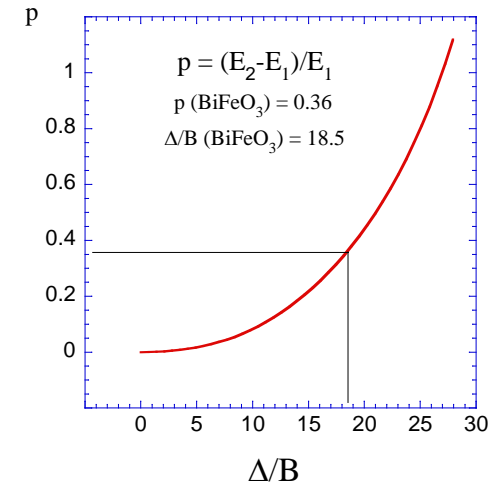
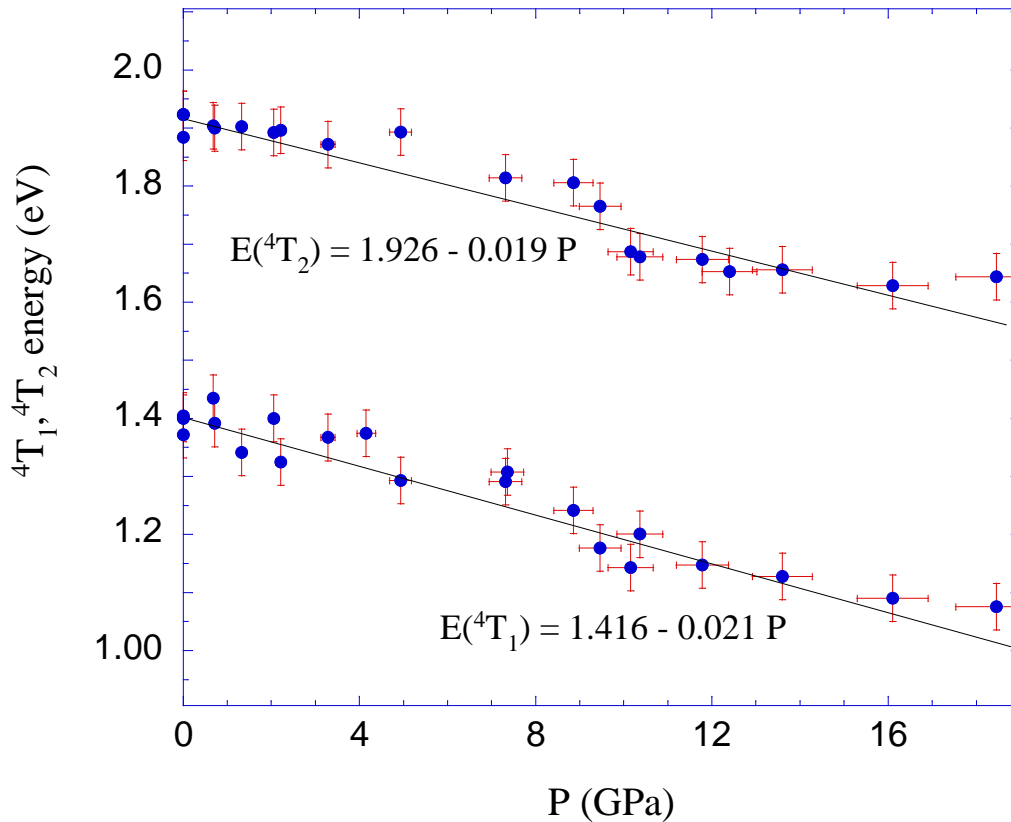
- Variación de la fuerza de oscilador de las bandas 4T_1 y 4T_2 del Fe^{3+} en el BiFeO_3 :



- ✓ El ligero aumento de la fuerza de oscilador con la presión revela un sitio **no centrosimétrico** del Fe^{3+} .
- ✓ **Dipolo eléctrico** permanente alrededor del Fe^{3+} ; persiste hasta 20 GPa.
- ✓ Un hipotético cambio en la estructura local [$\rightarrow \text{FeO}_6$ centrosimétrico] disminuiría la fuerza de oscilador de las transiciones en uno o dos órdenes de magnitud.

Resultados

- Variación de las energías de 4T_1 y 4T_2 del Fe^{3+} con la presión en el BiFeO_3 :



- Análisis de Tanabe-Sugano del desplazamiento del campo cristalino :

$\Delta = 1.50 \text{ eV}$ $B = 81 \text{ meV}$ Fe^{3+} a $P = 0 \text{ GPa}$ en BiFeO_3

$\Delta = 1.76 \text{ eV}$ $B = 80 \text{ meV}$ Fe^{3+} a $P = 20 \text{ GPa}$

$\partial\Delta/\partial P \equiv 13 \text{ meV/GPa}$

Conclusiones

- ✓ Tres zonas con diferente Energía ($E_{\text{gap}}(P)$):
 - Comportamiento lineal 0 - 3.3 GPa.
 - Poca dependencia con la presión 3.3 y 9.9 GPa.
 - Desplazamiento abrupto a partir de 10 GPa.
- ✓ Sitio **no centrosimétrico** del Fe^{3+} en el intervalo explorado en BiFeO_3 .
- ✓ **Dipolo eléctrico permanente** alrededor del Fe^{3+} persiste hasta 20 GPa.

High-pressure study of YVO_4 nanoboxes

O. Gomis¹, F.J. Manjón², S. Ray², S. F. León-Luis³, U.R. Rodríguez-Mendoza³, V. Lavín³, A. Segura⁴, D. Martínez-García⁴, Ch. Ferrer-Roca⁴

¹ Centro de Tecnologías Físicas, MALTA Consolider Team, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022 València (Spain)

² Instituto de Diseño para la Fabricación y Producción Automatizada, MALTA Consolider Team, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022 València (Spain)

³ MALTA Consolider Team and Departamento de Física Fundamental y Experimental, Electrónica y Sistemas, Universidad de La Laguna, E-38200 San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife (Spain)

⁴ Instituto de Ciencia de Materiales de la Universidad de Valencia, MALTA Consolider Team, Universitat de València, C/. Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, València (Spain)

- Introduction
- Experimental procedure
- Results
- Conclusions



- Outstanding optical properties (used in industrial solid state lasers for diode laser pumping).
- The improvement of luminescence properties in nanosized and pressure-treated materials has opened an enormous working field in phosphors.
- The study of rare-earth ions in the nano-environment of ABO_4 compounds is important for the development of phosphors with enhanced luminescence efficiency by combining the promising optical properties of rare-earth ions and nanoparticles.

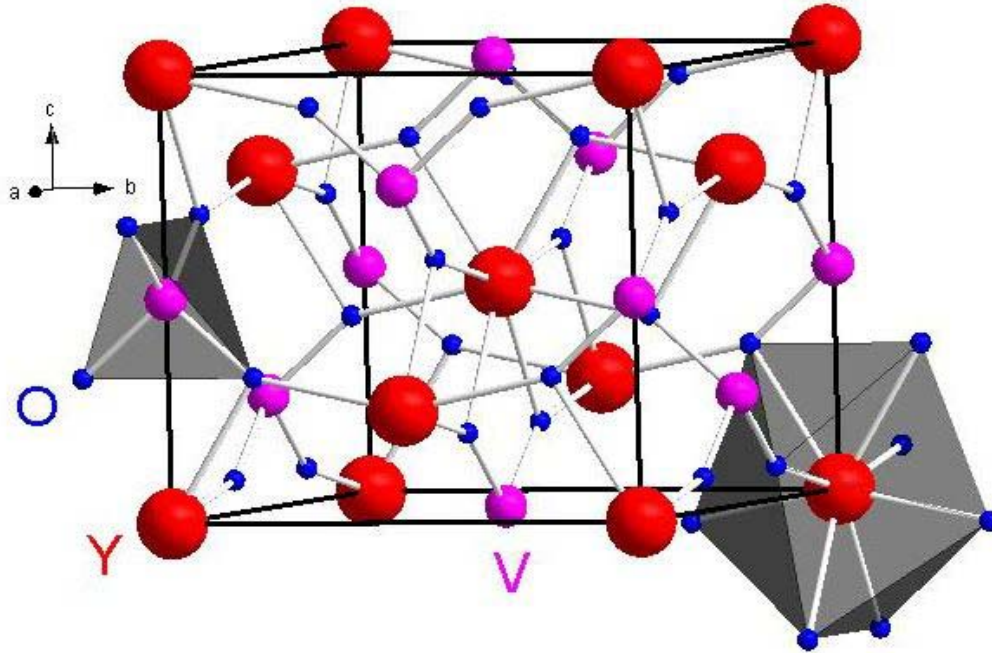
Bulk YVO_4

- Several studies under pressure (XRD, Raman, PL, etc).



- Lack of studies of nano YVO_4 under pressure.

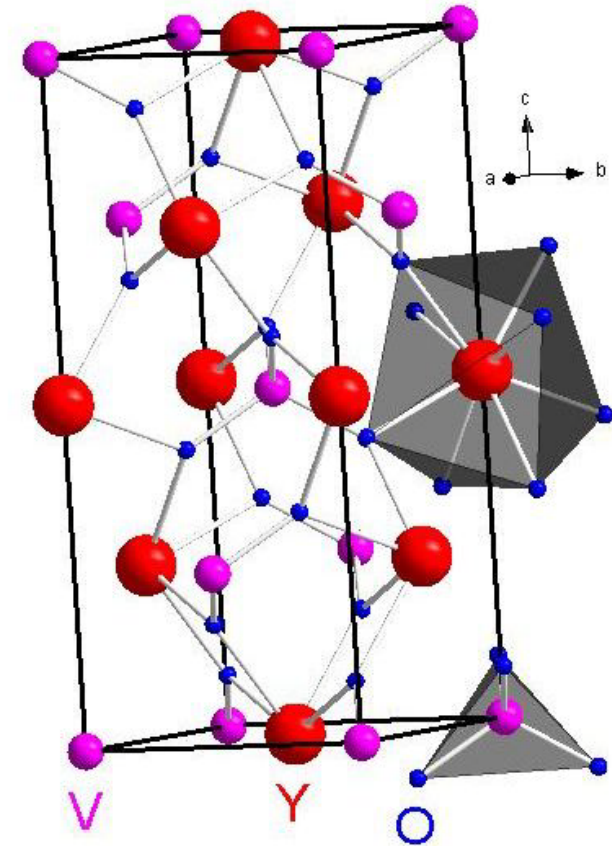
YVO₄ CRYSTAL STRUCTURES



Tetragonal zircon-type structure [8-4].

SG No. 141: $I 4_1/amd$, $Z = 4$.

VO₄ tetrahedra and YO₈ distorted dodecahedral.



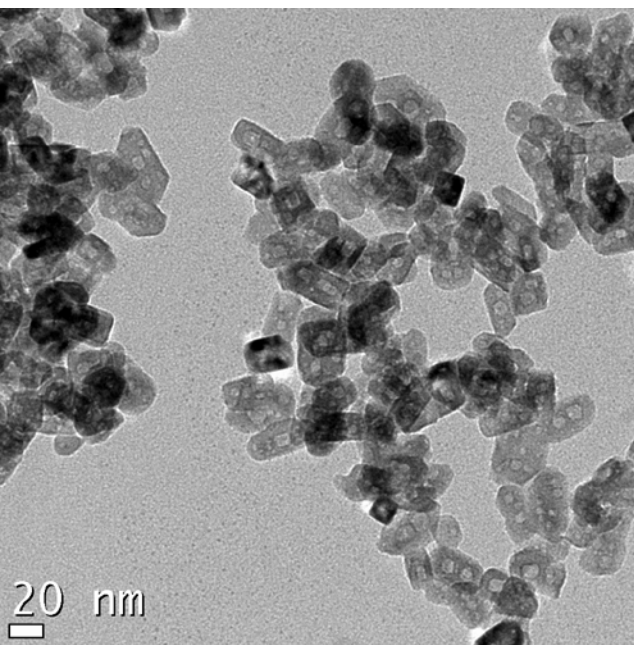
Tetragonal scheelite-type structure [8-4].

SG 88: $I 4_1/a$, $Z = 4$.

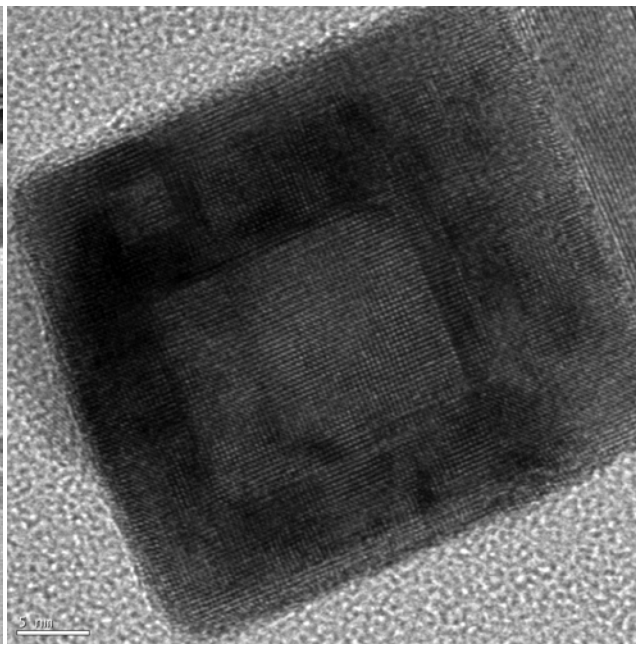
VO₄ tetrahedra and YO₈ distorted dodecahedral.

- $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{+3}$ (4% Eu^{+3}) nanocrystals are synthesized by a surfactant assisted synthesis procedure.
- Nanocrystals have been characterized by:
 - High resolution transmission electron microscopy (HRTEM).
 - Photoluminescence (PL) under pressure.
 - Raman spectroscopy under pressure.
 - Angular dispersive X-ray diffraction (ADXRD) at synchrotron under pressure.

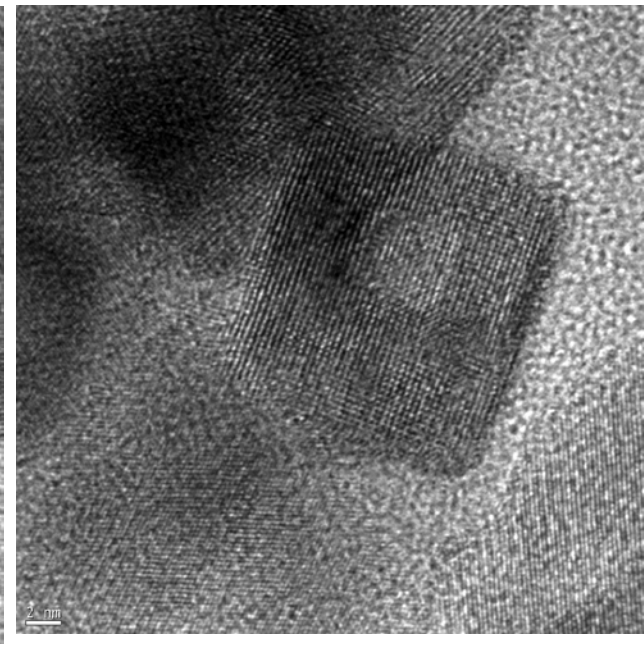
HRTEM shows that the crystals have a nanobox shape with an average lateral size of $\sim 25(5)$ nm.



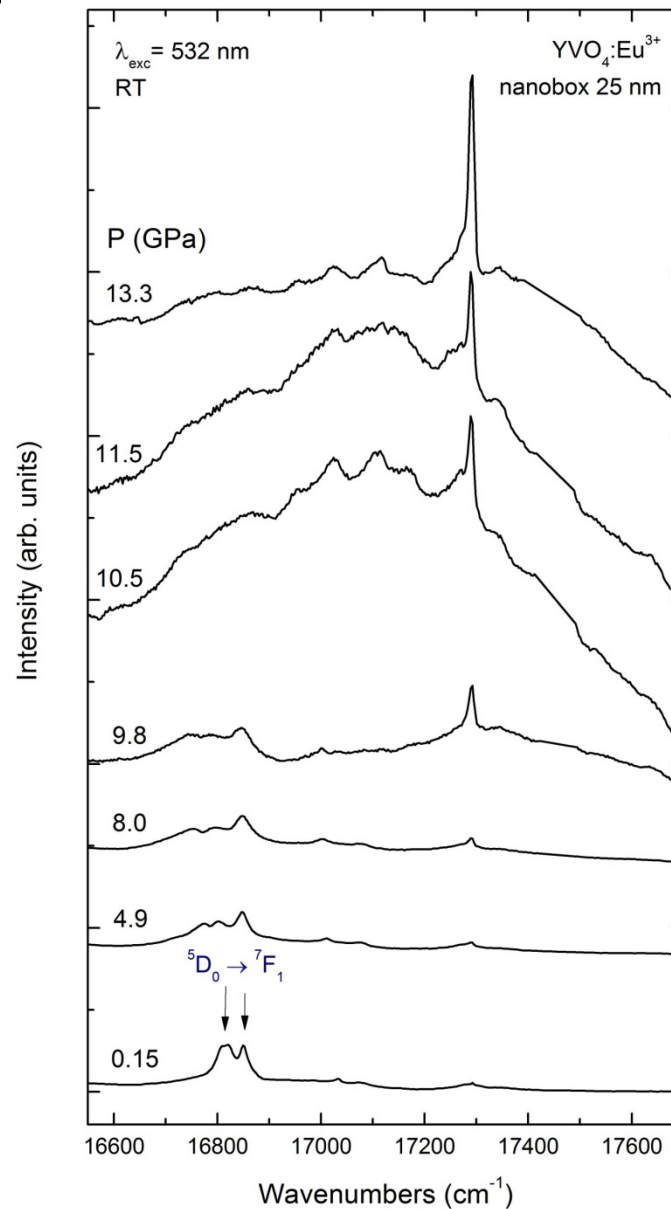
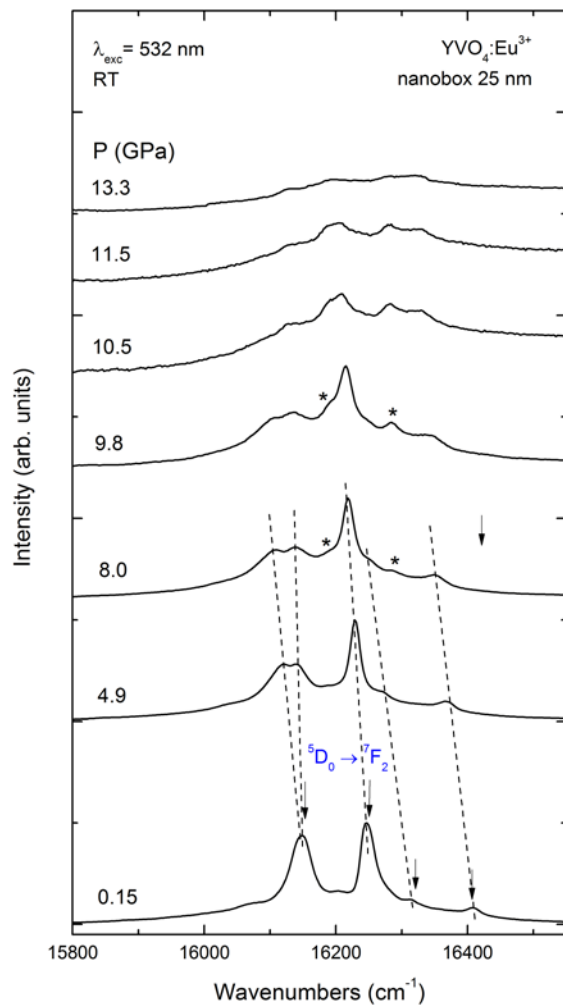
20 nm scale

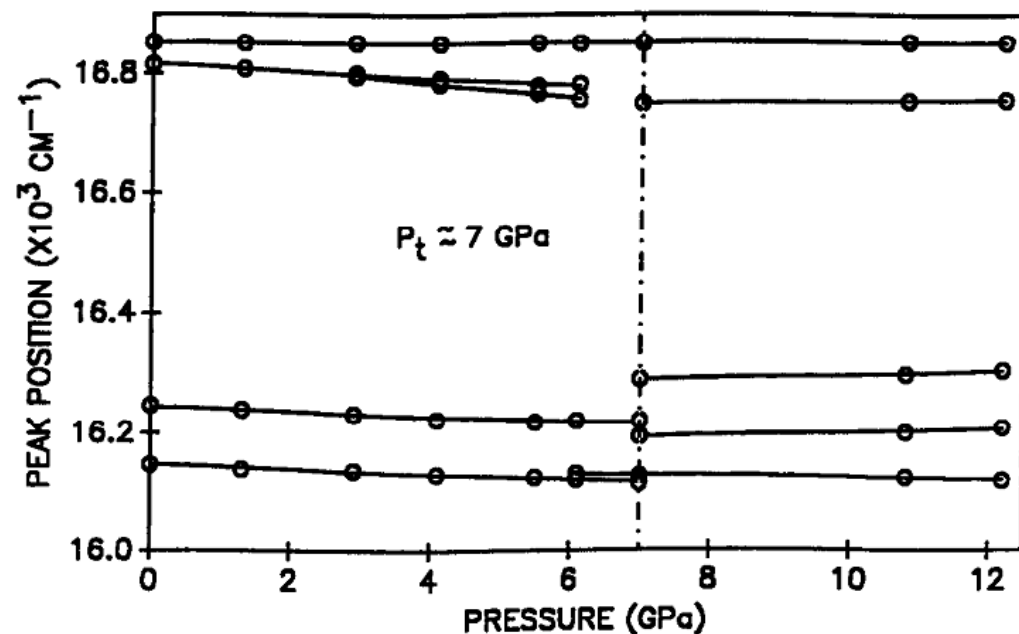
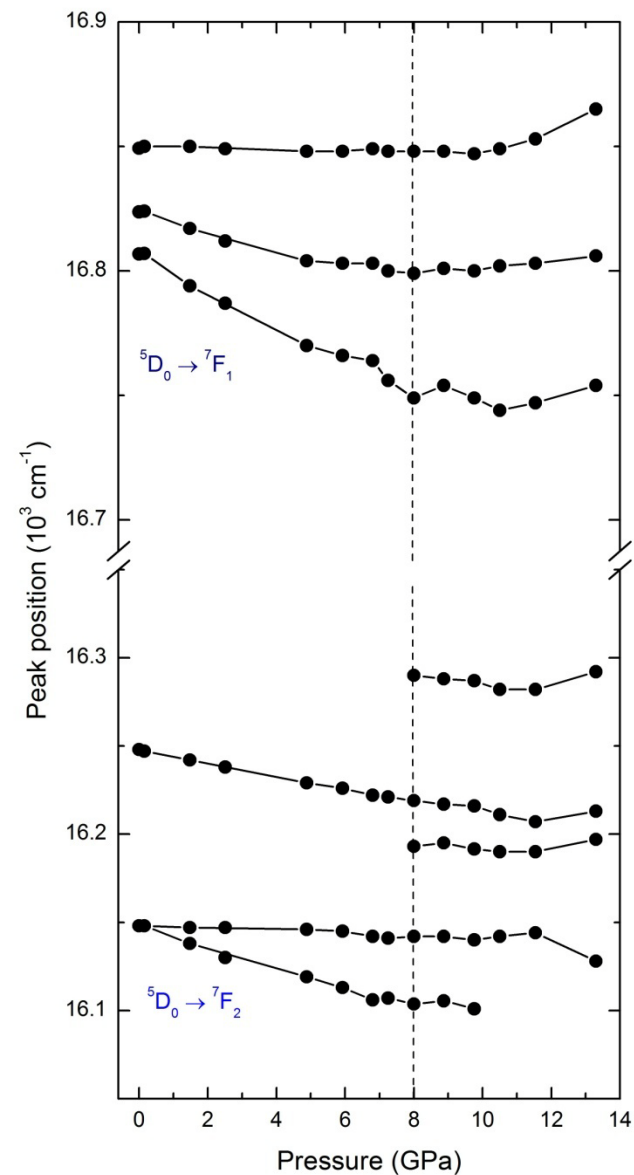


5 nm scale



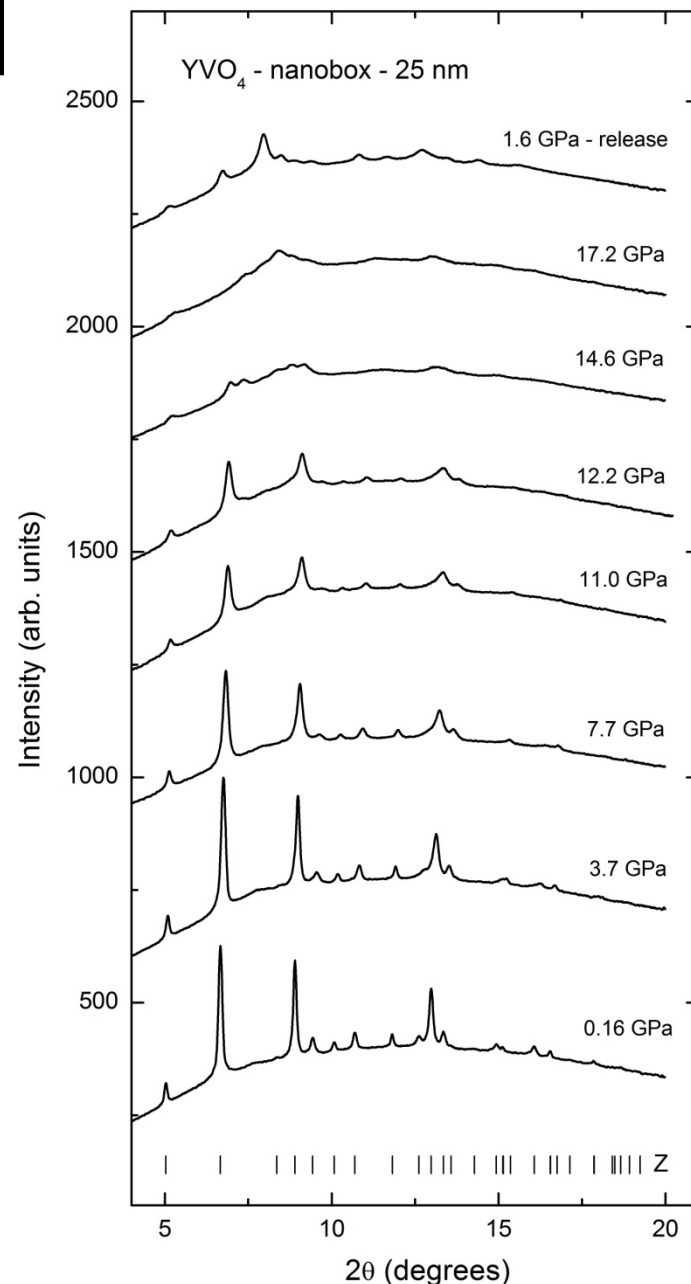
2 nm scale



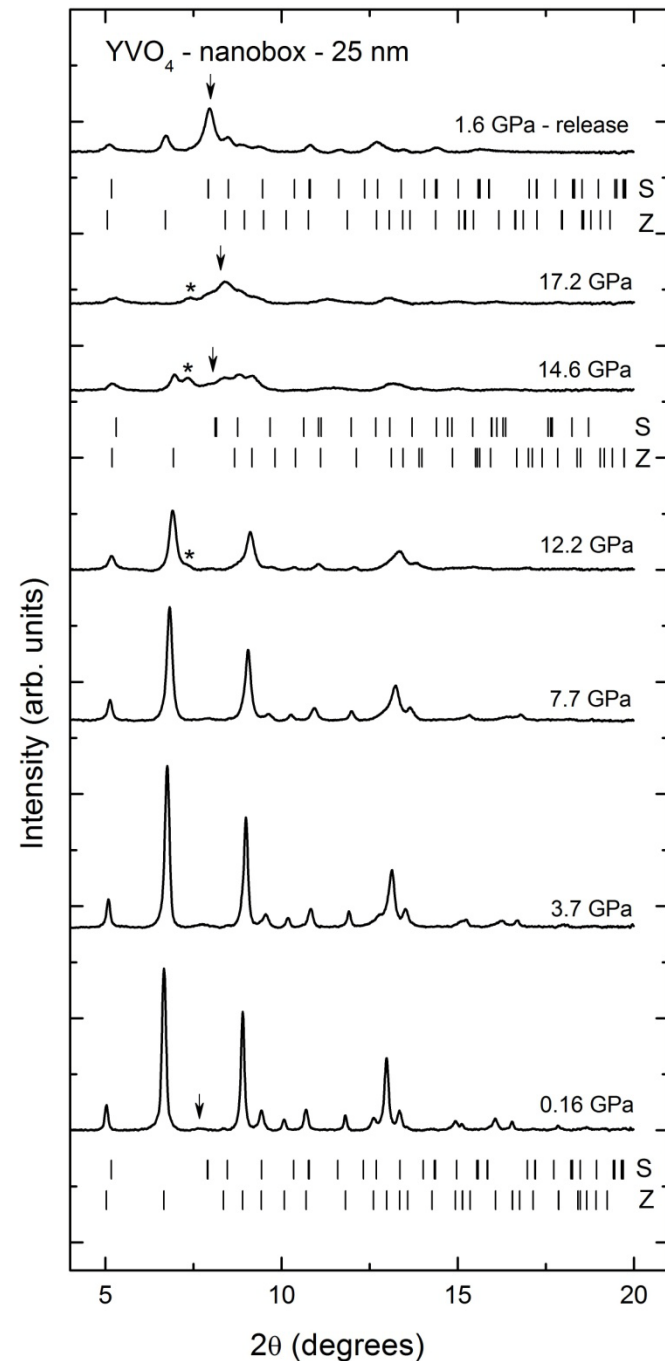


- PL in bulk. Chen *et al.* J. Phys. Chem. Solids **53**, 1253 (1992)

- Angle-dispersive x-ray diffraction (ADXRD) experiments were performed at beamline I15 of the Diamond Light Source.
- XRD experiments (16:3:1 methanol-ethanol-water, $\lambda=0.41328$ Å).

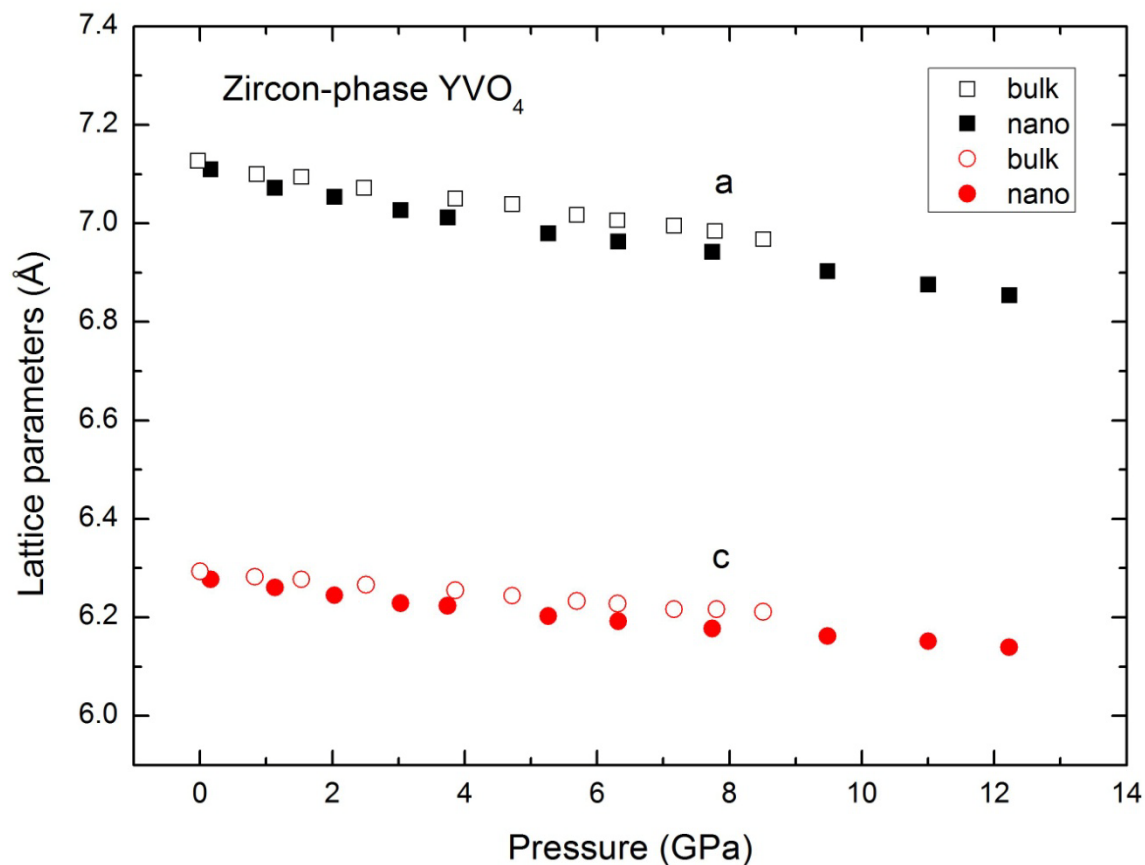


- Zircon phase up to 11 GPa.
- Zircon (distorted) at 12.2 GPa.
- Zircon (distorted)+scheelite phase from 14.6 to 17.2 GPa.
- Zircon+scheelite phase at 1.6 GPa upon releasing pressure.

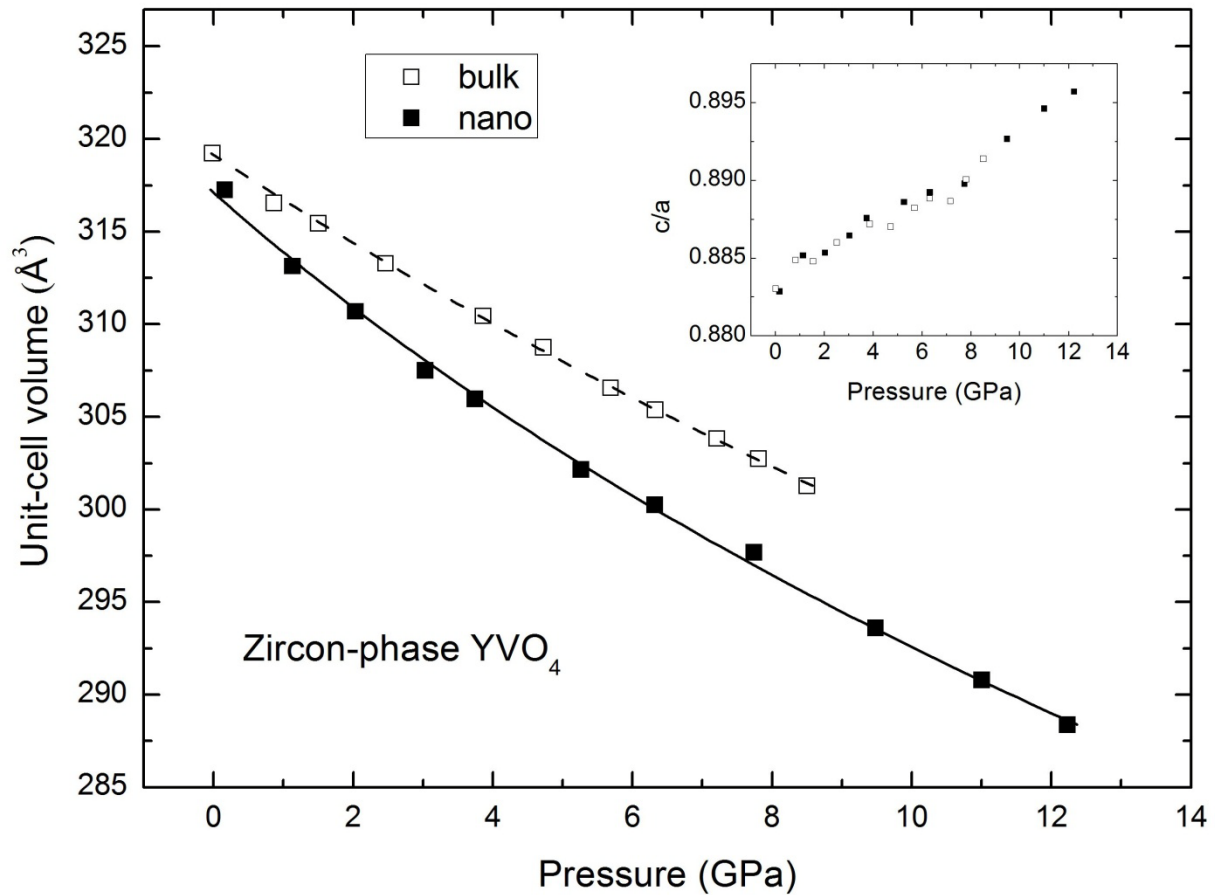


Axial compressibility (10^{-3} GPa^{-1})	Bulk	Nano
K_a	2.69	3.58
K_c	1.81	2.59

- Axial compressibility is anisotropic along *a* and *c* axes, being *a* axis more compressible than the *c* one.



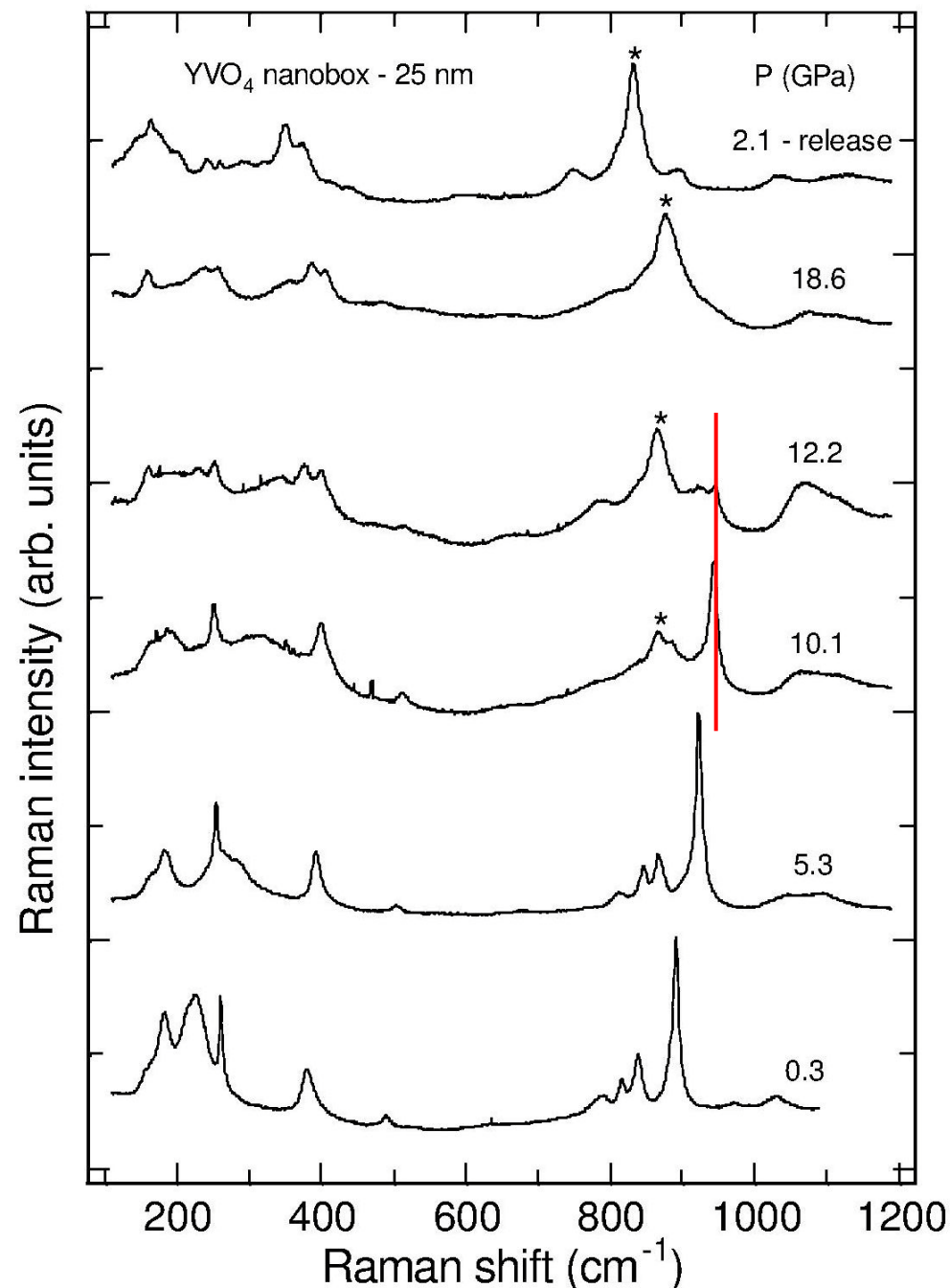
- Nano-phase more compressible than bulk-phase.
- In nano, phase transition from zircon to scheelite occurs above 12.2 GPa, in bulk at 8.5 GPa.



- From the Unit-cell volume vs. pressure figure, a fit with a 3^{er} order Birch-Murnaghan equation of state (EOS) has been performed.
- The V_0 , bulk modulus B_0 and B'_0 for zircon phase in nano phase are obtained:

	Nanobox	Nanobox	Bulk
V_0 (Å ³)	317.1(5)	316.6(3)	319.15(1)
B_0 (GPa)	95(7)	106(2)	130(3)
B'_0	7(1)	4.5 (fixed value)	4.4(10)

- Raman measurements up to 20 GPa.
- Zircon phase up to 10 GPa.
- Zircon + scheelite (10.1-12.2 GPa).
- Scheelite phase above 12.2 GPa.
- Scheelite phase in the downstroke.



YVO₄ phase transitions:

Zircon → (distorted zircon in nano) → scheelite

- Zircon to scheelite transition pressure (in GPa):

	PL	Raman	XRD
Bulk	7.0	7.5	8.5
nano	8.0	10-12	>12.2

- In nano, phase transition from zircon to scheelite is delayed.
- In nano, a possible intermediate monoclinic phase between zircon and scheelite could be present.
- Nano-phase is more compressible than bulk.

Thank you for your attention