



Título:

Modificación mediante alta presión de las propiedades plasmónicas y luminiscentes de nanopartículas de metales y óxidos desnudas y Recubiertas

RESUMEN DEL PROYECTO

El objetivo del proyecto es investigar el comportamiento de disoluciones de nanopartículas (NP) metálicas (Ag; Au) desnudas y recubiertas de óxidos fotoluminiscentes (PL) activados (Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂) sometidas a condiciones extremas de alta presión. La idea es explorar los cambios en las propiedades estructurales, plasmónicas y PL así como la estabilidad de las NPs, y las transformaciones que involucren nuevas fases estructurales a nivel de micro (estructura cristalina) y macroestructura (forma, tamaño y agregación) tanto en la NP metálica como en el recubrimiento PL. Un reto es el descubrimiento de nuevos fenómenos ópticos (plasmónico-luminiscentes) y la optimización de las eficiencias ópticas en las NPs transformadas a alta presión, y la recuperación de estas nuevas fases tras la descompresión en condiciones ambiente. La investigación contempla un nuevo método de transformación estructural de NPs en disolución en las vertientes macro- y micro-estructural a través de 1) el diagrama de fases P-T de los materiales que forman el núcleo y el recubrimiento de la NP (metales nobles y óxidos), y 2) mediante solidificación de la disolución a alta presión como vía de producir agregación parcial de NPs y su posterior sinterización, o para inducir deformaciones irreversibles de la NP aislada por tensiones axiales del medio solidificado. Estudios preliminares sobre plasmónica de nanorods de oro en disolución en condiciones hidrostáticas y no-hidrostáticas, por miembros del equipo, demuestran la alta sensibilidad de las NP y fenómenos plasmónicos novedosos en la transición líquido-sólido de la disolución, que avalan la viabilidad del proyecto.

Los métodos de síntesis y funcionalización de NPs desarrollados en nuestros laboratorios nos permiten disponer de disoluciones de NPs con variedad estructural del núcleo y recubrimiento, así como selección de surfactantes y disolventes adecuados para los objetivos del proyecto. Un hecho novedoso es la utilización de recubrimientos PL mediante activación de los óxidos con iones Ti³⁺, Cr³⁺ y Eu³⁺, Er³⁺, Yb³⁺. La disponibilidad de técnicas de alta presión y espectroscopia, y el desarrollo de la celda de gran volumen (UCELDA) serán clave para las medidas de propiedades estructurales, plasmónicas y PLs en función de la presión (0-50 GPa). Con la aplicación de altas presiones esperamos medir los cambios en las resonancias plasmónicas superficiales de NPs en disolución por efectos contrapuestos: aumento de la densidad electrónica del metal y del índice de refracción del medio circundante. Asimismo, la PL del recubrimiento acoplada a la resonancia plasmónica garantiza fenómenos ópticos singulares inexplorados hasta ahora. La modelización de estos comportamientos en función de los parámetros estructurales modificados por síntesis y presión es otro objetivo prioritario. Con la realización del proyecto esperamos formar nuevas estructuras de NPs plasmónico-luminiscentes a partir de cambios estructurales a alta presión, inexplorados por vías de síntesis convencionales.

El equipo posee un marcado carácter multidisciplinar para afrontar los cuatro retos planteados: 1) Síntesis y caracterización estructural de NPs; 2) Caracterización espectroscópica de NPs; 3) Comportamiento a alta presión: regímenes hidrostático y no hidrostático (incluida la producción masiva de NPs metaestables); y 4) Modelos teóricos y fenomenológicos: simulaciones.



Title:

High-pressure driven plasmonic and luminescence properties of naked and core-shell metal-oxide nanocomposites

PROJECT SUMMARY

The project aims at investigating metal (Ag and Au) and photoluminescence(PL)-activated-oxide (Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) nanoparticles (NP) as well as their core-shell nanocomposites (coated NP) subjected to high pressure conditions. The main idea is to explore pressure induced changes in both plasmonic and PL properties, and their structural stability and eventual transformations yielding novel macro- and micro-structures of the metal NP, oxide coating and/or both nanocomposite materials. The search for new optical phenomena and improved properties of NPs associated with structural transformations and the eventual recovery of metastable phases after decompression are main targets.

The investigation envisages a new method for structural transformation in NP solutions (isolated NP in a solvent) in both macrostructure (NP shape, size and alloying) and microstructure (structural phase transition) by exploiting 1) the p-T phase diagram of the core-shell materials, and 2) pressure-induced solidification of NP solution as a way to favour either NP aggregation and further alloying, or irreversible shear deformations of isolated NPs. Preliminary high-pressure studies on gold nanorod solutions by the scientific team show important and distinct pressure effects in the NP plasmonics depending on the hydrostaticity conditions, and thus support Project feasibility.

The capacity of our labs for NP synthesis and their functionalization with different types of surfactants, coatings and/or adsorbed molecules allows us to get NP solutions with control of core-shell shape and size, and composition. In this way, novel-metal NPs naked or coated with different oxide materials doped with PL ions (Ti^{3+} , Cr^{3+} y Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) will be synthesized for high-pressure studies. The development of large-volume high-pressure cells enables us to transform the NP solutions under extreme conditions, in some way emulating the formation of minerals attained in the Earth interior.

Pressure-induced transformations can yield deep changes of both macro- and micro-structure of the NP and its associated mechanical and optical properties improving NP capability for applications, even more if the oxide coating is PL activated. Furthermore, here we exploit the effects of the coupled surface plasmon resonance of metallic NPs and coating PL to enhance their properties. An increase of PL efficiency by the evanescent light electric field of the NP is likely. Besides, polymorphism is even subtler in metallic NP coated with oxides since the metastability of transformed phases increases with the specific surface. These nano-structured systems together with their enhanced application capability make the combination of size-and-shape, composition, and pressure-induced transformation, an extremely innovative and unexploited way to produce new plasmonic-PL NPs. Their eventual stabilization and recovery after decompression using large-volume cells broadens the scope for the synthesis of more efficient NPs for applications. We expect to unravel new nanocomposite phases with enhanced capabilities through high-pressure transformations, being yet unexplored thoroughly by conventional methods.

The multidisciplinary research team faces four working packages: 1) Synthesis and structural characterization of NPs; 2) Spectroscopic characterization of NPs; 3) High Pressure behaviour: hydrostatic and non-hydrostatic regimes; and 4) Theoretical and phenomenological models: simulations.