

DISS. ETH NO. 29331

# **Rare-earth activated luminescence in metal dioxide nanocrystals: the role of aliovalent doping on the structure-property relationship**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

*XAVIER HANS PHILIPPE GUICHARD*

*Dipl. Ing., CHIMIE PARISTECH – PSL*

born on *17.01.1995*

accepted on the recommendation of

*Prof. Dr. Markus Niederberger, examiner*

*Dr. Alessandro Lauria, co-examiner*

*Prof. Dr. Marco Giovanni Bettinelli, co-examiner*

*Prof. Dr. John Capobianco, co-examiner*

2023

# Abstract

Luminescent materials play a significant role in our contemporary societies. For that purpose, oxides nano-phosphors were developed as stable and efficient hosts for rare-earth luminescence activator dopants. With the advancement of nanotechnologies, new research into the photophysics of rare-earth doped nanomaterials has sparked interest in developing new deposition and processing methods, and in extending their potential use in bioimaging or innovative therapies. Doping metal oxides like  $\text{HfO}_2$  or  $\text{ZrO}_2$  with rare-earth ions induces luminescence activation and profound structural perturbations. However, the concentration of optically active dopants is critical in determining the luminescence obtained from these materials, and in parallel, the structural properties of the material might influence the luminescence. Thus, in such oxide-based nanoparticle systems, it is essential to differentiate between the structural modifications caused by the dopants from their influence on the optical properties. It is necessary to assess how structural modifications impact the luminescence of the emitting centres. Furthermore, suitable strategies for decoupling the structural features from dopant concentration are explored here. These investigations enable us to explain and take advantage of compositional modifications to optimise and design the luminescence of the nanoparticles, as well as to probe the structure and dopant distribution in the nanoparticles, thanks to optical measurements.



# Résumé

Les matériaux luminescents jouent un rôle essentiel dans notre société contemporaine. À cet égard, des nano-phosphores à base d'oxydes ont été développés comme hôtes stables et efficaces pour les dopants, terres rares, qui activent leur luminescence. Avec les progrès des nanotechnologies, les recherches récentes sur la photophysique des nanomatériaux dopés aux terres rares ont suscité l'intérêt pour le développement de nouvelles méthodes pour utiliser ces nanoparticules, les assembler et ainsi réaliser des structures plus complexes, de même que pour leur utilisation dans la bio-imagerie ou les thérapies innovantes. Le dopage d'oxydes métalliques tels que  $\text{HfO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  avec des ions de terres rares active la luminescence tout en entraînant des perturbations structurelles profondes du matériau en fonction de leur concentration. Cependant, le contrôle de cette concentration de dopants optiquement actifs détermine la luminescence obtenue à partir de ces matériaux, réciproquement les propriétés structurelles du matériau vont influencer la luminescence. Ainsi, lorsqu'on considère les nanoparticules à base d'oxyde, il est crucial de différencier les modifications structurelles causées par les dopants de leur influence sur les propriétés optiques. Pour ce faire, nous avons évalué l'impact des modifications structurelles sur la luminescence. Successivement, nous avons utilisés différentes stratégies pour dissocier les caractéristiques structurelles de la concentration de dopants optiquement actif. De ce fait, nous avons pu pouvoir étudier leur effet sur la luminescence sans altération structurelles. Ces recherches nous ont permis d'expliquer et de tirer profit des modifications de composition pour optimiser et contrôler la luminescence des nanoparticules. De même ces investigations nous ont permis d'analyser la structure des nanomatériaux ainsi que la distribution des dopants dans les nanoparticules à l'aide de mesures optiques.