

Abstract

Upconverting nanoparticles (UCNPs) have gained a considerable interest as nano-colloidal biolabels in biodetection and bioimaging. However, some high-throughput detection/imaging schemes require the use of labels exhibiting many distinguishable spectral fingerprints in order to study many bio-targets in a single sample. It is therefore reasonable to expand the available choice of colors. Unique spectral codes may be easily designed on the base of lanthanides mixtures and Tb^{3+} emission at 580nm. The up-conversion mechanism between Yb^{3+} - Tb^{3+} ions involves cooperative energy transfer (CET), which is typically 1-2 orders of magnitude less efficient in comparison to conventional energy transfer up-conversion (ETU) found in Yb^{3+} - Tm^{3+} / Er^{3+} / Ho^{3+} pairs. For terbium ions four distinct emission peaks can be assigned to the $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda = 488$ nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda = 544$ nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ($\lambda = 586$ nm) and $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ($\lambda = 622$ nm) transitions. Although the strongest 544 nm emission of Tb^{3+} ions spectrally overlap emission bands of other lanthanides such as Er^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , the narrowband 580 nm emission does not. Nevertheless, due to relatively low efficiency of cooperative energy transfer, which is especially evident in nanomaterials, the absence of intermediate energy level and the large energy mismatch between Yb^{3+} and Tb^{3+} , it is challenging to achieve efficient UC emission of terbium ions doped nanocrystals. For these reasons, methods to enhance its up-conversion emission are sought in order to meet the high sensitivity request indispensable for numerous bio-applications.

In order to optimize the Yb^{3+} - Tb^{3+} up-conversion efficiency, four approaches have been proposed and verified within the scope of dissertation. In the first approach, the concentration dependent up-conversion emission of terbium ions has been studied in cubic $NaYF_4$ colloidal nanocrystals doped with terbium activator and ytterbium sensitizer. Increasing concentration of Tb^{3+} ions led to increase of luminescence intensity, and the strongest green emission (~ 540 nm) from terbium ions was observed for the sample where terbium concentration reached 40%. Furthermore, co-doping of Yb-Tb materials with thulium ions enabled five-fold enhanced up-conversion emission intensity from 5D_4 terbium level. Based on the results obtained from up-conversion emission spectra, the measurements of decay times and dependence of luminescence intensity on excitation power, the up-conversion mechanisms have been proposed and discussed.

The next step of the studies was related to the synthesis and spectroscopic characterization of core/shell structure nanoparticles, which have proven to effectively diminish parasitic nanoparticle's surface issues, and indeed the most spectacular improvement in emission intensity was observed, when the surface of the NPs was passivated with the undoped shell. Core/shell structured nanoparticles were prepared by using two-step thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors. The NaYF₄: 40% Tb³⁺, 20% Yb³⁺ core was coated with shell in a multi-step and single-step manner. The impact of the thickness of two different types of shells on the luminescent properties was studied. The up-conversion spectra of the core/NaYF₄ and core/CaF₂ nanoparticles showed substantial luminescence enhancement during the growth of successive layers on the NaYF₄: 40% Tb³⁺, 20% Yb³⁺ core. The up-conversion emission intensity obtained from the core/shell nanoparticles increased up to 40 fold in comparison with the bare core nanoparticles. Having the core NPs coated with the shell, the distance between lanthanide ions and surface quenchers was increased. Thanks to it, the reduction of the nonradiative pathways and the energy quenching in the up-conversion energy transfer process occurs.

Yet another studies were related to sensitization of cooperative Yb³⁺-Tb³⁺ up-conversion through migration mediated EMU from Nd³⁺ ions under 808 nm. The [Nd³⁺→Yb³⁺] \rightarrow [Yb³⁺→Tb³⁺] EMU phenomenon was significantly enhanced by spatial displacement of the sensitizing Nd³⁺ ions from the activator Tb³⁺ ions by intentionally introducing intermediate, Yb³⁺ sensitized layer, which formed [Nd³⁺→Yb³⁺] \rightarrow [Yb³⁺] \rightarrow [Yb³⁺→Tb³⁺] system. Otherwise Tb³⁺ emission was considerably quenched by Nd³⁺ ions even though they were displaced between core and shell respectively. Carefully planned and detailed experiments let explain how the chemical architecture of the knowledgably designed active-core/active-shell luminescent nanoparticles may improve their spectral properties.

In the fourth approach to Yb³⁺-Tb³⁺ up-conversion enhancement, green up-conversion luminescence of Tb³⁺ ions was achieved through the sensitization of Yb³⁺ and Mn²⁺ dimer. Interestingly, the emission intensity of Tb³⁺ increases with the addition of Mn²⁺ ions, indicating that Mn²⁺ is a significant ingredient in efficient Tb³⁺ up-conversion. The optimal Mn²⁺ concentration was determined to be 10%, which enhanced Tb³⁺ up-conversion up to 30 fold as compared to the nanoparticles without Mn²⁺ ions.

In summary, all the four proposed and experimentally verified methods aiming at optimization of energy up-conversion process in the $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ colloidal nanocrystals, showed significant improvements in the efficiency of anti-Stokes emissions. The most promising approach out of the four, relayed on designing core/shell structures, which, from one hand side increased the efficiency of up-conversion but from the other hand side also enabled further augmenting the functionality of such luminescent materials.

Streszczenie

Nanokrystalalitaly wykazujące zjawisko konwersji energii w górę (ang. Up-converting Nanoparticles) posiadają właściwości interesujące z punktu widzenia zastosowań biologicznych, np. w bio-obrazowaniu oraz bio-detekcji. Jednakże możliwość równoczesnego znakowania wielu różnych molekuł i struktur biologicznych w tej samej próbce, wymaga opracowania znaczników luminescencyjnych wykazujących wielokolorową emisję. Istotne stało się zatem otrzymanie nowych związków, które będą charakteryzowały się niepowtarzalnymi, spektralnymi pasmami emisji (tak zwanymi ‘spektralnymi odciskami palca’). W tym celu zaproponowano wykorzystanie emisji anty-Stokesowskiej z pary jonów Tb^{3+} – Yb^{3+} . Konwersja energii wzbudzenia pomiędzy jonami Tb^{3+} i Yb^{3+} następuje na drodze kooperatywnego transferu energii (ang. Cooperative Energy Transfer CET), którego wydajność kwantowa jest około 1- 2 rzędy wielkości niższa w porównaniu z typowym mechanizmem transferu energii (ang. Energy Transfer Upconversion ETU), zachodzącym w parach Er^{3+}/Yb^{3+} lub Tm^{3+}/Yb^{3+} . Pomimo faktu, że pasma luminescencji jonów Tm^{3+} i Er^{3+} częściowo pokrywają się z emisją jonu Tb^{3+} , widoczne są również pasma emisji Tb^{3+} (emisja przy 580 i 620 nm), które są spektralnie odseparowane od emisji pozostałych jonów, a tym samym pozwalają na stworzenie łatwo odróżnialnych kodów spektralnych.

Jednakże, z powodu relatywnie niskiej wydajności kwantowej kooperatywnego transferu energii, a także dużego niedopasowania energetycznego pomiędzy poziomami wzbudzonymi trudno jest otrzymać wydajną emisję krystalitów domieszkowanych jonami Tb^{3+} – Yb^{3+} . Z tego względu, konieczna jest optymalizacja właściwości fizycznych krystalitów domieszkowanych jonami Yb^{3+} oraz Tb^{3+} . W celu zwiększenia wydajności konwersji energii wzbudzenia w górę pomiędzy jonami Tb^{3+} i Yb^{3+} , w rozprawie doktorskiej zostały zaproponowane i zweryfikowane cztery metody optymalizacji właściwości spektroskopowych.

Zbadany został wpływ koncentracji jonów Tb^{3+} oraz Yb^{3+} na właściwości fizykochemiczne krystalitów $NaYF_4: Tb^{3+}, Yb^{3+}$. Określony został optymalny skład nanokrystalitów pod kątem intensywności luminescencji anty-Stokesowskiej. Wykazano, że optymalna koncentracja jonów Tb^{3+} i Yb^{3+} wynosi odpowiednio 40 i 20%. Współdomieszkowanie krystalitów $NaYF_4: 10\% Tb^{3+}, 20\% Yb^{3+}, 0.1\%$ jonów Tm^{3+} pozwoliło 5-krotnie wzmocnić intensywność emisji z poziomu 5D_4 jonów Tb^{3+} . W oparciu o uzyskane wyniki z widm emisji oraz pomiarów czasu

zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych, zaproponowano i przedyskutowano mechanizm transferu energii, który zachodzi w jonach $Tb^{3+}-Yb^{3+}$ oraz $Tm^{3+}-Tb^{3+}-Yb^{3+}$.

Kolejnym etapem badań była synteza i spektroskopowa charakteryzacja nanokrystalitów o strukturze rdzeń/otoczka. Powierzchnia krystalitów $\alpha-NaYF_4$: 40% Tb^{3+} , 20 % Yb^{3+} pokryta została dwoma rodzajami materiału– $NaYF_4$ oraz CaF_2 . Pokrycie krystalitów otoczką odbywało się dwiema metodami. Pierwsza, polegała na jednoetapowym pokryciu rdzenia, natomiast druga, wiązała się z wieloetapowym nanoszeniem cienkich warstw otoczek. Nanokrystality zsyntezowane były poprzez dwuetapową reakcję rozkładu termicznego trifluoroocetanów lantanowców. W celu określenia wpływu grubości otoczki na efektywność pasywacji powierzchni krystalitów $\alpha-NaYF_4$: Tb^{3+} , Yb^{3+} zsyntezowane zostały krystality o różnej grubości otoczki. Widma emisji anty-Stokesowskiej wskazały znaczny wzrost intensywności emisji wraz ze wzrostem grubości otoczki. Intensywność emisji, uzyskana z nanokrystalitów ‘rdzeń/otoczka’, wzrosła 40-krotnie w porównaniu do intensywności emisji uzyskanej z niepokrytego rdzenia, co wynikało ze zmniejszenia ilości defektów powierzchniowych oraz ograniczenia negatywnego wpływu ligandów. Pokrycie rdzeni otoczką powoduje zwiększenie dystansu pomiędzy jonami lantanowców a powierzchniowymi wygaszaczami (np. grupami OH), dzięki czemu następuje redukcja procesów nieradiacyjnych i wygaszania energii

Kolejnym etapem badań było zweryfikowanie wpływu jonów Nd^{3+} , zastosowanych jako uczulaczy, (tj. absorberów energii wzbudzającej przy długości fali 808 nm), na możliwość poprawy intensywności emisji jonów Tb^{3+} . Zbadany został mechanizm transferu energii pomiędzy jonami $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, oraz określony został wpływ koncentracji jonów Nd^{3+} na przebieg tego procesu. Stwierdzono, że transfer energii $[Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}] \rightarrow [Yb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}]$ został znacząco wzmocniony przez przestrzenne odseparowanie jonów uczulacza (Nd^{3+}) od jonów aktywatora (Tb^{3+}), poprzez intencjonalne wprowadzenie warstwy pośredniej domieszkowanej jedynie jonami Yb^{3+} . Transfer energii odbywał się więc według schematu $NaYbF_4 [Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}] \rightarrow [Yb^{3+}] \rightarrow [Yb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}]$. Wykonane badania wyjaśniły również w jaki sposób architektura wewnętrzna zaprojektowanych nanokryształów typu ‘rdzeń/otoczka’ może poprawić ich właściwości luminescencyjne.

W celu uzyskania poprawy efektywności konwersji energii wzbudzenia w górę w jonach $Tb^{3+}-Yb^{3+}$ zaproponowane zostało również wykorzystanie jonów Mn^{2+} . Energia poziomu 4T_1 jonów Mn^{2+} jest rezonansowa z poziomem 5D_4 jonów Tb^{3+} . Poprzez jednoczesne

domieszkowanie matrycy jonami iterbu i manganu, tworzą się dimery $\text{Yb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$, które po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 980 nm, transferują swoją energię z poziomu $|^2\text{F}_{7/2}, ^4\text{T}_1\rangle$ do poziomu $^5\text{D}_4$ jonów Tb^{3+} , z którego kolejno następuje emisja. Na podstawie widm emisji można wywnioskować, iż jony Mn^{2+} w znaczący sposób wzmacniają intensywność emisji jonów Tb^{3+} . Najbardziej intensywną emisję anty-Stokesowską otrzymano z krystalitów, w których stężenie jonów Mn^{2+} wynosiło 10%. Intensywność emisji wzrosła około 30-krotnie, w porównaniu z krystalitami bez domieszki Mn^{2+} , co było wynikiem zmian zachodzących w mechanizmie konwersji energii wzbudzenia, spowodowanych przez obecność jonów Mn^{2+} .

Podsumowując, wszystkie z zaproponowanych metod optymalizacji procesu konwersji energii w górę w nanokrystalitach NaYF_4 aktywowanych jonami Tb^{3+} oraz Yb^{3+} , w znaczący sposób poprawiły wydajność emisji anty-Stokesowskiej. Najbardziej obiecującą metodą wydaje się być jednak projektowanie i synteza struktur typu rdzeń/otoczka. Pozwala to nie tylko zwiększyć efektywność konwersji energii wzbudzenia w górę, ale również umożliwia zwiększenie funkcjonalności takich materiałów.