

Abstract

Inorganic nano-sized materials doped with lanthanide ions have attracted great interest due to their optical properties and suitability for applications in various fields, such as optoelectronics, biology or medicine. The fluoride hosts (e.g. NaYF₄, LaF₃) are most often used for lanthanide-codoping due to their low phonon energy and thus possibility to obtain most efficient up-conversion luminescence among different dielectric hosts. Despite using favorable host matrices, low up-conversion quantum efficiency remains not fully resolved issue and is especially problematic in colloidal nanoparticles. Therefore, studies focused on controlling spectroscopic properties of these nanomaterials are very important.

The aim of the study was to modulate and enhance up-conversion luminescence of cubic α -NaYF₄ nanocrystals doped with Yb³⁺ and Tm³⁺ ions. In the first step, finding proper amount of sensitizer and activator ions was addressed, which enabled proper balancing the increased dopants concentration and quenching via energy migration to defects or cross-relaxation between activators. Because Tm³⁺ ions are very prone to parasitic concentration quenching, low amounts of Tm³⁺ sensitizer ions were beneficial. On the other hand, such approach limited emission cross section for such materials.

Various approaches toward up-conversion luminescence enhancement have been considered, such as doping with non-luminescent (passive) ions, surface passivation, doping with active (d- and f- electron) ions or internal architecture development using (active)core-(active/passive)multishell nanostructures. To investigate the impact of passive ions co-doping on the luminescent properties of the Yb³⁺ and Tm³⁺ doped nanophosphors, Li⁺, Ca²⁺ and K⁺ ions were introduced into the matrix in wide concentration range, and such modified phosphors were versatilely studied. The influence of the co-dopant content on the size, morphology and UC luminescence properties (i.e. UC luminescence intensity and kinetics, up-conversion order) were investigated and elucidation of the observed changes was proposed.

Unlike some literature reports, the passive dopants studied here did not enhance thulium ions' UC luminescence in α -NaYF₄ significantly. Moreover, dissimilar behavior upon doping was observed in case of low (0.1%) and high (2%) Tm³⁺ doped samples. Additional passive co-doping was usually beneficial only for 2% Tm³⁺ doped samples resulting in slight UC

luminescence enhancement. In case of 0.1% Tm^{3+} doped samples, doping with Li^+ and K^+ ions resulted in UC luminescence intensity decrease. Doping with Ca^{2+} ions resulted in the UC luminescence enhancement in both 2% as well as 0.1% Tm^{3+} doped samples. Additionally, the UC luminescence optimization in nano-colloidal CaF_2 doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} was studied. First of all uniformity in shape and enhanced luminescence intensity were obtained by using one-pot multistep synthesis in pure oleic acid. Further optimization included studies of luminescent properties of differently Yb^{3+} (10, 20 and 40%) and Tm^{3+} (0.05, 0.1, 0.5 and 1%) co-doped CaF_2 nanocrystals. Again, the most intensive visible luminescence upon excitation with 975 nm diode was observed in the sample doped with the lowest studied amounts of dopants (10% Yb^{3+} and 0.05% Tm^{3+}). The near infrared emission was the most intensive in case of sample doped with 20% ytterbium and 0.5% thulium ions, which can potentially be used in NIR-NIR (near infrared to near infrared) imaging. Further increase of dopants concentration above these optimal values resulted in luminescence quenching.

The obtained results indicated that the most efficient method to enhance up-conversion luminescence are optimization of lanthanide dopants concentration and surface passivation. Unfortunately, in case of cubic $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+} \text{Tm}^{3+}$ nanocrystals, co-doping with Li^+ , K^+ or Ca^{2+} did not enhance luminescence intensity significantly, which is opposite to hexagonal crystalline structure. The obtained results indicate that new different approaches to enhance efficiency of up-conversion luminescence should be studied. One of the promising attitude, confirmed by more and more literature reports, is the design of materials' internal structure through synthesizing differently composed core-multishell nanocrystals.

Streszczenie

Nanowymiarowe nieorganiczne materiały domieszkowane jonami lantanowców spotykają się z nieustannym i wciąż rosnącym zainteresowaniem. Na szczególną uwagę zasługuje możliwość ich wykorzystania w wielu dziedzinach nauki i techniki, takich jak optoelektronika, medycyna czy też biologia. Jednymi z najintensywniej rozwijanych badań są

prace badawcze nad nanostrukturami o kontrolowanych właściwościach luminescencyjnych. Dlatego to właśnie matryce fluorkowe są często domieszkowane jonami lantanowców ze względu na ich niskie energie fononowe sieci krystalicznej, które z kolei pozwalają na uzyskanie wydajnej luminescencji z konwersją energii w górę. Jednakże, pomimo wykorzystania niskofononowych matryc wciąż nierozwiązanym problemem pozostaje niska absolutna wydajność kwantowa luminescencji, obserwowana szczególnie w przypadku koloidalnych zawiesin nanokrystalitów.

Głównym założeniem badań prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy było modulowanie i wzmocnienie luminescencji z konwersją energii w górę, którą uzyskano w nanokrystalitach o dobrze znanej, regularnej strukturze NaYF_4 domieszkowanej jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} . Jednym z pierwszych kroków, w kierunku otrzymania wydajnego materiału luminescencyjnego, były badania nad wpływem stężenia jonów domieszkujących na właściwości luminescencyjne syntezowanych materiałów. Optymalizacja stężenia jonów aktywnych spektroskopowo była kluczowa dla uzyskania wydajnego materiału, gdyż pozwoliła na maksymalizację efektywności transferu energii i jednoczesną minimalizację wygaszania stężeniowego. W celu uniknięcia wygaszania energii poprzez mechanizmy relaksacji krzyżowej, zastosowano niskie stężenia domieszek jonów tulu. Największa intensywność luminescencji była obserwowana w próbce nanokrystalitów NaYF_4 domieszkowanych 20% jonów Yb^{3+} i 0.1% jonów Tm^{3+} .

Pośród wielu metod wzmacniania luminescencji z konwersją energii w górę, jedną z najczęściej stosowanych obok pasywacji powierzchni, domieszkowania jonami aktywnymi czy też projektowania wewnętrznej struktury nanokrystalitów, jest domieszkowanie matrycy jonami pasywnymi, tzn. jonami niewykazującymi luminescencji pod wpływem stosowanego wzbudzenia. Jony pasywne pozwalają bowiem na modyfikację morfologii, wielkości, struktury krystalicznej nanokrystalitów, a także na modyfikację otoczenia jonów aktywnych wpływając tym samym na właściwości luminescencyjne tak domieszkowanych materiałów.

W celu zbadania wpływu jonów pasywnych na luminescencję z konwersją energii w górę w nanokrystalitach $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$, zsyntezowano i poddano analizie materiały domieszkowane jonami Li^+ , Ca^{2+} i K^+ . Zbadano oraz zaproponowano wyjaśnienie wpływu domieszek na rozmiar, morfologię oraz właściwości luminescencyjne badanych materiałów. W odróżnieniu od raportowanych w literaturze wyników uzyskanych dla fazy heksagonalnej, badany wpływ domieszek pasywnych nie spowodował istotnego wzmocnienia luminescencji jonów tulu w przypadku krystalitów $\alpha\text{-NaYF}_4$. Ponadto, zaobserwowano różny wpływ

współdomieszkowania jonami pasywnymi na luminescencję próbek domieszkowanych niskim (0.1%) i wysokim (2%) stężeniem jonów Tm^{3+} .

Dodatkowe badania dotyczyły optymalizacji luminescencji z konwersją energii w górę w nanokrystalitach CaF_2 domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} . Optymalizacja parametrów syntezy pozwoliła na wzmocnienie luminescencji w badanym materiale poprzez zmiany rozpuszczalników oraz modyfikację metody syntezy. Regularne w kształcie i wydajne luminescencyjne nanokrystality zostały otrzymane dzięki kilkuetapowej syntezie w czystym kwasie oleinowym. Dalsza optymalizacja polegała na zbadaniu właściwości luminescencyjnych nanokrystalitów CaF_2 domieszkowanych różną ilością jonów uczulacza Yb^{3+} (10, 20 and 40%) oraz aktywatora Tm^{3+} (0.05, 0.1, 0.5 i 1%). Pod wpływem wzbudzenia 975 nm, najintensywniejsza luminescencja w zakresie widzialnym była obserwowana w przypadku próbki domieszkowanej 10% iterbu i 0.05% tulu. Emisja w bliskiej podczerwieni z kolei była najintensywniejsza w próbce domieszkowanej 20% Yb^{3+} oraz 0.5% Tm^{3+} . Wzrost stężenia domieszek ponad 20% w przypadku iterbu i ponad 0.5% w przypadku jonów tulu powodował wygaszanie i spadek intensywności luminescencji.

Uzyskane wyniki wskazują na to, że najefektywniejszymi metodami wzmocnienia luminescencji z konwersją energii w górę są: optymalizacja stężenia domieszkujących jonów lantanowców oraz pasywacja powierzchni eliminująca wygaszanie powierzchniowe. Domieszkowanie jonami Li^+ , K^+ czy też Ca^{2+} w przypadku nanokrystalitów $NaYF_4:Yb^{3+}Tm^{3+}$ o strukturze regularnej, nie spowodowało znaczącego wzrostu intensywności luminescencji. Wyniki te były odmienne od publikowanych w literaturze rezultatów dotyczących domieszkowania materiałów o strukturze heksagonalnej. Otrzymane wyniki wskazują na konieczność dalszego poszukiwania innych metod zwiększania wydajności luminescencji z konwersją energii w górę. Obiecującą metodą, potwierdzoną przez wciąż rosnącą ilość publikacji na ten temat, jest projektowanie odpowiedniej wewnętrznej architektury nanokrystalitów poprzez syntezę krystalitów pokrytych wieloma otoczkami o różnym składzie jonowym.