

## STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Aleksandry PILCH-WRÓBEL

pt. „Wpływ składu i architektury chemicznej na właściwości luminescencyjne koloidalnych nanokryształów NaYF<sub>4</sub> domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców”

Wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im.

Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu pod kierunkiem

Pana prof. dr hab. Artura BEDNARKIEWICZA

Nanorozmiarowe nieorganiczne kryształy aktywowane jonami lantanowców cieszą się ogromnym zainteresowaniem w ostatnich latach. Wykazują one zjawisko konwersji energii w górę (ang. Upconversion - UC), w którym po absorpcji fotonów promieniowania wzbudzającego z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR) przez jony Yb<sup>3+</sup> i w wyniku transferu energii w górę (ang. Energy Transfer upconversion - ETU) do jonów aktywatora (np. Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>) zachodzi emisja fotonów o większej energii niż energia fotonów wzbudzających. Materiały wykazujące konwersję energii w górę, dzięki specyficznym właściwościom (tj. wąskim pasmom emisji, długim czasom życia poziomów wzbudzonych, wysokiej stabilności fotochemicznej), pozwalają na ich szerokie zastosowanie w medycynie, biologii, czy technologii. Jednak pomimo wielu zalet i znaczącego potencjału, ich praktyczne wykorzystanie jest jak dotąd ograniczone. Ze względu na zakazany charakter przejść f-f lantanowców materiały te charakteryzują się też niestety niską wydajnością kwantową, co skutkuje niskim przekrojem na absorpcję i emisję. Dosyć niska wydajność kwantowa związana jest również z rozmiarem kryształitów, gdyż w skali nano wzrasta znacznie stosunek powierzchni kryształitu do jego objętości, co sprawia, że duża część jonów aktywnych (lantanowców) znajduje się przy powierzchni, gdzie zachodzi bezpromieniste wygaszenie energii przez fonony ligandów i rozpuszczalnika. Ze względu na te ograniczenia wciąż poszukuje się nowych materiałów luminescencyjnych opartych na związkach lantanowców, w których zminimalizuje się efekty ‘pasożytnicze’. W literaturze można znaleźć kilka sposobów, by osiągnąć zwiększenie intensywności emisji, a co za tym idzie - zwiększenie wydajności kwantowej. Na przykład próbuje się to uzyskać poprzez optymalizację koncentracji jonów aktywnych, dobór odpowiedniej matrycy, współdomieszkowanie jonami pasywnymi, a także poprzez stosowanie niedomieszkowanego płaszcza, który znacznie zmniejsza wpływ otoczenia na intensywność emisji. Do tej pory skupiano się wyłącznie na pasywacji

powierzchni i stworzeniu 'warstwy ochronnej' jednak struktury rdzeń płaszczy dają dużo więcej możliwości. Poprzez odpowiednie zaprojektowanie materiału możliwe jest kontrolowanie właściwości spektroskopowych w zależności od potencjalnych docelowych zastosowań. Żeby to osiągnąć, niezbędne jest dokładne zrozumienie procesów transferu energii zachodzących w materiałach core@shell. Stawiana w rozprawie doktorskiej hipoteza badawcza brzmi: **'architektura' chemiczna materiału, czyli intencjonalne rozlokowanie jonów domieszek w różnych powłokach materiału będzie miało silny wpływ na właściwości spektroskopowe materiału, takie jak: wydajność kwantowa, czasy życia luminescencji czy proporcje intensywności pasm emisji.** Wyniki badań zostały ujęte w czterech opublikowanych pracach, w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym z listy filadelfijskiej. Pracę doktorską podzielono na cztery etapy: (i) optymalizacja procesu syntezy struktur rdzeń@płaszcz (ii) zbadanie wpływu stężenia jonów domieszkujących na zjawisko konwersji energii w górę (iii) zbadanie wpływu 'architektury' chemicznej składu na właściwości spektroskopowe nanomateriałów o strukturze rdzeń@płaszcz (iv) wpływ współdomieszkowania jonami  $Ce^{3+}$  na właściwości spektroskopowe materiałów wykazujących konwersję energii w górę bazujących na matrycy  $NaYF_4$  domieszkowanej jonami  $Yb^{3+}$  oraz  $Ho^{3+}$ .

W ramach pierwszego etapu zoptymalizowano proces syntezy fluorku itrowo-sodowego domieszkowanego jonami lantanowców o strukturze rdzeń@płaszcz. Materiały syntezowano metodą termicznego rozpadu w wysokowrzących rozpuszczalnikach takich jak kwas oleinowy i oktadekan. Optymalizacja takich parametrów jak temperatura i czas trwania reakcji pozwoliły na powtarzalną syntezę materiałów rdzeń@płaszcz, w których sferyczny rdzeń ma rozmiar ok. 20 nm, a grubość płaszczy można kontrolować od 2.5 do 20 nm (+/- 1 nm). Otrzymywane w ten sposób materiały charakteryzują się wysoką homogenicznością oraz wąską dystrybucją rozmiarów.

W drugim etapie zanalizowany został wpływ stężenia jonów  $Ho^{3+}$  na wydajność konwersji energii w górę w materiale  $NaYF_4: Yb^{3+}, Ho^{3+}$ . Zsyntezowana została seria materiałów  $NaYF_4$  ze stałym stężeniem jonów  $Yb^{3+}$  wynoszącym 20% mol oraz zmiennym stężeniem jonów  $Ho^{3+}$  (od 0.1 do 5% mol). Na podstawie analizy widm emisji uzyskanych po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 976 nm, krzywych zaniku oraz wydajności kwantowych wykazano, że materiał domieszkowany 20%  $Yb^{3+}$  oraz 2%  $Ho^{3+}$  charakteryzował się najbardziej intensywną emisją uzyskaną na drodze konwersji energii w górę.

Następnie zbadany został wpływ rozlokowania jonów  $Yb^{3+}$  oraz  $Ho^{3+}$  w warstwach materiału o strukturze rdzeń@płaszcz na jego właściwości spektroskopowe. Badania realizowane w ramach trzeciego etapu obejmowały szczegółową analizę strukturalno-

morfologiczną oraz spektroskopową serii szczęście materiałów  $\text{NaYF}_4$  o strukturze rdzeń@płaszcz o stałym stężeniu jonów  $\text{Yb}^{3+}$  oraz  $\text{Ho}^{3+}$  (odpowiednio 20%mol oraz 2% mol). Wykazano w sposób bezpośredni powstawanie struktur rdzeń@płaszcz, a także porównano takie parametry jak intensywność emisji, wydajność kwantowa, wartości czasów narostu oraz zaniku. Otrzymane wyniki pozwoliły udowodnić, że wszystkie te parametry są ściśle związane z 'architekturą' chemiczną składu danego materiału. Analiza tych materiałów wykazała wady i zalety każdej z syntezowanych 'kombinacji', co z kolei pozwoliło na zaprojektowanie materiałów na potrzeby konkretnych zastosowań. Otrzymana wiedza została wykorzystana w sposób praktyczny do opracowania materiału, który łączy w sobie trzy właściwości: efektywną konwersję światła na ciepło, wydajną emisję w zakresie bliskiej podczerwieni, a także możliwość zdalnego pomiaru temperatury. Zsyntezowany został materiał  $\text{NaNdF}_4@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:1\%\text{Nd}^{3+}$ , w którym rdzeń ( $\text{NaNdF}_4$ ) pozwolił na wydajną absorpcję oraz konwersję na ciepło promieniowania o dł. fali 808nm, a płaszcz  $\text{NaYF}_4:1\%\text{Nd}^{3+}$  pełni funkcję nanotermometru. Poprzez zastosowanie wewnętrznego pasywnego ( $\text{NaYF}_4$ ) płaszcza wyeliminowane zostały procesy relaksacji między jonami Nd-Nd.

W etapie czwartym, zbadany został wpływ współdomieszkowania jonami  $\text{Ce}^{3+}$  fluorku itrowo-sodowego domieszkowanego jonami  $\text{Yb}^{3+}$  oraz  $\text{Ho}^{3+}$  na jego właściwości spektroskopowe. Jony aktywne optycznie uczestniczą w procesach transferu i mogą diametralnie zmieniać właściwości luminescencyjne nanomateriałów. Aby to osiągnąć zsyntezowana została seria materiałów o zmiennym stężeniu jonów  $\text{Ce}^{3+}$  (0, 2, 5, 10, 15% mol) przy zachowaniu stałego stężenia jonów  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Ho}^{3+}$  wynoszącego odpowiednio 20% i 2% mol. Szczegółowa analiza spektroskopowa obejmująca analizę widm emisji, czasów narostu i zaniku w funkcji temperatury wykazała, że wprowadzenie jonów  $\text{Ce}^{3+}$  zmienia kolor emisji materiału  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  a także pozwala na jego kontrolowanie przez zmianę takich parametrów jak moc i czas trwania impulsu wzbudzającego.

Prowadzone w ramach tej pracy doktorskiej badania wpisują się w główne światowe nurty badań podstawowych i zastosowań nanomateriałów funkcjonalnych. Zrozumienie związku między składem, a właściwościami spektroskopowymi jest kluczowe w aspekcie tworzenia materiałów dla konkretnych zastosowań.