

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polskiej Akademii Nauk



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Synthesis and investigation of spectroscopic properties of
nanocrystalline phosphors doped with vanadium – V^{3+} , V^{4+} , V^{5+}
ions and iron Fe^{3+} ions for applications in luminescent
thermometry**

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach
naukowych

Mgr inż. Karolina Knieć

Promotor

Dr hab. Łukasz Marciniak, profesor INTiBS PAN

Wrocław 2021

Streszczenie pracy doktorskiej

Niniejsza praca doktorska opisuje dokładną analizę wpływu parametrów strukturalnych oraz morfologicznych materiału gospodarza na temperaturowo-zależne właściwości spektroskopowe jonów V^{n+} ($n = 5, 4, 3$) oraz Fe^{3+} , ze szczególnym uwzględnieniem możliwości ich zastosowania w termometrii luminescencyjnej. Ta technika odczytu temperatury i obrazowania termicznego nieustannie przyciąga uwagę ze względu na swoje liczne zalety, wśród których należy wymienić tryb zdalnego odczytu temperatury, szybką reakcję na jej zmiany oraz submikrometryczną rozdzielczość przestrzenną. W odróżnieniu do kamery termowizyjnej, termometria luminescencyjna pozwala na rzeczywisty pomiar temperatury całego obiektu, a nie tylko jego powierzchni. Spośród różnych rodzajów bezkontaktowych termometrów luminescencyjnych ogromne zainteresowanie wzbudzają nieorganiczne nanomateriały domieszkowane jonami aktywnymi optycznie, ze względu na ich wysoką stabilność termiczną, chemiczną i mechaniczną, doskonałą fotostabilność oraz brak efektu migotania. Z kolei niewielki rozmiar, mieszczący się w skali nanometrycznej, znacznie poszerza zakres ich stosowalności, obejmując m. in. medycynę, inżynierię czy mikroelektronikę.

Z tego też powodu termometrię luminescencyjną można uznać za obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych metod stosowanych do pomiaru temperatury. Zważywszy na to, poszukiwane są nowe podejścia, mające na celu poprawę predyspozycji termometrów luminescencyjnych do odczytu temperatury, w tym czułości względnej oraz użytecznego zakresu temperatur. W związku z tym, prezentowana rozprawa doktorska wkomponowuje się w nową perspektywę naukową, wykorzystującą zjawisko większej temperaturowej podatności luminescencji jonów metali przejściowych, w porównaniu z jonami lantanowców, co stanowi hipotezę badawczą niniejszej pracy doktorskiej. Wobec tego, właściwości spektroskopowe jonów metali przejściowych, w tym intensywność emisji, spektralne położenie pasm emisji oraz czas życia luminescencji stanowią optyczny wskaźnik temperaturowy. Istotną zaletą termometrów luminescencyjnych bazujących na luminescencji jonów metali przejściowych jest możliwość skutecznej modyfikacji ich temperaturowo-zależnych właściwości spektroskopowych, takich jak szybkość termicznego wygaszania luminescencji oraz zakres spektralny ich temperaturowo-indukowanej odpowiedzi optycznej, poprzez przemyślany dobór składu chemicznego nieorganicznego materiału gospodarza oraz jego właściwości. Możliwość ta, obserwowana dla jonów metali przejściowych, wynika z bezpośredniej ekspozycji

elektronów walencyjnych na orbitalach $3d$ na warunki zewnętrzne, włączając w to skład sieci krystalicznej gospodarza oraz otoczenie krystalograficzne jonów optycznie aktywnych, w przeciwieństwie do orbitali $4f$ jonów lantanowców są osłonięte poprzez orbitale $5s$ i $5p$. Biorąc pod uwagę opisaną metodę odczytu termicznego, celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest zbadanie temperaturowo-podatnej luminescencji jonów wanadu (V^{3+} , V^{4+} , V^{5+}) oraz żelaza (Fe^{3+}) mając na uwadze opracowanie nowych bezkontaktowych nanokrystalicznych termometrów luminescencyjnych. Prace badawcze, realizowane w ramach rozprawy doktorskiej, obejmują syntezę nanokrystalicznych luminoforów, ich charakterystykę strukturalną oraz morfologiczną, pomiary jak również analizę ich właściwości spektroskopowych. Kluczowa część pracy doktorskiej odnosi się do określenia termicznej zależności luminescencji jonów V^{n+} i Fe^{3+} , jak również badań oraz weryfikacji proponowanych podejść, mających na celu polepszenie zdolności analizowanych termometrów luminescencyjnych do pomiaru temperatury.

Luminofory nanokrystaliczne domieszkowane jonami V^{n+} oraz Fe^{3+} zostały z powodzeniem zsyntetyzowane za pomocą zmodyfikowanej metody Pechiniego, stosując różne stężenia jonów aktywnych optycznie. W efekcie uzyskano luminofory w postaci proszku. W celu zbadania wpływu właściwości strukturalnych i morfologicznych na luminescencję jonów V^{n+} oraz Fe^{3+} , przeprowadzono proces wygrzewania, który przebiegał z zastosowaniem różnych temperatur oraz czasu jego trwania. Parametry syntezy zostały odpowiednio dobrane i zoptymalizowane w zależności od składu chemicznego materiału gospodarza, mając na celu otrzymanie dobrze skryształizowanych materiałów o wysokiej czystości fazowej, określonej przez odpowiednią charakterystykę strukturalną i morfologiczną.

Dążąc do opracowania nowych termometrów luminescencyjnych, jako materiał gospodarza wzięto pod uwagę różne nieorganiczne sieci krystaliczne, mianowicie $Y_3Al_5O_{12}$, $LaGaO_3$ oraz $Y_3Al_4GaO_{12}$, $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$, $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$, $Y_3AlGa_4O_{12}$, $Y_3Ga_5O_{12}$ ($Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$) w przypadku jonów V^{n+} , natomiast $LiAl_5O_8$, $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Ga_5O_{12}$, $Lu_3Ga_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $CaGa_2O_4$, $SrAl_4O_7$, $CaAl_4O_7$, $BaAl_4O_7$ dla jonów Fe^{3+} . Zależność termiczną luminescencji określono w zakresie temperatur $-150^\circ C - 300^\circ C$ oraz $-150^\circ C - 310^\circ C$ (rozważając materiały $MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $CaGa_2O_4$).

Stwierdzono, że w nanokrystalicznych materiałach gospodarza występują trzy stopnie utlenienia wanadu, tj. V^{5+} , V^{4+} oraz V^{3+} , które są zlokalizowane w różnych częściach nanokryształów, mianowicie jony V^{5+} znajdują się głównie na powierzchni cząstek, natomiast V^{4+} i V^{3+} preferencyjnie zajmują ich wnętrza. Ponadto różnią się one między sobą położeniem spektralnym pasm emisji i szybkością wygaszania termicznego intensywności luminescencji.

W związku z tym stwierdzono, że zmieniając rozmiar cząstek można modyfikować ich właściwości spektroskopowe. Zakres spektralny emisji jonów V^{3+} i V^{4+} (600 nm - 800 nm) związanej z przejściem elektronów typu $d-d$ jest interesujący z punktu widzenia zastosowań biologicznych, ponieważ pokrywa się z biologicznymi oknami optycznymi. Wraz ze wzrostem wielkości cząstek zmniejsza się intensywność emisji jonów V^{5+} związanej z przeniesieniem ładunku (~ 500 nm), natomiast zwiększa się w przypadku jonów V^{4+} oraz V^{3+} . Wynika to z faktu, że wzrost wielkości ziaren kryształu prowadzi do obniżenia stosunku powierzchni do objętości. Ponadto wykazano, że emisja jonów V^{4+} w nanometrycznych luminoforach jest obserwowana dla składu chemicznego materiału gospodarza z oktaedrycznym położeniem krystalograficznym jonów Ga^{3+} . Zaproponowano trzy typy termometrów luminescencyjnych bazujących na luminescencji jonów V^{n+} . Pierwszy z nich opiera się na temperaturowo-podatnej intensywności emisji pojedynczego jonu V^{n+} w granatach - $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ oraz perowskitach - $LaGaO_3$. Drugi typ reprezentowany jest przez ratiometryczny czujnik temperatury, wykorzystujący stosunek intensywności emisji dwóch jonów wanadu w tym samym luminoforze. Z kolei trzeci typ odnosi się do podejścia ratiometrycznego, opartego na stosunku intensywności temperaturowo-zależnej emisji jonów V^{n+} do luminescencji jonów lantanowców, będącej nieznacznie podatnej na zmiany temperatury, używaną jako wewnętrzny sygnał odniesienia. Stwierdzono, że wprowadzenie jonów lantanowców jako współdomieszek, to jest jonów Nd^{3+} , Dy^{3+} oraz Eu^{3+} , znacząco zwiększa względną czułość i użyteczny zakres temperatur termometrów luminescencyjnych na bazie V^{n+} . Wynioskowano, że zdolność nanokryształów pojedynczo domieszkowanych jonami V^{n+} – oraz współdomieszkowanych jonami V^{n+} , Ln^{3+} do odczytu temperatury można dodatkowo zwiększyć poprzez optymalizację ich wielkości, stężenia jonów domieszek, zawartości Ga^{3+} w sieci krystalicznej gospodarza, a tym samym przez dobór stechiometrii materiału gospodarza. Rosnąca liczba jonów Ga^{3+} w krystalicznych strukturach granatu zwiększa prawdopodobieństwo asystowanego fononowo transferu energii $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$, który jest dominującym efektem, będącym odpowiedzialnym za modyfikację właściwości termometrycznych termometrów luminescencyjnych bazujących na luminescencji jonów V^{n+} w materiale $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$. W związku z tym, że w materiale $LaGaO_3$ występują jednocześnie trzy stopnie utlenienia wanadu (V^{5+} , V^{4+} i V^{3+}), zaproponowano metody ich stabilizacji, mianowicie metodę kompensacji ładunku, metodę syntezy nanomateriałów z użyciem kwasu cytrynowego oraz zmianę rozmiaru ziaren nanokryształów poprzez zastosowanie różnych temperatur wygrzewania. Najskuteczniejszym podejściem okazała się metoda oparta na zmianach wielkości nanocząstek, gdyż jony V^{n+} znajdują się w różnych częściach nanokryształów. Biorąc pod uwagę metodę kompensacji ładunku,

zastosowanie Mg^{2+} jako jonów kompensujących ładunek prowadzi do najefektywniejszej stabilizacji luminescencji jonów V^{4+} .

Jako sondy do pomiaru temperatury zademonstrowano zależną od temperatury emisję jonów Fe^{3+} związaną z przejściem elektronów typu $d-d$, zachodzącą z tetraedrycznych i oktaedrycznych centrów emitujących. Stwierdzono, że intensywna czerwona luminescencja sześciokrotnie skoordynowanych jonów Fe^{3+} w materiałach gospodarza $LiAl_5O_8$, obejmująca zakres spektralny pierwszego biologicznego okna optycznego ($\lambda_{em} = 660$ nm), wykazuje potencjał do monitorowania temperatury układów biologicznych. Wynika to z biokompatybilności nanokryształów $LiAl_5O_8$ domieszkowanych jonami Fe^{3+} , zweryfikowanej oceną cytotoksyczności. Ponadto zbadano wpływ stężenia domieszek i wielkości cząstek na właściwości optyczne jonów Fe^{3+} oraz na ich podatność termiczną. Przedstawiono trzy typy termometrów luminescencyjnych bazujących na jonach Fe^{3+} , tj. **i**) – wykorzystujące termicznie zależną pojedynczą emisję jonu Fe^{3+} , **ii**) – ratiometryczne termometry luminescencyjne oraz **iii**) – oparte na czasie życia luminescencji jonów Fe^{3+} . Ponadto wrażliwa na temperaturę luminescencja tetraedrycznie skoordynowanych jonów Fe^{3+} ($\lambda_{em} \sim 800$ nm), która dominuje na widmach emisji w przypadku materiałów gospodarza $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Ga_5O_{12}$, $Lu_3Ga_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, wykazuje zdolność do odczytu temperatury. Zaproponowano, że poprzez modyfikację pola krystalicznego, co następuje przez odpowiedni dobór składu chemicznego materiału gospodarza i wprowadzenie jonów Cr^{3+} celem aktywacji asystowanego fononowo transferu energii $Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$, można znacznie polepszyć odpowiedź optyczną na zmiany temperatury rozważanej luminescencji jonów Fe^{3+} . Ze względu na temperaturowo-zależną emisję jonów Fe^{3+} i Cr^{3+} opracowano ratiometryczny sensor temperatury, wykorzystując jako parametr termometryczny stosunek intensywności luminescencji jonów Fe^{3+} i Cr^{3+} . Stwierdzono, że wraz ze spadkiem siły pola krystalicznego, tj. poprzez wydłużenie odległości metal - tlen, spektralne położenie pasma emisyjnego czterokrotnie skoordynowanych jonów Fe^{3+} może być przesunięte w kierunku dłuższych fal przy jednoczesnym skróceniu ich czasów życia luminescencji. Biorąc pod uwagę podejście ratiometryczne, jako wewnętrzny sygnał odniesienia zastosowano intensywność luminescencji jonów Nd^{3+} , zapewniając jednocześnie dalsze zwiększenie dokładności wykrywania temperatury i czułości względnej (do 5.90%/°C dla $Lu_3Ga_5O_{12}$ w 100°C). Modyfikacja siły pola krystalicznego i lokalnej symetrii jonów, indukowana odpowiednim doбором składu chemicznego materiału gospodarza, została z powodzeniem zastosowana w celu zmiany szybkości wygaszania termicznego luminescencji i pozycji spektralnej oktaedrycznie skoordynowanych jonów Fe^{3+} ($\lambda_{em} \sim 700$ nm) w nanomateriałach $MgAl_2O_4$ i $MgGa_2O_4$ oraz

tetraedrycznie skoordynowanych jonów Fe^{3+} ($\lambda_{\text{em}} \sim 800 \text{ nm}$) w nanokryształach CaAl_2O_4 i CaGa_2O_4 . Zmniejszenie lokalnej symetrii punktowej z O_h do C_1 i wzrost siły pola krystalicznego, tj. skrócenie odległości metal - tlen, zwiększa predyspozycję luminescencji jonów Fe^{3+} do odczytu temperatury, jednocześnie powodując przesunięcie ku czerwieni pasma emisji Fe^{3+} . Udowodniono, że nieorganiczne sieci krystaliczne o niskiej lokalnej symetrii punktowej kationowych pozycji krystalograficznych, zajmowanych przez jony Fe^{3+} , są korzystne z punktu widzenia termometrii luminescencyjnej. Podejście to zatem umożliwia opracowanie wysoce czułego termometru luminescencyjnego na bazie jonów Fe^{3+} , w którym względną czułość i użyteczny zakres temperatur można regulować przez intencjonalne zaprojektowanie składu chemicznego materiału gospodarza. Z kolei dla tych sieci krystalicznych, podejście ratiometryczne z wykorzystaniem intensywności luminescencji jonów Tb^{3+} jako wewnętrznego sygnału odniesienia, poprawia wiarygodność odczytu temperatury przy pomocy termometrów luminescencyjnych na bazie jonów Fe^{3+} . Niska lokalna symetria punktowa (C_1) kationowych pozycji krystalograficznych, w którą umiejscawiają się czterokrotnie skoordynowane jony Fe^{3+} oraz zwiększenie siły pola krystalicznego znacząco sprzyja termometrycznym właściwościom luminoforów SrAl_4O_7 , CaAl_4O_7 , BaAl_4O_7 domieszkowanych jonami Fe^{3+} , przy jednoczesnym przesunięciu w kierunku czerwieni maksymalnego pasma ich emisji. Silna zależność intensywności emisji jonów Fe^{3+} od temperatury, zlokalizowanej w zakresie bliskiej podczerwieni (ang. *near infrared*, NIR), pozwoliła na stworzenie termometrów luminescencyjnych opartych na pojedynczej emisji jonów Fe^{3+} . Ponadto, aby poprawić wiarygodność odczytu temperatury z użyciem intensywności emisji jonów Fe^{3+} , z powodzeniem zastosowano podejścia dotyczące czasu życia luminescencji i stosunku intensywności dwóch pasm emisji. Biorąc pod uwagę drugie podejście, zastosowano dwa współczynniki intensywności luminescencji zależnej od temperatury, **i**) – wykorzystując stosunek intensywności emisji jonów Fe^{3+} zlokalizowanych w dwóch pozycjach krystalograficznych jonów Al^{3+} w materiale BaAl_4O_7 oraz **ii**) – wykorzystując wewnętrzny sygnał odniesienia reprezentowany przez luminescencję jonów Tb^{3+} .

Przedstawione wyniki znacznie uzupełniają i poszerzają wiedzę dotyczącą spektroskopii jonów wanadu i żelaza w szerokim zakresie temperatur. Ponadto przeprowadzone badania wpisują się w główne światowe trendy dotyczące zastosowań nanometrycznych luminoforów, w szczególności odnoszących się do rozwoju czujników temperatury opartych na jonach metali przejściowych. Należy zauważyć, że są to pierwsze prace naukowe, w których luminescencja jonów V^{n+} i Fe^{3+} jest badana pod kątem wykorzystania do pomiaru temperatury.

Rosnące znaczenie termometrii luminescencyjnej w wielu dziedzinach przemawia za wagą prezentowanych badań. Uzyskane wyniki zostały zawarte w ośmiu artykułach naukowych opublikowanych w międzynarodowych czasopismach z listy filadelfijskiej.

Financial support

The work was supported by the First Team programme of the Foundation for Polish Science co-financed by the European Union under the European Regional Development Fund within the project „*High sensitive thermal imaging for biomedical and microelectronic application*”.