

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Zjawisko up-konwersji (UC), znane od lat 60. XX wieku, jako nieliniowy proces optyczny, polega na absorpcji promieniowania z zakresu podczerwieni (IR) lub bliskiej podczerwieni (NIR) i następującej po niej konwersji na promieniowanie wyżej energetyczne o niższej długości fali (Vis, UV). W istocie: z dwóch lub więcej fotonów można otrzymać jeden, o wyższej energii, na drodze kilku różnych mechanizmów zależnych od np. rodzaju użytych jonów. Omawiane zjawisko, badane przez wielu naukowców w różnych układach, wydaje się być najbardziej efektywne w materiałach domieszkowanych jonami lantanowców (Ln^{3+}). Materiały o rozmiarach cząstek nieprzekraczających 100 nm wykazują odmienne właściwości od ich odpowiedników makrokryształicznych oraz, co istotne, zapewniają luminescencję o szczególnych właściwościach i intensywności.

Lantanowce, mając osłonięte elektrony na podpowłoce f, cechują się unikalnymi właściwościami spektroskopowymi związanymi z przejściami $4f-4f$ elektronowymi, jak np. wąskie i intensywne pasma emisyjne, skutkujące intensywną i kolorową luminescencją o długim czasie zaniku. Jony Ln^{3+} wprowadzone do nieorganicznych matryc łatwo podstawiają się za jony pierwiastków ziem rzadkich (RE), tworząc trwałe struktury typu „gość – gospodarz” i w rezultacie materiały o bogatych właściwościach spektroskopowych, np. fosforany, fluorki, wanadany, tlenofluorki czy borany. Mogą one występować w postaci nanoproszków, materiałów złożonych typu „core – shell”, nanokryształicznych ceramik, szkielek transparentnych, a także koloidów.

Up-konwersja jest zjawiskiem wrażliwym na zmiany otoczenia koordynacyjnego jonów domieszki, a więc istotną rolę w jej uzyskaniu odgrywa rodzaj otrzymanej matrycy (cechującej się konkretną energią fononów sieci krystalicznej), stężenie jonów emitujących, a także moc lub energia źródła wzbudzenia, temperatura układu czy podatność na występowanie niepożądanych procesów bezpromienistych. Z tych względów UC jest interesującym obiektem badań, a przedstawione w niniejszej pracy nanomateriały up-konwersyjne cechują się wysokim potencjałem aplikacyjnym oraz stanowią szeroką bazę luminescencyjnych związków.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było dokładne zbadanie procesu up-konwersji – otrzymanie związków wykazujących ten rodzaj emisji oraz zwiększenie jej intensywności, przestrojenie barwy i zbadanie wpływu temperatury na intensywność emisji.

Pierwszym etapem badań była synteza nanokryształicznych tlenofluorków (GdOF), wanadanów (REVO_4) oraz fosforanów (REPO_4) pierwiastków ziem rzadkich ($\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) domieszkowanych jonami lantanowców (Ln^{3+}). Związki te zostały otrzymane dwiema metodami z zakresu tzw. „mokrej chemii” w ramach strategii „bottom up” (czyli budowy od podstaw) – zol-żelowej metody Pechini’ego oraz metody współstrącenia (ang. *co-precipitation*). Domieszki stanowiły pary lub potrójne układy jonów w postaci sensybilizator – aktyuator, takie jak $\text{Yb}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$, gdzie $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ lub Eu/Tb . Jony domieszki były skutecznie wbudowane w strukturę matryc, podstawiając się za jony RE^{3+} . Dzięki temu możliwa była efektywna absorpcja promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni, tj. ok. 980 nm,

i w wyniku konwersji, emisja w zakresie wyższych energii, tj. widzialnym i ultrafioletowym. Optymalizacja stężeń domieszek w matrycach pozwoliła na uzyskanie interesujących właściwości spektroskopowych, w tym intensywnej luminescencji, której zbadaniu poświęcono znaczną część tej części pracy. Oprócz widm emisji i wzbudzenia zanalizowano również luminescencyjne czasy życia i zależność intensywności emisji od mocy (energii) źródła wzbudzenia. Strukturę i morfologię próbek określono dzięki analizie proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), zdjęciom TEM (transmisyjnej mikroskopii elektronowej) z techniką dyspersji energii (EDX), analizie składu pierwiastkowego (ICP-OES) oraz spektroskopii w podczerwieni (FT-IR).

Kolejnym etapem pracy były badania nad zwiększeniem intensywności emisji UC w układach LaVO_4 domieszkowanych jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ i $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. W tym celu zastosowano dodatkową domieszkę w postaci jonów dwudodatnich M^{2+} (metali ziem alkalicznych: Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+}) i jonu czterododatniego M^{4+} (Sn^{4+}) tworzące pary $\text{M}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$. Domieszka ta spowodowała kompensację wprowadzanego ładunku, nie zmieniając tym samym struktury matrycy. Jony RE^{3+} w sieci krystalicznej były skutecznie podstawione przez zarówno jony Ln^{3+} , jak i jony $\text{M}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$. Pod wpływem wzbudzenia przy ok. 980 nm zaobserwowano emisję UC, a po domieszkowaniu jonami $2,5\%\text{M}^{2+}/2,5\%\text{Sn}^{4+}$ - jej intensywność wyraźnie wzrosła, zmianie uległy luminescencyjne czasy życia oraz stosunek pasma czerwonego do zielonego (G/R). Taką samą domieszkę jonów $\text{M}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ zastosowano w próbkach $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, gdzie jony Eu^{3+} zachowują się jak luminescencyjne sondy strukturalne, aby określić stopień zmiany otoczenia koordynacyjnego po domieszkowaniu i jego wpływ na emisję.

Przestrojenie barwy emisji było możliwe dzięki czynnikom aparaturowym – użycie różnych źródeł wzbudzenia (laser impulsowy lub ciągły) i zmiana ich energii lub mocy (gęstości mocy) czy wzbudzenie różnymi długościami fali. Efekt zmiany barwy emisji można również uzyskać poprzez zastosowanie techniki spektroskopii czasowo rozdzielczej, gdzie obserwuje się zmiany intensywności emisji w czasie i zmiany stosunków pasm emisyjnych. Duże przestrojenie barwy zostało uzyskane w próbkach fosforanowych – YPO_4 z potrójną domieszką $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Widma emisji były mieszkanką pasm dwóch jonów emitujących – Tm^{3+} i Er^{3+} będąc podstawą do dalszych badań spektroskopowych. Określono też mechanizm i fotonowość procesu UC na podstawie zależności intensywności emisji od mocy lasera oraz luminescencyjnych czasów życia (analiza narostów i zaników luminescencji). Aby określić interakcje pomiędzy jonami Tm^{3+} i Er^{3+} oraz rozszerzyć długość fali wzbudzenia poza 975 nm, próbki wzbudzono przy 800 nm, a także powyżej 1000 nm, tj. 1208 i 1532 nm oraz symultanicznie dwiema długościami fali: 975+1208, 975+1532 i 1208+1532 nm.

Ostatnią częścią pracy było otrzymanie dwuzakresowo wzbudzanych nanomateriałów wykazujących wrażliwość temperaturową. Nanocząstki LaPO_4 domieszkowane jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$, gdzie $\text{Ln} = \text{Eu}$ lub Tb mogą być z powodzeniem wzbudzone w dwóch zakresach – bliskiej podczerwieni (NIR) i ultrafiolecie (UV) oraz wykazywać intensywną emisję down- i up-konwersyjną, tak zwaną *dual-mode*. Możliwe jest również efektywne wzbudzenie

równocześnie dwiema długościami fali, np. 975 + 375 nm. Intensywność emisji była również zależna od temperatury, dzięki obecności indukowanych termicznie poziomów elektronowych jonów Tm^{3+} . Widma emisji zmierzono w szerokim zakresie temperatur (sięgając 679 K) i po wyznaczeniu stosunku intensywności emisji - FIR (ang. *fluorescence intensity ratio*) otrzymano wysokie wartości względnej wrażliwości termicznej (S_r). Z powodzeniem otrzymano także celulozowe luminescencyjne włókna, które dzięki domieszce wspomnianych nanocząstek wykazywały emisję przy wzbudzeniu zarówno w UV (lampa ksenonowa) i NIR (laser ciągły).

Opisywane w tej pracy nanomateriały mogą znaleźć zastosowanie przemysłowe w optoelektronice (np. wyświetlacze, monitory LED), fotonice (lasery, sensory), energetyce (ogniwa słoneczne) lub w diagnostyce medycznej, a także jako znaczniki (markery) luminescencyjne – w zabezpieczaniu przed fałszerstwem różnego rodzaju dokumentów (dowodów osobistych, paszportów, legitymacji, itp.) oraz odzieży. Ponadto, nanocząstki $LaPO_4$ mogą być stosowane jako wydajne optyczne nanosensory temperatury.