

AUTOREFERAT

Dr Tomasz Grzyb

**Synteza oraz właściwości strukturalne i spektroskopowe
nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców
wykazujących zjawisko up-konwersji**



**UNIwersYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU**

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Poznań, luty 2017

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko	Tomasz Grzyb
Dane kontaktowe	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Ziem Rzadkich, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, e-mail: tgrzyb@amu.edu.pl tel.: +48 794 093 166

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2007 - magister chemii	„Elektrochemiluminescencja wybranych kompleksów Eu^{3+} i Tb^{3+} w roztworach wodnych”, Wydział Chemii UAM, promotor: prof. dr hab. Stefan Lis
2011 – doktor nauk chemicznych	„Synteza i właściwości fotofizyczne nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców (III)”, Wydział Chemii UAM, promotor: prof. dr hab. Stefan Lis

3. Informacje o zatrudnieniu

Od 1 października 2011 – adiunkt na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Osiągnięcie stanowi jednotematyczny cykl obejmujący 11 publikacji związanych tematycznie (H1-H11), zawierających wyniki i interpretację wybranych, prowadzonych przeze mnie prac eksperymentalnych.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Synteza oraz właściwości strukturalne i spektroskopowe nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców wykazujących zjawisko up-konwersji”

b) Wykaz tematycznie związanych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego:¹

H1. A. Tymiński, T. Grzyb

„Are rare earth phosphates suitable as hosts for upconversion luminescence? Studies on nanocrystalline REPO_4 ($\text{RE}=\text{Y}$, La , Gd , Lu) doped with Yb^{3+} and Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} or Tm^{3+} ions”

Journal of Luminescence, 2017, 181, 411–420

IF: 2.693; MNiSW: 35

Tomasz Grzyb

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu przeprowadzonych badań i kierowaniu ich wykonaniem. Ponadto opracowałem metodę syntezy badanych materiałów, przedstawiłem koncepcję pracy, zaproponowałem metodykę badań oraz zdobyłem fundusze na przeprowadzone prace. Opracowałem także część otrzymanych danych eksperymentalnych oraz brałem udział w interpretacji otrzymanych wyników i pisaniu manuskryptu artykułu. Byłem także odpowiedzialny za wysyłkę manuskryptu do druku. Swój udział procentowy szacuję na 50%.

H2. **T. Grzyb**, A. Gruszczyńska, S. Lis

„Up-conversion luminescence of Yb³⁺ and Er³⁺ doped YPO₄, LaPO₄ and GdPO₄ nanocrystals”

Journal of Luminescence, 2016, 175, 21–27

IF: 2.693; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu badaniami, a także na zdobyciu funduszy na przeprowadzone prace. Przedstawiłem koncepcję pracy oraz zaproponowałem przedstawione w niej hipotezy badawcze. Opracowałem metodę syntezy nanokrystalicznych fosforanów pierwiastków ziem rzadkich, będących obiektem badań w pracy i przeprowadziłem samodzielnie większość eksperymentów. Ponadto opracowałem oraz zinterpretowałem uzyskane wyniki, a także napisałem na ich podstawie manuskrypt pracy, przygotowałem i wysłałem go do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 70%.

H3. **T. Grzyb**, R.J. Wiglus, A. Gruszczyńska, S. Lis

„Down- and up-converting dual-mode YPO₄:Yb³⁺, Tb³⁺ nanocrystals: synthesis and spectroscopic properties”

Dalton Transactions, 2014, 43, 17255–17264

IF: 4.177; MNiSW: 40

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu badaniami, a także na zdobyciu funduszy na przeprowadzone prace. Przedstawiłem koncepcję pracy oraz zaproponowałem przedstawione w niej hipotezy badawcze. Opracowałem metodę syntezy nanokrystalicznych fosforanów pierwiastków ziem rzadkich, będących obiektem badań w pracy i przeprowadziłem samodzielnie większość eksperymentów. Opracowałem oraz zinterpretowałem otrzymane wyniki, a także napisałem manuskrypt pracy, przygotowałem i wysłałem go do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 55%.

H4. **T. Grzyb**, A. Gruszczyńska, R.J. Wiglus, S. Lis

„The effects of down- and up-conversion on dual-mode green luminescence from Yb³⁺ and Tb³⁺-doped LaPO₄ nanocrystals”

Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1, 5410–5418

IF: 5.066; MNiSW: 40

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu przeprowadzonymi badaniami, których wyniki stanowią treść artykułu. Zdobyłem także fundusze na przeprowadzone prace. Ponadto opracowałem metodę syntezy

Tomaz ju

nanokrystalicznych fosforanów pierwiastków ziem rzadkich, których właściwości przedstawione są w pracy, przeprowadziłem samodzielnie większość eksperymentów, opracowałem oraz zinterpretowałem wyniki, a także napisałem manuskrypt pracy, który przygotowałem i wysłałem do druku. Swój udział procentowy szacuję na 65%.

- H5. **T. Grzyb**, A. Gruszczyńska, R.J. Wiglus, Z. Śniadecki, B. Idzikowski, S. Lis

„Multifunctionality of GdPO₄:Yb³⁺, Tb³⁺ nanocrystals – luminescence and magnetic behaviour”

Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 22989–22997

IF: 6.626; MNiSW: 40

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu badaniami, a także na zdobyciu funduszy na przeprowadzone prace. Ponadto przedstawiłem koncepcję pracy, opracowałem metodę syntezy nanokrystalicznych fosforanów pierwiastków ziem rzadkich, przeprowadziłem samodzielnie większość eksperymentów, opracowałem oraz zinterpretowałem uzyskane wyniki, a także napisałem manuskrypt artykułu, przygotowałem i wysłałem go do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 45%.

- H6. **T. Grzyb**

„Bright and tunable up-conversion luminescence through cooperative energy transfer in Yb³⁺, Tb³⁺ and Eu³⁺ co-doped LaPO₄ nanocrystals”

RSC Advances, 2014, 4, 2590–2595

IF: 3.289; MNiSW: 30

Mój wkład w powstanie pracy jest całkowity – 100%.

- H7. **T. Grzyb**, K. Kubasiewicz, A. Szczeszak, S. Lis

„Energy migration in YBO₃:Yb³⁺, Tb³⁺ materials: Down- and upconversion luminescence studies”

Journal of Alloys and Compounds, 2016, 86, 951–961

IF: 3.014; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie artykułu polegał na zaplanowaniu przeprowadzonych badań, przedstawieniu hipotez badawczych, koncepcji pracy oraz zdobyciu funduszy na przeprowadzone prace. Ponadto wykonałem część pomiarów spektroskopowych oraz opracowałem uzyskane dane. Mój wkład w powstanie pracy polegał także na analizie i interpretacji uzyskanych wyników badań oraz napisaniu na ich podstawie manuskryptu artykułu wraz z przygotowaniem i wysyłką go do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 45%.

- H8. **T. Grzyb**, K. Kubasiewicz, A. Szczeszak, S. Lis

„Synthesis and spectroscopic properties of Yb³⁺ and Tb³⁺ co-doped GdBO₃ materials showing down- and up-conversion luminescence”

Dalton Transactions, 2015, 44, 4063–4069

IF: 4.177; MNiSW: 40

Tomasz Grzyb

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu przeprowadzonymi badaniami. Przedstawiłem hipotezy badawcze, koncepcję pracy oraz zdobyłem fundusze na przeprowadzone badania. Ponadto pracowałem część otrzymanych danych eksperymentalnych, zanalizowałem oraz zinterpretowałem uzyskane wyniki, a na ich podstawie napisałem manuskrypt pracy, który przygotowałem zgodnie z wymogami czasopisma i wysłałem do druku. Swój udział procentowy szacuję na 55%.

H9. **T. Grzyb**, S. Balabhadra, D. Przybylska, M. Węclawiak

„Upconversion luminescence in BaYF₅, BaGdF₅ and BaLuF₅ nanocrystals doped with Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺ or Yb³⁺/Tm³⁺ ions”

Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649, 606–616

IF: 3.014; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przedstawieniu hipotezy badawczej, zaplanowaniu oraz kierowaniu badaniami, a także na zdobyciu na nie fundusze. Przedstawiłem koncepcję pracy, opracowałem sposób otrzymywania nanokrystalicznych fluorków domieszkowanych jonami lantanowców z wykorzystaniem metody hydrotermalnej i przeprowadziłem samodzielnie większość eksperymentów. Otrzymane wyniki badań opracowałem oraz zinterpretowałem, a na ich podstawie napisałem manuskrypt pracy, przygotowałem i wysłałem go do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 60%.

H10. **T. Grzyb**, A. Tymiński

„Up-conversion luminescence of GdOF:Yb³⁺,Ln³⁺ (Ln = Ho, Tm, Er) nanocrystals”

Journal of Alloys and Compounds, 2016, 660, 235–243

IF: 3.014; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu przeprowadzonych badań, przedstawieniu hipotez badawczych, koncepcji pracy oraz zdobyciu funduszy na przeprowadzone prace. Ponadto, opracowałem metodę syntezy badanych produktów, opracowałem część otrzymanych danych eksperymentalnych, zanalizowałem oraz zinterpretowałem uzyskane wyniki. Na ich podstawie napisałem manuskrypt pracy, przygotowałem i wysłałem go do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 70%.

H11. A. Tymiński, **T. Grzyb**, S. Lis

„REVO₄-Based Nanomaterials (RE = Y, La, Gd, and Lu) as Hosts for Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺, and Yb³⁺/Tm³⁺ Ions: Structural and Up-Conversion Luminescence Studies”

Journal of American Ceramic Society, 2016, 99, 3300–3308

IF: 2.787; MNiSW: 45

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu badaniami oraz opracowaniu metody syntezy badanych materiałów. Przedstawiłem koncepcję pracy i zaproponowałem metodykę badań. Ponadto zdobyłem także fundusze na przeprowadzone prace. Poza tym, opracowałem część otrzymanych danych

eksperymentalnych oraz brałem udział w interpretacji otrzymanych wyników badań i pisanii manuskryptu artykułu. Swój udział procentowy szacuję na 45%.

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp

Ostatnie dwie dekady przyniosły gwałtowny rozwój w obszarze badań naukowych dotyczących nanomateriałów i ich właściwości. Szczególnie intensywnie rozwijane są te spośród nich, które dotyczą nanomateriałów wykazujących luminescencję.¹⁻⁶ Niewątpliwie, przyczyną rosnącego zainteresowania nanotechnologią i jej produktami, są niespotykane wcześniej własności, nieraz dobrze znanych materiałów, wynikające ze zmniejszenia rozmiarów poszczególnych kryształów lub cząstek poniżej stu nanometrów. W takiej sytuacji mamy do czynienia z układami, w których wyjątkowo duża część atomów lub jonów tworzących nanomateriał, znajduje się na powierzchni poszczególnych kryształów, w otoczeniu znacznie różniącym się od tego wewnątrz makrokrystalicznych cząstek.

Luminescencja jonów Ln^{3+} jest tematem intensywnych badań, ze względu na rosnące zapotrzebowanie domieszkowanych nimi materiałów w wielu dziedzinach, m.in. optoelektronice, wytwarzaniu luminoforów, zabezpieczeń dokumentów czy w kryminalistyce.⁷⁻⁹ W odpowiednio zaprojektowanych materiałach luminescencja jonów Ln^{3+} jest wydajna i intensywna, a przede wszystkim, możliwe jest uzyskanie procesu konwersji energii w górę - up-konwersji (UC, ang. *up-conversion*).¹⁰ Zjawisko to odpowiada nieliniowemu procesowi absorpcji dwóch lub większej liczby fotonów w wyniku której następuje emisja promieniowania o energii wyższej niż zaabsorbowanego. Proces ten jest znany od lat 60-tych, jednakże w nanoukładach badany dopiero od roku 2003.¹¹ Od kilku lat obserwuje się wzrost zainteresowania nanocząstkami wykazującymi UC, głównie ze względów na potencjalne zastosowania w medycynie i biologii. Emisja w tego typu układach jest rezultatem wzbudzenia domieszkowanego jonu Ln^{3+} lub przeniesienia energii pomiędzy dwoma jonami Ln^{3+} , np. absorbującym promieniowanie podczerwone jonem Yb^{3+} (sensybilizator) oraz emitującym aktywatorem, np. jonem Er^{3+} . W wyniku UC, promieniowanie wzbudzające o energii, najczęściej z zakresu bliskiej podczerwieni, wywołuje emisję fal o energii wyższej niż zaabsorbowanych, najczęściej z zakresu światła widzialnego.

Mechanizmy przeniesienia energii pomiędzy jonami Ln^{3+} odpowiedzialne za obserwowaną UC są złożone, nieraz trudne do jednoznacznej weryfikacji. W układach domieszkowanych jonami Ln^{3+} najczęściej występuje up-konwersyjny transfer energii (ETU, ang. *energy transfer up-conversion*).¹⁰ Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że mechanizm ten był odpowiedzialny za luminescencję zaobserwowaną w układach, będących tematem prac: H1, H2 oraz H9-H11. O tym, który z mechanizmów jest dominujący, decyduje przede wszystkim rodzaj użytych jonów Ln^{3+} . W przypadku zastosowania par jonów $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ lub $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, za emisję po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali około 980 nm odpowiada proces transferu energii ETU, natomiast zastosowanie jonów takich jak Tb^{3+} lub Eu^{3+} , wymaga kooperatywnego przeniesienia energii (CET, ang. *cooperative energy transfer*) od jonów Yb^{3+} , ze względu na dużą przerwę energetyczną pomiędzy stanami: podstawowym i wzbudzonym jonów emitera. Mechanizm ten zaobserwowano w układach omówionych w pracach H1, H3-H8. Stosunkowo niedawno, zaproponowano kolejny z mechanizmów UC występujący w układach typu rdzeń/powłoka, tj. up-konwersja poprzedzona migracją energii, (EMU, ang. *energy migration-mediated up-conversion*).¹²

Proces ten polega na przeniesieniu energii pomiędzy warstwami w nanocząstkach typu rdzeń/powłoka od jonu absorbującego promieniowanie wzbudzające, znajdującego się w jednej z warstw, poprzez jon pośredniczący, obecny w obu warstwach, do jonu emitera znajdującego się w innej, niż sensybilizator warstwie.

Odpowiednio zaprojektowane nanocząstki, wykazujące emisję antystokesowską, stanowią interesujący materiał dla nauk medycznych jako potencjalny kontrast w badaniu i obrazowaniu układów biologicznych oraz jako alternatywa dla znaczników wzbudzanych szkodliwym promieniowaniem ultrafioletowym (UV), a także w nowoczesnej terapii fotodynamicznej. Nanocząstki oparte o związki nieorganiczne domieszkowane jonami Ln^{3+} , stanowią dobrą alternatywę dla luminoforów organicznych łatwo ulegających fotodegradacji, a także dla powszechnie badanych kwantowych kropek (nanomateriałów półprzewodnikowych). Inną dziedziną wykorzystującą omawiane zjawisko jest energetyka, a w szczególności ta jej część, zajmująca się wytwarzaniem energii z wykorzystaniem paneli słonecznych.¹³ Obecnie stosowane materiały, którymi pokryte są ogniwa, absorbują głównie promieniowanie z zakresu UV i Vis, będąc jednocześnie przepuszczalnymi dla mniej energetycznego promieniowania z zakresu bliskiej i dalekiej podczerwieni (NIR i IR). Badanie układów wykazujących emisję antystokesowską (w tym up-konwersję), może przyczynić się do zwiększenia stanu wiedzy o procesach odpowiedzialnych za wydajność ogniw słonecznych, która może być podniesiona w wyniku konwersji przepuszczonego promieniowania na lepiej absorbowane przez panele promieniowanie z zakresu światła widzialnego.

Cel badań

Celem przeprowadzonych prac badawczych było otrzymanie układów wykazujących intensywną up-konwersję, poznanie mechanizmów za nią odpowiedzialnych, w szczególności w materiałach nanokrystalicznych, oraz zoptymalizowanie badanych układów pod względem intensywności emisji. W badaniach określono także wpływ rodzaju związku stanowiącego matrycę dla jonów Ln^{3+} na intensywność luminescencji. Ważnym elementem przeprowadzonych prac była zakończona sukcesem próba uzyskania up-konwersji układów domieszkowanych jonami Tb^{3+} lub Eu^{3+} . Emisja w tego typu materiałach jest trudna do uzyskana i stosunkowo rzadko obserwowana. Ponadto, celem prowadzonych prac było uzyskanie luminescencji wzbudzonej dwuzakresowo, tj. pod wpływem promieniowania z zakresu UV lub NIR oraz luminescencji o przestrajalnej barwie w zależności od stężenia jonów domieszek (H6). Badania przeprowadzono w latach 2011–2016, w ramach projektu badawczego: „*Synteza oraz zbadanie właściwości strukturalnych i spektroskopowych nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców wykazujących up-konwersję*” (grant SONATA Narodowego Centrum Nauki). Jako matryce dla luminescencyjnych jonów Ln^{3+} wybrano fosforany pierwiastków ziem rzadkich (REPO_4 , gdzie RE = Y, La, Gd lub Lu), borany pierwiastków ziem rzadkich (REBO_3 , gdzie RE = Y lub Gd), wanadany pierwiastków ziem rzadkich (REVO_4 , gdzie RE = Y, La, Gd lub Lu), tlenofluorek gadolinu (GdOF) oraz mieszane fluorki baru i pierwiastków ziem rzadkich (BaREF_5 , gdzie RE = Y, Gd lub Lu). Grupa ta obejmuje związki o różnych właściwościach i metodach ich otrzymywania, co pozwoliło na szerokie spojrzenie na badany proces up-konwersji. Jako domieszki nadające matrycom właściwości luminescencyjne wykorzystano jony Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} oraz Eu^{3+} i Tb^{3+} , emitujące w zakresie widzialnym spektrum, natomiast jako sensybilizator promieniowania wzbudzającego, tj. około 980 nm, użyto jony Yb^{3+} , znane z silnej absorpcji w tym zakresie.

Metodyka badań

W celu otrzymania ww. materiałów opracowano trzy metody ich syntezy, dostosowane do odpowiedniego rodzaju związku. Metodę strąceniową wykorzystano do syntezy nanokrystalicznych fosforanów, REPO_4 (H1-H5). Proces otrzymania prekursora produktu prowadzono w obecności czynnika zmniejszającego wzrost krystalitów i ich tendencję do aglomerowania (gliceryna). Następnie półprodukt wygrzewano, w piecu w temperaturze 900 lub 1000 °C, w celu usunięcia pozostałości organicznych oraz poprawienia krystaliczności produktu. W przypadku fosforanów proces kalcynacji był niezbędny do uzyskania up-konwersji. Brak emisji fosforanów domieszkowanych wybranymi jonami Ln^{3+} przed procesem wygrzewania wynikał z odmiennej struktury krystalograficznej półproduktu oraz obecności cząsteczek wody wbudowanych w ich strukturę. Jak wiadomo wysoka krystaliczność produktu oraz brak czynników wygaszających emisję są czynnikami niezbędnymi w celu uzyskania wydajnego procesu up-konwersji.

Up-konwersyjne borany REBO_3 , domieszkowane jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} uzyskano wykorzystując metodę sol-żel Pechini'ego (H7, H8).¹⁴ W tym przypadku niezbędny również był etap kalcynacji prekursora produktu (w temp 900 °C). Był nim żel powstały w wyniku procesów kondensacji kwasu cytrynowego i glikolu, zawierający w swojej strukturze sole odpowiednich metali. Podobnie otrzymano tlenofluorki gadolinu (H10), a także wanadany, REVO_4 (H11) domieszkowane jonami Yb^{3+} i Ho^{3+} , Tm^{3+} lub Er^{3+} . W przypadku zaadoptowania procesu typu zol-żel do syntezy badanych produktów niezbędne było odpowiednie dobranie zawartości substratów w mieszaninie początkowej (ze względu na ułatnianie się ze środowiska reakcji H_3BO_4 lub NH_4F) jak i stężenia dodatków kwasu cytrynowego oraz glikolu.

Do syntezy badanych nanomateriałów wykorzystano także metodę hydrotermalną, w której reakcja chemiczna przebiegała w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury (około 180 °C i 50 atm.). Reakcję strącenia w warunkach hydrotermalnych zastosowano do otrzymania fosforanów LaPO_4 domieszkowanych jonami Yb^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} (H6), które wymagały dodatkowego wygrzewania w temp. 900 °C oraz do bezpośredniego otrzymania fluorków typu BaREF_5 (H9) domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Ho^{3+} , Tm^{3+} lub Er^{3+} . W przypadku procesów prowadzonych w warunkach hydrotermalnych zastosowano czynniki zapobiegające strąceniu się produktu przed umieszczeniem substratów w reaktorze, którymi były: sól amonowa kwasu wersenowego (EDTA) lub kwas cytrynowy. Związki te tworzą kompleksy z jonami metali, które ulegając rozkładowi w warunkach hydrotermalnych, powodując zajście reakcji chemicznej z pozostałymi substratami i strącenie produktu. Zaletą metody hydrotermalnej jest możliwość otrzymania produktów o dobrej krystaliczności bez potrzeby dodatkowego wygrzewania.

Otrzymane produkty scharakteryzowano pod względem ich struktury i morfologii, opierając się o techniki, takie jak dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (*X-ray diffraction*, XRD) lub transmisyjna mikroskopia elektronowa (*transmission electron microscopy*, TEM). Skład pierwiastkowy zanalizowano wykorzystując spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem plazmowym (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES) lub mikroanalizę rentgenowską (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). Jednak najważniejszym elementem przeprowadzonych badań było określenie właściwości spektroskopowych otrzymanych materiałów. W tym celu wykorzystano układ laserowy znajdujący się na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, złożony przy udziale habilitanta oraz współfinansowany ze środków kierowanych przez habilitanta projektów. W celu otrzymania pełnej charakterystyki luminescencyjnej otrzymanych produktów wykonano pomiary widm wzbudzenia (także w zakresie podczerwieni) oraz emisji, a także zaników emisji

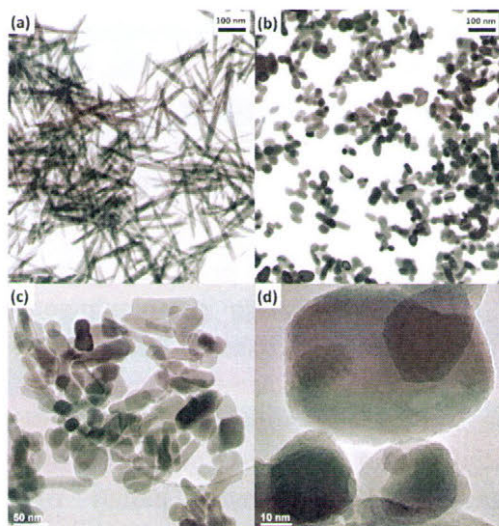
oraz zależności intensywności luminescencji od mocy (lub energii) promieniowania wzbudzającego. Pozwoliło to na poznanie procesów zachodzących w otrzymanych materiałach, zaproponowanie mechanizmów tych procesów, a także na optymalizację badanych układów pod względem intensywności luminescencji.

Wyniki badań

Up-konwersja w nanokrystalicznych fosforanach pierwiastków ziem rzadkich domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} lub Tm^{3+} (prace H1-H6)

Fosforany pierwiastków ziem rzadkich są związkami o doskonałych właściwościach jako matryce dla jonów Ln^{3+} ze względu na łatwość zamiany jonów RE^{3+} (w przypadku tej grupy materiałów $\text{RE} = \text{Y}$, La , Gd lub Lu), tworzących strukturę materiału na jony domieszek w niemal nieograniczony sposób. Wynika to oczywiście podobieństwa pomiędzy jonami RE^{3+} i Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Yb}$, Eu , Tb , Ho , Er lub Tm). Zastosowanie fosforanów typu REPO_4 w przeprowadzonych badaniach wynika także z ich stabilności chemicznej i termicznej oraz możliwości zastosowania reakcji strącenia w metodach ich otrzymywania (ze względu na niewielką ich rozpuszczalność).

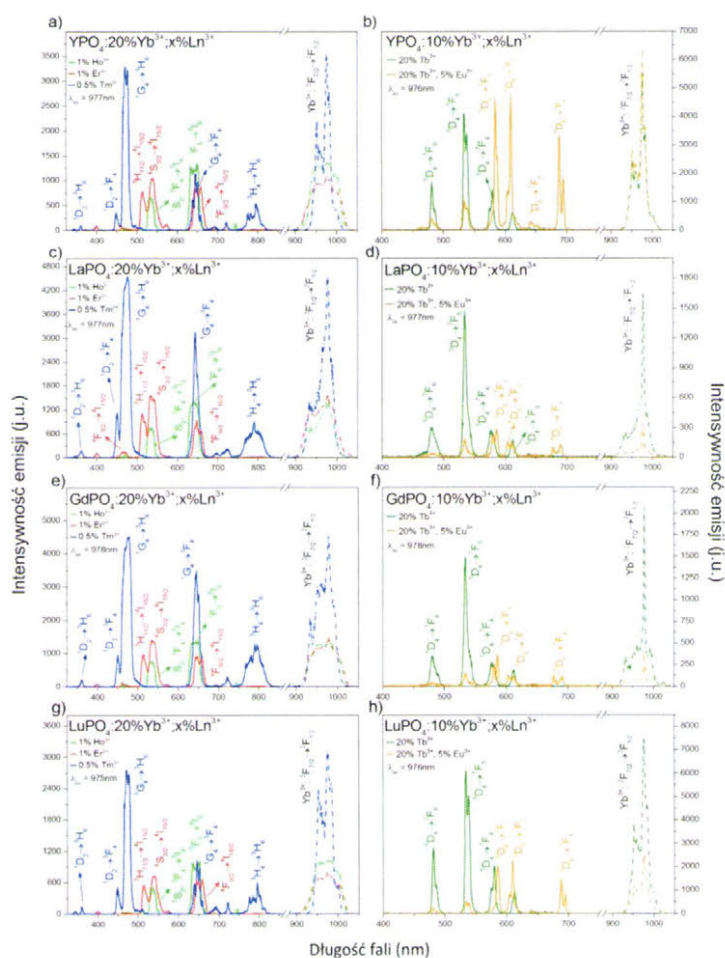
Badane produkty otrzymano w postaci nanokrystalicznej. Fosforany YPO_4 i LuPO_4 wykrywały w postaci nanokryształów o strukturze tetragonalnej (H1, H2, H4) natomiast fosforany LaPO_4 i GdPO_4 , jako produkty o strukturze jednoskośnej (H1-H3, H5, H6). Rozmiary kryształitów produktów o strukturze tetragonalnej były znacznie mniejsze niż w przypadku drugiej grupy związków, o strukturze jednoskośnej. Produkty oparte o YPO_4 i LuPO_4 otrzymano jako kryształy o uśrednionym rozmiarze nie przekraczającym 35 nm. Nanomateriały oparte o fosforany LaPO_4 lub GdPO_4 złożone były z kryształitów o średnim ich rozmiarze około 75 nm. Nanokrystality oparte o LaPO_4 , otrzymane z wykorzystaniem metody hydrotermalnej miały rozmiary nieco mniejsze, wynoszące około 25 nm. Tak jak wspomniano wcześniej, niezbędny był proces wygrzewania produktów, przy czym optymalną temperaturą, ze względu na intensywność uzyskanej luminescencji była temperatura 900 lub 1000 °C. Poniżej przedstawiono wybrane zdjęcie TEM, fosforanu $\text{GdPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ przed wygrzewaniem (Rys. 1a) oraz po procesie wygrzewania w temp. 900 °C (Rys. 1b-d).



Rys. 1. Zdjęcie TEM otrzymanego fosforanu $\text{GdPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; bezpośrednio po syntezie (a) oraz wygrzanego w temp. 900 °C (b-d).

Badania przeprowadzone z wykorzystaniem fosforanów typu REPO_4 wykazały, że matryce te, po domieszkowaniu jonami Yb^{3+} oraz jednym z jonów - aktywatorów luminescencji (Eu^{3+} ,

Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ lub Tm³⁺) charakteryzują się intensywną up-konwersją, po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali około 980 nm (H1). Obserwowany proces jest wynikiem efektywnego przeniesienia energii od jonów Yb³⁺ do ww. jonów domieszki. Potwierdzeniem tego jest, m.in. wyraźne pasmo wzbudzenia w zakresie 930-1000 nm, będące jednocześnie w zakresie absorpcji jonów Yb³⁺ (Rys. 2). Jon Yb³⁺ charakteryzuje się konfiguracją elektronową 4f¹³, dającą w efekcie sprzężenia typu spin-orbita jedynie dwa poziomy energetyczne.¹⁵ Pasma absorpcji (lub wzbudzenia), widoczne na Rys. 2 jest skutkiem wzbudzenia jonów Yb³⁺ ze stanu podstawowego ²F_{7/2} do wzbudzonego ²F_{5/2}. Brak wyższych stanów wzbudzonych uniemożliwia absorpcję w stanie wzbudzonym i sprzyja przeniesieniu energii do jonów znajdujących się w najbliższym otoczeniu. Jony Yb³⁺ m.in. z tego względu są doskonałymi sensybilizatorami promieniowania podczerwonego wykorzystywanymi do otrzymania zjawiska up-konwersji. Poza tym, umiejscowione w otoczeniu o silnym wpływie pola krystalicznego, jony Yb³⁺ wykazują szerokie pasmo absorpcji, co dodatkowo zwiększa efektywność procesu up-konwersji.



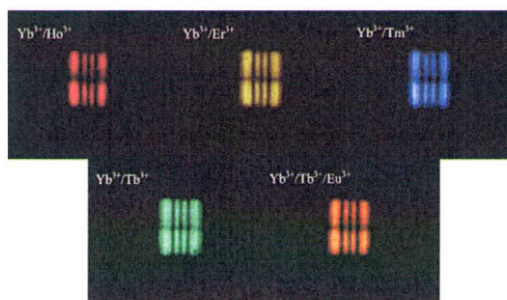
Rys. 2. Widma wzbudzenia (linia przerywana) oraz emisji (linia ciągła) fosforanów REPO₄:Yb³⁺/Ln³⁺.

Widma luminescencji przedstawione na Rys. 2 wykazują wąskie pasma emisji, charakterystyczne dla jonów Ln³⁺. Maksima emisji wybranych jonów, przypadają w zakresie widzialnym spektrum. W przypadku badań, których wyniki przedstawione są w pracy H1, użyto takich stężeń jonów domieszki, które zagwarantowały intensywną emisję, umożliwiającą porównanie wybranych matryc fosforanowych. W przypadku zastosowania jonu Ho³⁺ jako domieszki, maksimum emisji przypadało w zakresie czerwonym spektrum, około 650 nm (w

Tm³⁺ 90

wyniku przejścia elektronowego $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$). Domieszkowanie jonami Er^{3+} , skutkowało zieloną barwą up-konwersji, z maksimum emisji około 535 nm (przejścia $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$). Natomiast użycie jonów Tm^{3+} dało barwę niebieską luminescencji (maksimum około 475 nm, przejście $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$). Co ciekawe, w przypadku próbek domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} uzyskano także up-konwersję w zakresie ultrafioletu, będącą efektem stosunkowo mało efektywnego procesu czterofotonowego (i przejścia $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, jonów Tm^{3+}). Wynik ten potwierdza dobre właściwości fosforanów $REPO_4$ jako matryc, w otrzymywaniu materiałów up-konwertujących.

Próbki domieszkowane jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} wykazywały emisję charakterystyczną dla jonów Tb^{3+} , z maksimum około 535 nm (przejście $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Materiały zawierające w swojej strukturze jony Yb^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} , wykazywały właściwości obu aktywatorów emisji, przy czym uzyskana barwa up-konwersji, ze względu na zastosowane stężenia domieszek (10% Yb^{3+} , 20% Tb^{3+} i 5% Eu^{3+}) przypadała na pomarańczowo-czerwony zakres spektrum i była efektem głównie obecności przejść elektronowych $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (585 nm) i $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610 nm) jonów Eu^{3+} . Najbardziej intensywną luminescencję zarejestrowano dla próbek $LaPO_4$ i $GdPO_4$ domieszkowanych 20% Yb^{3+} i 0,5% Tm^{3+} . Również próbki $YPO_4:10\%Yb^{3+}, 20\%Tb^{3+}, 5\%Eu^{3+}$ i $LuPO_4:10\%Yb^{3+}, 20\%Tb^{3+}$ charakteryzowały się intensywną up-konwersją.



Rys. 3. Barwa luminescencji fosforanu YPO_4 domieszkowanego jonami Yb^{3+} i Ln^{3+} pod wpływem naświetlania promieniowaniem o dł. fali 980 nm.

Mechanizm up-konwersji w badanych materiałach został określony poprzez wyznaczenie zależności intensywności luminescencji od energii lasera wzbudzającego. Zależność pomiędzy intensywnością emisji oraz intensywnością wzbudzenia można określić za pomocą równania:

$$I_{UC} = \alpha(I_P)^n,$$

gdzie α jest współczynnikiem proporcjonalności, natomiast wykładnik potęgi n , reprezentuje liczbę fotonów biorących udział w procesie up-konwersji. Analizując otrzymaną liczbę fotonów oraz strukturę elektronową użytych jonów domieszek, a także zarejestrowane zaniki luminescencji, zaproponowano, że za emisję jonów Ho^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} odpowiedzialny jest proces ETU, oparty o sekwencyjne przeniesienie energii pomiędzy jonami Yb^{3+} i ww. jonami domieszki. W zależności od energii poziomu z którego następuje emisja, wymagany jest proces dwu-, trój- lub czterofotonowy (schemat procesów energetycznych przedstawiono w dalszej części opisu na Rys. 14 (i w pracach H9-H11)). Za luminescencję materiałów domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} (lub Tb^{3+} i Eu^{3+}), odpowiada nieco odmienny proces, wspomniany we wstępie, tj. kooperatywne przeniesienie energii, CET. W tym przypadku, musi nastąpić jednoczesne przeniesienie energii od dwóch jonów Yb^{3+} do jonu Tb^{3+} lub Eu^{3+} , ze względu na dużą przerwę energetyczną pomiędzy stanami podstawowym i wzbudzonym w tych jonach. Bardziej szczegółowo jest to omówione w dalszej części opisu (Rys. 6). Warto zauważyć, że emisja związana z wystąpieniem mechanizm ETU była intensywniejsza w materiałach o strukturze jednoskośnej, natomiast bardziej intensywną emisję opartą o mechanizm CET

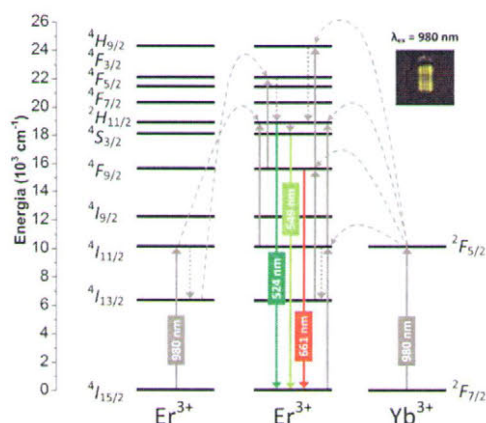
zaobserwowano w układach o strukturze tetragonalnej. Rys. 3 przedstawia barwę luminescencji zarejestrowaną dla ww. materiałów.

Jednym z etapów prowadzonych badań było porównanie właściwości strukturalnych i luminescencyjnych fosforanów YPO_4 , LaPO_4 oraz GdPO_4 domieszkowanych zmienną ilością jonów Yb^{3+} i Er^{3+} (praca H2). Badania te potwierdziły stabilność struktury jak i składu fazowego produktów w zakresie użytych stężeń, tj. 5-30% Yb^{3+} i 0.25-5% jonów Er^{3+} . Poszczególne produkty, różniły się jedynie rozmiarem komórki elementarnej, przy czym, ze względu na różnice w wielkości promienia jonowego pomiędzy jonami domieszek i tworzącymi matrycę (ze względu na kontrakcję lantanowców jony Yb^{3+} mają najmniejszy promień jonowy spośród użytych jonów), próbki domieszkowane wykazywały zmniejszenie się rozmiaru komórki krystalograficznej wraz ze wzrostem stężenia jonów domieszek. Analiza widm emisji próbek o różnym stopniu domieszkowania wykazała, że stężenie jonów Yb^{3+} dające największą intensywność emisji wynosi 25% w przypadku fosforanów $\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ i $\text{GdPO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ lub 20% gdy badanymi materiałami były fosforany $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$. Stężenie jonów Yb^{3+} około 20%, jest najczęściej stosowanym w badaniach up-konwersji materiałów.^{16,17} Wyższe stężenie powodowało wygaszenie luminescencji na skutek procesu wstecznego przeniesienia energii (ang. *backward energy transfer*, BET). Optymalne stężenie jonów Er^{3+} ustalono na poziomie 1%. Wyższe stężenie skutkowało, znaną dla jonów Er^{3+} bezpromienistą relaksacją krzyżową (ang. *cross-relaxation*, CR) zmniejszającą intensywność luminescencji.

Zmiany otoczenia jonów Er^{3+} wywołane wzrostem stężenia jonów Yb^{3+} lub różnicami pomiędzy wybranymi trzema matrycami zobrazowano poprzez wyznaczanie stosunku zintegrowanej intensywności pasm zielonego do czerwonego (*green* $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ to *red* $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ratio, GR). Jak się nieoczekiwanie okazało, wzrost stężenia jonów Yb^{3+} jak również i jonów Er^{3+} spowodował wzrost wartości parametru GR, w przeciwieństwie do wcześniejszych doniesień literaturowych.^{18,19} Parametr ten, zależy od wielu czynników, takich jak energia lasera wzbudzającego, temperatura, stężenie jonów domieszek, czystość fazowa oraz rozmiar krystalitów. W przypadku badanych układów, wzrost parametru GR wynikał ze zmniejszenia się rozmiarów komórki krystalograficznej, a tym samym, zmiany lokalnego otoczenia jonów emitujących, Er^{3+} oraz odległości międzyjonowych. Zmniejszenie odległości pomiędzy jonami Er^{3+} przyczyniło się do zwiększenia wpływu relaksacji krzyżowej na obserwowaną emisję, a tym samym, na jej barwę. Analiza zaobserwowanych zależności, nasunęła także przypuszczenie, że za luminescencję jonów Er^{3+} odpowiada mechanizm opierający się na przeniesieniu energii od jonów Yb^{3+} ale także pomiędzy jonami Er^{3+} (gdzie jeden z jonów Er^{3+} jest donorem, a drugi akceptorem energii). Wyjaśnia to także zwiększenie się intensywności przejść w zakresie zielonym spektrum, tj. $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ wraz ze wzrostem stężeń domieszek. Propozycję mechanizmu przedstawiono na Rys. 4.

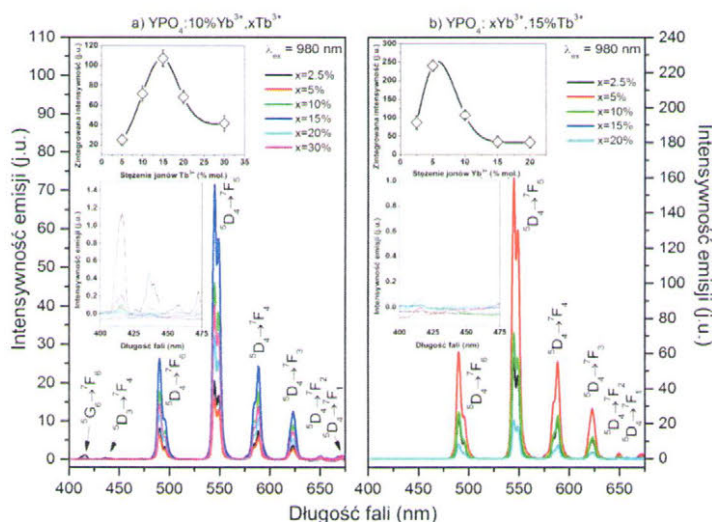
Znaczącą część przeprowadzonych badań poświęcono układom domieszkowanym jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} wykazującym zjawisko up-konwersji, w wyniku kooperatywnego przeniesienia energii (prace H3-H5). Jak wspomniano wcześniej, tego typu emisja, dotychczas była stosunkowo słabo zbadana. Wynikało to z niskiej efektywności tego procesu, a co za tym idzie, niskiej intensywności emisji. Jednak, jak się okazało w wyniku przeprowadzonych badań, up-konwersja w fosforanach REPO_4 (RE = Y, La lub Gd) domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} może być intensywna. W celu dokładnego zanalizowania procesów energetycznych zachodzących w badanych materiałach, otrzymano fosforany domieszkowane zmiennymi ilościami jonów Yb^{3+} (0-40%) jak i Tb^{3+} (0-20%). Dzięki temu otrzymano także próbki zoptymalizowane pod kątem intensywności emisji pod wpływem promieniowania o dł. fali około 980nm oraz 365 nm.

Tomasz S.



Rys. 4. Schemat procesów przeniesienia energii w fosforanach, REPO₄ domieszkowanych jonami Yb³⁺ i Er³⁺ oraz up-konwersja próbki GdPO₄:25%Yb³⁺,1%Er³⁺ pod wpływem naświetlania laserem o dł. fali 980 nm.

Kooperatywne przeniesienie energii w fosforanach, REPO₄:Yb³⁺,Tb³⁺, po wzbudzeniu promieniowaniem o dł. fali wynoszącej 980 nm skutkuje intensywną, charakterystyczną zieloną emisją pochodzącą od jonów Tb³⁺. Maksimum emisji, które występuje około 545 nm, związane jest z przejściem ⁵D₄→⁷F₅. Również pozostałe przejścia z poziomu wzbudzonego jonu Tb³⁺ - ⁵D₄ zostały zaobserwowane. Ciekawym zjawiskiem była emisja związana z przejściami z wyższych poziomów energetycznych jonu Tb³⁺, tj. ⁵G₆→⁷F₅ i ⁵D₃→⁷F₄, do której wymagane jest zaistnienie dwuetapowego procesu przeniesienia energii, gdzie po pierwszym etapie, kooperatywnym przeniesieniu energii musi nastąpić absorpcja w stanie wzbudzonego. Przykładowe widmo emisji zaprezentowano na Rys. 5.



Rys. 5. Widma emisji fosforanów YPO₄:Yb³⁺,Tb³⁺ o różnym stopniu domieszkowania oraz zależność zintegrowanej intensywności emisji od stężenia jonu domieszki.

Materiały domieszkowane jonami Yb³⁺ i Tb³⁺, mogą wykazywać szereg innych procesów, których obecność została zaobserwowana. Ze względu na obecność jonów Tb³⁺, możliwe jest uzyskanie także emisji pod wpływem promieniowania z zakresu UV. Widma wzbudzenia próbek, REPO₄:Yb³⁺,Tb³⁺ wykazują szerokie pasmo z maksimum około 210-225 nm pochodzące od przejść f-d elektronowych (4f⁸→4f⁷5d¹) oraz mniej intensywne pasma pochodzące od przejść f-f elektronowych jonu Tb³⁺. Próbkę opartą o matrycę GdPO₄ wykazywały także pasmo

pochodzące od przeniesienia energii pomiędzy jonami Gd^{3+} i Tb^{3+} z maksimum około 272 nm. Powyższe obserwacje czynią otrzymane materiały luminoforami o dwuzakresowym wzbudzeniu. Fosforany domieszkowane jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} wykazują zieloną emisję, zarówno po naświetlaniu promieniowaniem z zakresu UV jak i NIR (980 nm). Może to mieć znaczenie praktyczne, np. w projektowaniu znaczników lub zabezpieczeń dokumentów lub w daktyloskopijnym obrazowaniu odcisków palców.²⁰ Ponadto, nanomateriały bazujące na $GdPO_4$ wykazywały właściwości magnetyczne dzięki obecności jonu Gd^{3+} w swojej strukturze (paramagnetyzm).

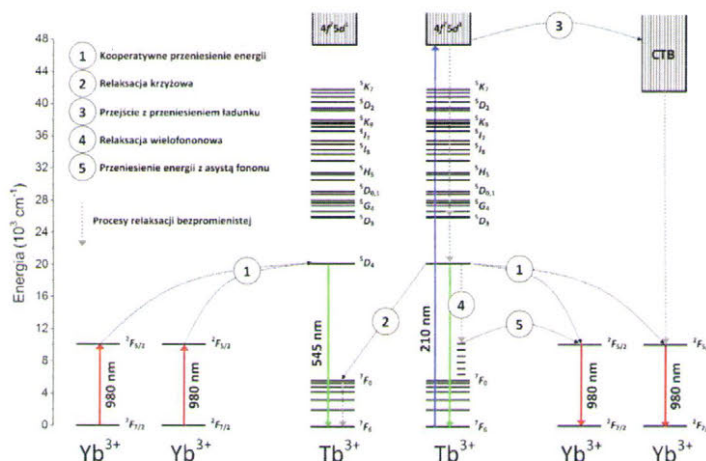
Zaobserwowano, że pasmo wzbudzenia, będące efektem przejść f-d elektronowych jonu Tb^{3+} , zmienia swoją intensywność wraz ze zwiększeniem się ilości jonów Yb^{3+} w strukturze nanomateriału (prace H3-H5 oraz H7 i H8). Okazało się to efektem kolejnego procesu zachodzącego w badanych nanomateriałach, tj. przejścia z przeniesieniem ładunku, $Tb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$. Jony Tb^{3+} ulegają dość łatwo utlenieniu do Tb^{4+} , natomiast jony Yb^{3+} mogą zostać zredukowane do Yb^{2+} . Proces ten zachodzi, dzięki absorpcji fotonu z zakresu promieniowania UV przez jony Tb^{3+} . Jony Yb^{3+} , z jednej strony umożliwiają zajście procesu up-konwersji, są sensybilizatorami promieniowania podczerwonego, z drugiej strony, wygaszają emisję jonów Tb^{3+} uzyskaną poprzez wzbudzenie w zakresie UV. Ponadto, jony Tb^{3+} również oddziałują na siebie, skutkiem czego jest wygaszenie stężeniowe lub relaksacja krzyżowa i zmniejszenie intensywności emisji powyżej krytycznego stężenia jonów Tb^{3+} .^{21,22} Optymalną, najbardziej intensywną luminescencję pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem o dł. fali 365 nm uzyskano dla próbek: $YPO_4:5\%Yb^{3+}, 15\%Tb^{3+}$; $LaPO_4:10\%Yb^{3+}, 15\%Tb^{3+}$ oraz $GdPO_4:10\%Yb^{3+}, 10\%Tb^{3+}$.

Up-konwersja w fosforanach $REPO_4$ domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} była intensywna jedynie przy zastosowaniu wysokiego stężenia jonów Tb^{3+} powyżej 20%. Jednocześnie stężenie jonów Yb^{3+} , nie mogło być wyższe niż 10% ze względu na wspomniany we wstępie, konkurencyjny do up-konwersji proces wstecznego przeniesienia energii. Proces ten został dokładniej zbadany w materiałach opartych o borany pierwiastków ziem rzadkich, co jest omówione w dalszej części opisu (oraz w pracy H7). Fosforany wykazywały najbardziej intensywną emisję po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali około 980 nm, gdy skład materiału był następujący: $YPO_4:5\%Yb^{3+}, 15\%Tb^{3+}$; $LaPO_4:10\%Yb^{3+}, 40\%Tb^{3+}$ lub $GdPO_4:5\%Yb^{3+}, 30\%Tb^{3+}$.

Analiza zaników luminescencji wykazała znaczące zmniejszenie wartości luminescencyjnych czasów życia wraz ze wzrostem stężenia jonów sensybilizatora jak i aktywatora luminescencji. Wartości luminescencyjnych czasów życia jonów Tb^{3+} wahały się od około 1.6 do około 7 ms, gdy próbki wzbudzano promieniowaniem z zakresu ultrafioletu lub od 2 do około 7 ms gdy dł. fali promieniowania wzbudzającego wynosiła 940 nm. Na podstawie otrzymanych danych, obliczono wydajności procesów CET jak i BET, uzyskując potwierdzenie wzrastającej efektywności procesu CET wraz ze wzrostem stężenia jonów Tb^{3+} przy jednoczesnym wzroście znaczenia procesu konkurencyjnego gdy stężenie jonów Yb^{3+} również wzrasta. W materiałach opartych o fosforan $LaPO_4$, wydajność procesu wstecznego przeniesienia energii wzrasta wraz ze wzrostem stężenia jonów Yb^{3+} , aż do osiągnięcia poziomu około 10% zawartości jonów Yb^{3+} w próbce. Wyjaśnia to uzyskane wartości optymalnego składu otrzymanych nanomateriałów pod kątem uzyskanej intensywności emisji. Wsteczne przeniesienie energii może nastąpić z jonu Tb^{3+} kooperatywnie do dwóch jonów Yb^{3+} lub w wyniku przeniesienia energii z asystą fononu (Rys. 6).

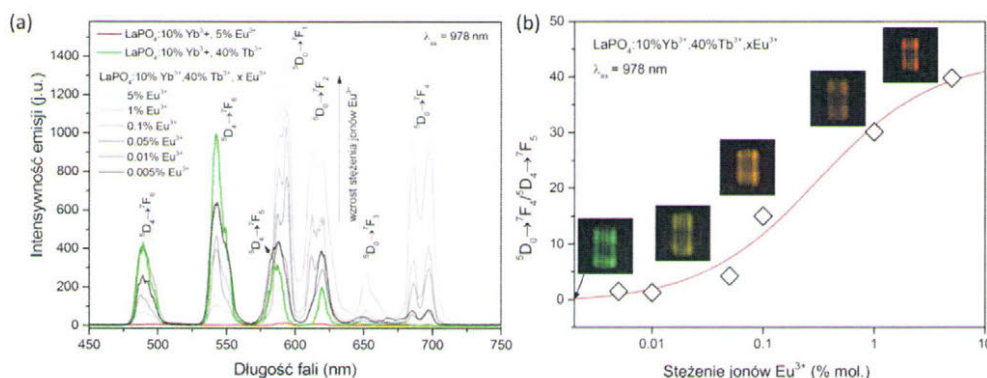
Tomasz P

Pomiar zależności intensywności up-konwersji od mocy lasera wzbudzającego wykazał dwufotonowy charakter procesu odpowiedzialnego za powstałą emisję co zgadza się z zaproponowanym mechanizmem - kooperatywnego przeniesienia energii, jako stojącym za obserwowaną emisją. Schemat procesów mogących zachodzić w próbkach domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} przedstawiony jest na Rys. 6.



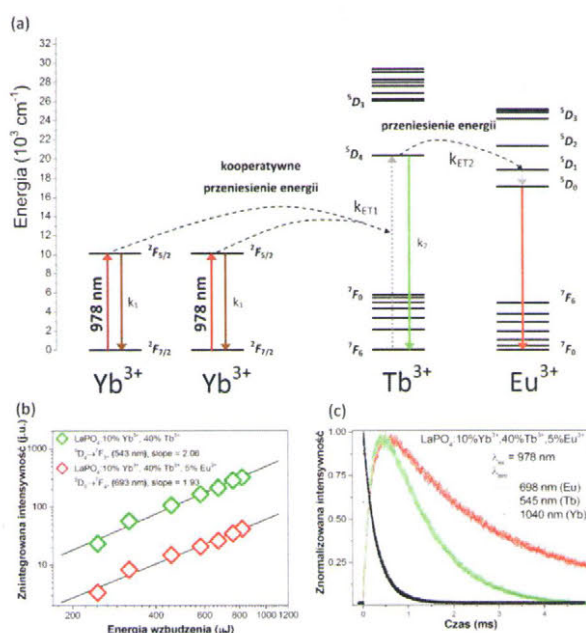
Rys. 6. Schemat procesów energetycznych mogących zachodzić w materiałach domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} .

Kooperatywne przeniesienie energii zostało także wykorzystane przy projektowaniu nanomateriałów wykazujących emisję od jonów Eu^{3+} (praca H6). Up-konwersja jonów Eu^{3+} jest rzadkim i nieefektywnym procesem, trudnym do uzyskania. Aby zwiększyć intensywność emisji jonów Eu^{3+} domieszkowanych do matrycy LaPO_4 , wykorzystano dwustopniowe przeniesienie energii w układzie domieszkowanym trzema rodzajami jonów: Yb^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} . W pierwszym etapie, wzbudzeniu na skutek CET ulegają jony Tb^{3+} . Następnie energia wzbudzenia przeniesiona zostaje do jonów Eu^{3+} . Przeniesienie energii pomiędzy jonami Tb^{3+} i Eu^{3+} jest znanym procesem, jednak w celu uzyskania up-konwersji jonów Eu^{3+} zostało wykorzystane pierwszy raz. Jony Tb^{3+} i Eu^{3+} mają poziomy wzbudzone o zbliżonej energii, stąd proces przeniesienia energii jest niezwykle wydajny. Co więcej, w zależności od składu otrzymanego nanomateriału, możliwe było przestrojenie barwy emisji od zielonej do czerwonej wraz ze wzrostem stężenia jonów Eu^{3+} w materiale. Poniżej przedstawiono widma emisji badanych materiałów (Rys. 7).



Rys. 7. Widma up-konwersji (a) oraz barwa emisji (b) nanokrystalicznych fosforanów $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$.

Widma emisji otrzymanych materiałów charakteryzują się złożoną strukturą na którą składają pasma emisji pochodzącej od jonów Tb^{3+} i Eu^{3+} . W zależności od składu, na widmie dominują pasma pochodzące od jonu Tb^{3+} , związane z przejściami z poziomu $^5\text{D}_4$, gdy stężenie jonów Eu^{3+} jest niewielkie lub gdy stężenie jonów Eu^{3+} jest większe od 0.05%, najbardziej intensywne stają się pasma pochodzące od jonów Eu^{3+} , związane z przejściami z poziomu $^5\text{D}_0$. Warto zauważyć, że domieszkowanie jonami Tb^{3+} zwiększa kilkudziesięciokrotnie intensywność procesu wzbudzenia jonów Eu^{3+} (emisja próbki bez dodatku jonów Tb^{3+} przedstawiona jest na Rys. 7a linią czerwoną). Innym efektem dwustopniowego procesu przeniesienia energii jest znaczne wydłużenie zaników luminescencji jonów Eu^{3+} . Obliczone na podstawie zarejestrowanych zaników, luminescencyjne czasy życia wynoszą około 5 ms, jednak znacznemu wydłużeniu uległ narost luminescencji (będący efektem przeniesienia energii), przy czym obliczono, że dla próbki domieszkowanej najmniejszą ilością jonów Eu^{3+} wynosił on ponad 10 ms. Poniżej przedstawiono schemat procesów energetycznych zachodzących w próbkach $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$. Na Rys. 6c dobrze widoczne jest ja przebiega proces przeniesienia energii w czasie. Wraz ze zmniejszeniem się intensywności emisji pochodzącej od jonów Yb^{3+} następuje wzrost intensywności emisji pochodzącej od jonów Tb^{3+} . Energia zostaje przeniesiona do jonów Tb^{3+} , które działają wygaszająco na jony Yb^{3+} . W trakcie osiągania maksimum emisji, której źródłem są jony Tb^{3+} następuje wzrost intensywności emisji pochodzącej od jonów Eu^{3+} , która ma maksymalną wartość gdy jony Yb^{3+} przekazały praktycznie całkowicie całą swoją energię, uległy wygaszeniu, natomiast jony Tb^{3+} rozpoczęły już proces relaksacji. W przedstawionym zestawieniu krzywych zaniku, widać wyraźnie, że najdłużej trwającym procesem jest kooperatywne przeniesienie energii, co oczywiście wynika ze specyfiki tego procesu. Na podstawie zarejestrowanych zaników emisji obliczono wartości stałych przeniesienia energii oraz wydajności tych procesów dla próbki $\text{LaPO}_4:10\%\text{Yb}^{3+},40\%\text{Tb}^{3+},5\%\text{Eu}^{3+}$, które wynoszą kolejno: $k_{ET1} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k_{ET2} = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $\eta_{ET1} = 28.59\%$ oraz $\eta_{ET2} = 91.40\%$. Dane te potwierdzają znaną wysoką efektywność procesu przeniesienia energii pomiędzy jonami Tb^{3+} i Eu^{3+} .

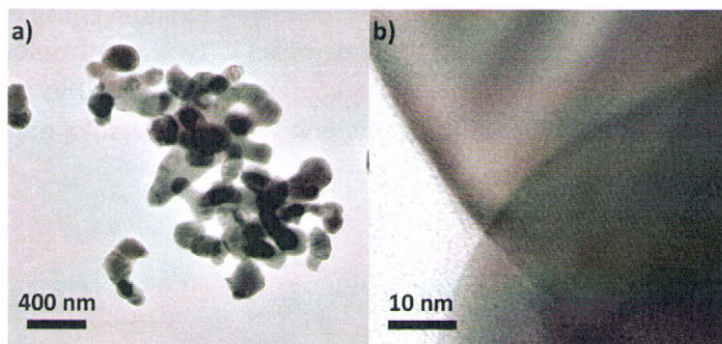


Rys. 8. Schemat procesów energetycznych mogących zachodzić w materiałach domieszkowanych jonami Yb^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} (a); zależność intensywności emisji od energii lasera wzbudzającego (b); zaniki luminescencji zarejestrowane przy różnej długości fali dla próbki $\text{LaPO}_4:10\%\text{Yb}^{3+},40\%\text{Tb}^{3+},5\%\text{Eu}^{3+}$.

Borany pierwiastków ziem rzadkich jako matryce dla jonów Yb^{3+} i Tb^{3+} (prace H7 i H8)

Borany pierwiastków ziem rzadkich są grupą nieorganicznych materiałów stosunkowo dobrze znaną i zbadaną ze względu na ich zastosowanie jako luminofory. W większości znanych doniesień literaturowych, borany stanowią matrycę dla jonów Eu^{3+} lub Tb^{3+} .^{7,23} Luminescencja materiałów opartych o borany, REBO_3 może zostać uzyskana pod wpływem promieniowania z zakresu ultrafioletu próżniowego lub ultrafioletu.^{24,25} Dodatkowym czynnikiem przemawiającymi na korzyść zastosowania boranów REBO_3 jako matryc dla emitujących jonów Ln^{3+} jest ich chemiczna i termiczna stabilność, pozwalająca także na zastosowania w takich obszarach jak oświetlenie czy produkcja wyświetlaczy. Z tego względu wybrano dwa związki, YBO_3 oraz GdBO_3 jako matryce dla jonów Yb^{3+} i Tb^{3+} wykazujących zjawisko up-konwersji. Dotychczas, borany REBO_3 rzadko były badane pod kątem zastosowania ich w otrzymaniu up-konwersji, a jedyne znane badania dotyczyły materiałów domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Er^{3+} .²⁶ W pracach H7 i H8 wykazano, że borany REBO_3 mogą stanowić dobrą matrycę dla jonów Yb^{3+} i Tb^{3+} , a uzyskana emisja jest intensywna.

Otrzymane metodą zol-żel produkty, charakteryzowały się stosunkowo dużymi rozmiarami kryształitów, wynoszącymi około 200 do 500 nm. Wyrzutowane w temp. 900 °C, produkty wykrywały jako pseudo-waterytowe borany o strukturze jednoskośnej, C2/c .²⁷ Zastosowano stężenia jonów Yb^{3+} lub Tb^{3+} wynoszące od 1 do 30%. Dzięki temu możliwe było uzyskanie optymalnego składu materiału, który zapewniał najbardziej intensywną emisję pod wpływem naświetlania promieniowaniem o dł. fali około 980 nm. Na Rys. 9 przedstawiono zdjęcia TEM otrzymanego boranu $\text{YBO}_3:10\%\text{Yb}^{3+},5\%\text{Tb}^{3+}$.

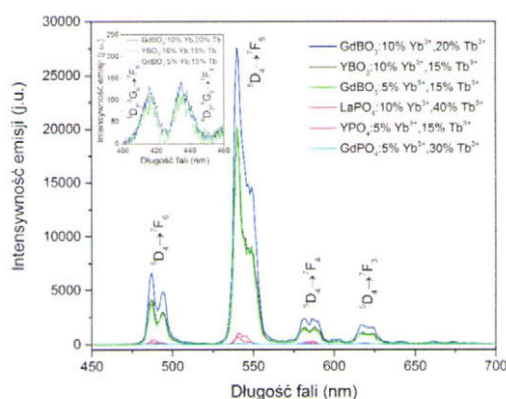


Rys. 9. Zdjęcia TEM boranu $\text{YBO}_3:10\%\text{Yb}^{3+},5\%\text{Tb}^{3+}$.

Podobnie jak w przypadku wcześniej omówionych fosforanów domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} , również borany wykazywały dwuzakresową luminescencję o barwie zielonej, pod wpływem promieniowania z zakresu UV jak i NIR. Widma wzbudzenia otrzymanych materiałów charakteryzowały się szerokim i intensywnym pasmem z maksimum około 235 nm oraz mniej intensywnym, przy dł. fali około 275 nm. Borany $\text{GdBO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ wykazywały także wąskie, intensywne pasmo przy dł. fali 272 nm, będące efektem przeniesienia energii od jonów Gd^{3+} do Tb^{3+} . Fotony o energii z zakresu UV (200-300 nm) mogą powodować wzbudzenie elektronów z podpowłoki 4f jonu Tb^{3+} do podpowłoki 5d generując tym samym dwie konfiguracje elektronowe: wysokospinową, ^9D oraz niskospinową, ^7D .²⁸ Stan wzbudzony ^9D , ma niższą energię niż ^7D ze względu na regułę Hund'a, jednakże przejście $^7\text{F}_6 \rightarrow ^9\text{D}$ jest sponowo-wzbronione.²⁸ Z tego względu prawdopodobieństwo wzbudzenia jonów Tb^{3+} do stanu ^7D jest wyższe, a powiązane z przejściem pasmo wzbudzenia ma z reguły większą intensywność, co zostało zaobserwowane także w przypadku badanych boranów. Na widmach wzbudzenia fosforanów $\text{REPO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ nie zaobserwowano pasma pochodzącego od

przejścia ${}^7F_6 \rightarrow {}^9D$. Podobnie jak w przypadku fosforanów domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} , również borany wykazywały zmniejszającą się intensywność pasma wzbudzenia, związanego z przejściem ${}^7F_6 \rightarrow {}^7D$ wraz ze wzrostem stężenia jonów Yb^{3+} . Również w tym przypadku przyczyną zaobserwowanego trendu było wystąpienie zjawiska przeniesienia ładunku od jonów Tb^{3+} do Yb^{3+} . Widma wzbudzenia w zakresie podczerwieni, wykazały intensywne pasmo o niewielkiej szerokości spektralnej z maksimum przy dł. fali 972 nm pochodzące od przeniesienia energii pomiędzy jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} .

Zmierzone widma emisji pod wpływem promieniowania o dł. fali 235 nm charakteryzowały typowe dla jonu Tb^{3+} pasma emisji pochodzące od przejść ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3}$ z maksimum przy około 544 nm. W zakresie zastosowanych stężeń jonów domieszek, największą emisję uzyskano dla próbek domieszkowanych 10 i 15% Tb^{3+} . Powyżej tych stężeń następowało wygaszenie luminescencji na skutek oddziaływań pomiędzy jonami Tb^{3+} (wygaszenie stężeniowe i relaksacja krzyżowa). Jony Yb^{3+} wygaszały luminescencję pod wpływem promieniowania UV już od najmniejszych, zastosowanych stężeń. Widma emisji pod wpływem promieniowania o dł. fali 972 nm, wykazywały zbliżoną charakterystykę do widm zmierzonych przy wzbudzeniu UV, z typowymi pasmami pochodzącymi od przejść elektronowych jonu Tb^{3+} . Zaobserwowana up-konwersja była wyraźnie zależna od stężenia jonów domieszki, przy czym najbardziej intensywną emisję zaobserwowano dla próbki $\text{YBO}_3:10\%\text{Yb}^{3+},15\%\text{Tb}^{3+}$. Podobnie jak w przypadku materiałów $\text{REPO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$, również emisja boranów była efektem procesu dwufotonowego, co zostało potwierdzone poprzez pomiar zależności intensywności emisji od energii lasera wzbudającego. Poniżej przedstawiono zestawienie widm up-konwersji, zarejestrowane dla próbek wykazujących najbardziej intensywną emisję spośród innych próbek otrzymanych z zastosowaniem danej matrycy.

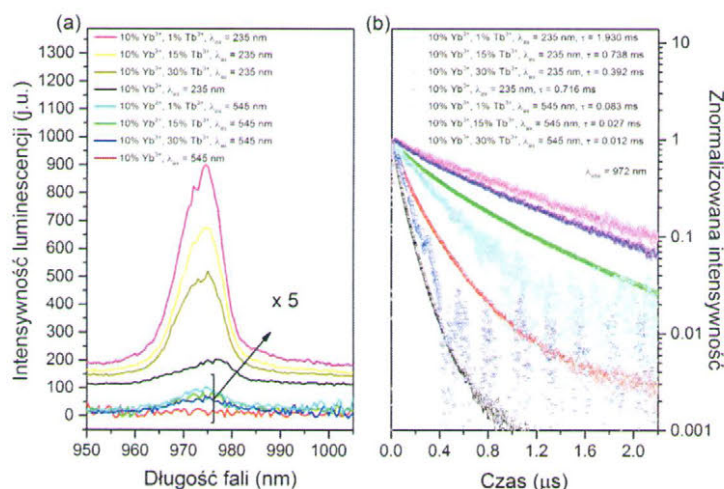


Rys. 10. Widma emisji materiałów domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} pod wpływem wzbudzenia laserem o dł. fali 972 nm.

Otrzymane borany domieszkowane jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} znacznie przewyższały swoją emisją wcześniej omówione fosforany REPO_4 . Wynika to najprawdopodobniej z nanokrystaliczności fosforanów w przeciwieństwie do boranów. Jak wiadomo, materiały nanokrystaliczne wykazują zmniejszoną intensywność emisji w stosunku do ich grubokrystalicznych odpowiedników. Jest to przede wszystkim efektem zwiększonego udziału wygaszeń powierzchniowych w nanomateriałach, w których znaczna część jonów tworzących strukturę znajduje się na powierzchni nanokrystalitów.^{29–33}

Borany $\text{YBO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ zanalizowano także pod kątem procesu przeciwnego do up-konwersji – konwersji energii w dół (ang. *down-conversion*). Poza zjawiskiem konwersji promieniowania z zakresu UV do widzialnego, materiały domieszkowane Yb^{3+} i Tb^{3+} mogą

także wykazywać konwersję energii z zakresu promieniowania widzialnego do podczerwieni.³⁴ Poniżej przedstawiono widma emisji oraz zaniki luminescencji wybranych materiałów w zakresie emisji jonów Yb^{3+} .



Rys. 11. Widma emisji (a) oraz zaniki luminescencji (b) $\text{YBO}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem o dł. fali 235 nm lub 545 nm.

Jak widać na Rys. 11, emisja pochodząca od jonów Yb^{3+} i zachodząca pod wpływem promieniowania o dł. fali 235 nm jest wielokrotnie bardziej intensywna niż poprzez wzbudzenie poprzez jony Tb^{3+} , tj. 545 nm. Może to świadczyć o niewielkiej efektywności procesu konkurencyjnego do up-konwersji w badanych materiałach (BET). Jest to także skutkiem niewielkiej efektywności wzbudzenia jonów Tb^{3+} bezpośrednio do poziomu $^5\text{D}_4$ ze względu na wzbroniony charakter tego procesu, przez reguły wyboru Laporte'a. Nie zmienia to faktu, iż proces ten, obniżający efektywność up-konwersji w domieszkowanych materiałach jest możliwy i prawdopodobnie jest odpowiedzialny za niską intensywność emisji w próbkach niezoptymalizowanych pod kątem zawartości domieszek.

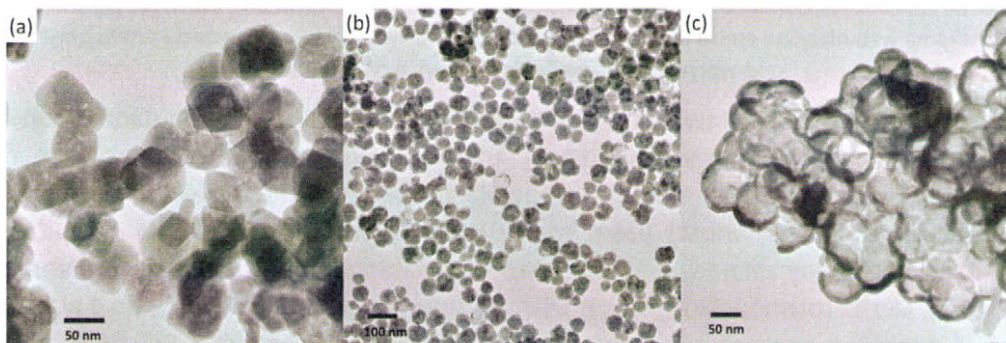
Właściwości up-konwersyjne fluorków BaREF_5 (gdzie $\text{RE} = \text{Y}$, Gg lub Lu) domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Ho^{3+} , Er^{3+} lub Tm^{3+} (praca H9)

Nanokrystaliczne fluorki są jedną z najczęściej wykorzystywanych grup związków w projektowaniu i otrzymywaniu materiałów wykazujących up-konwersję.^{35,36} Wynika to z możliwości kontrolowanej syntezy tych związków przy wykorzystaniu metod opartych o reakcję strącenia lub termicznej dekompozycji prekursorów produktu w wysokowrzących rozpuszczalnikach. Istotnym czynnikiem, ze względu na wydajność procesu up-konwersji, jest niska energia drgań sieci krystalicznej (fononów, $< 350 \text{ cm}^{-1}$), przez co wygaszenie emisji na drodze bezpromienistej jest stosunkowo niewielkie. Właściwości nanokrystalicznych fluorków umożliwiają badania nad ich zastosowaniem w biologii i medycynie, jako znaczniki luminescencyjne czy też nośniki leków.³⁷⁻⁴⁰

W przeprowadzonych badaniach, otrzymano i zanalizowano właściwości podwójnych fluorków baru i pierwiastka ziem rzadkich, typu BaREF_5 , mogące stanowić alternatywę dla najczęściej badanych w obszarze up-konwersji, fluorków typu $\text{M}^{\text{I}}\text{REF}_4$ (gdzie $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$, K). Jako jony absorbujące promieniowanie wzbudzające wykorzystano jony Yb^{3+} , najczęściej stosowane jak sensybilizatory w up-konwersji (przejście $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$). Natomiast jako aktywatory emisji użyto jony Ho^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} , wykazujące pasma emisji w zakresie światła

widzialnego. Otrzymane materiały porównano ze sobą pod kątem właściwości luminescencyjnych, strukturalnych i morfologicznych.

Metoda hydrotermalna, wykorzystana do syntezy badanych materiałów pozwoliła na otrzymanie jednofazowych produktów o strukturze regularnej typu fluorytu ($Fm\bar{3}m$). Analiza ICP-OES wykazała stosunek jonów Ba^{2+} do RE^{3+} około 1:1 w otrzymanych próbkach, potwierdzając tym samym pożądaną stechiometrię produktów. Na Rys. 12 przedstawiono zdjęcia TEM otrzymanych materiałów.



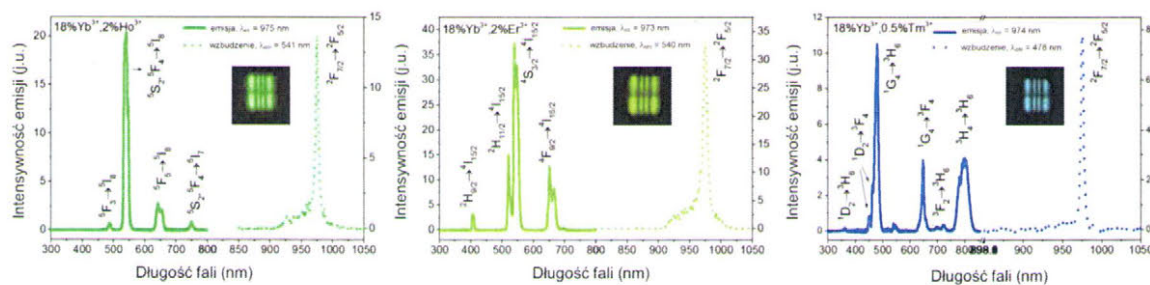
Rys. 12. Zdjęcia TEM fluorków (a) $BaYF_5:18\%Yb^{3+}, 2\%Er^{3+}$; (b) $BaGdF_5:18\%Yb^{3+}, 2\%Er^{3+}$ oraz (c) $BaLuF_5:18\%Yb^{3+}, 2\%Ho^{3+}$.

Nanomateriały bazujące na związkach $BaYF_5$ i $BaGdF_5$ wykazywały podobną morfologię i złożone były ze sferycznych nanokrystalitów o rozmiarach wynoszących około 50 nm. Odminną strukturą charakteryzowały się produkty oparte o związek $BaLuF_5$, które złożone były z krystalitów o strukturze pierścieni, w niektórych przypadkach niecałkowicie wykrystalizowanych lub zniszczonych w trakcie obróbki materiału. Ich rozmiar wynosił około 200 nm. Analiza TEM wykazała różnice pomiędzy otrzymanymi matrycami widoczną także na dyfraktogramach XRD oraz przede wszystkim, na widmach luminescencji. Zaobserwowane różnice mogą wynikać z nieznacznej odmienności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi zastosowanych jonów RE^{3+} , będącej rezultatem m.in. kontrakcji lantanowców i zmienności promienia jonowego wraz ze wzrostem masy atomowej lantanowca. Rzutuje to choćby na rozpuszczalność otrzymanych fluorków oraz charakterystykę struktury krystalograficznej złożonej z jonów Ba^{2+} , RE^{3+} i F^- .

Otrzymane materiały wykazywały intensywną up-konwersję pod wpływem naświetlania promieniowaniem o dł. fali około 980 nm. We wszystkich trzech wybranych matrycach, barwa emisji pochodzącej od jonów Ho^{3+} i Er^{3+} była zielona, natomiast materiały domieszkowane jonami Tm^{3+} wykazywały emisję o barwie niebieskiej. Ważnym osiągnięciem w przeprowadzonych badaniach było uzyskanie emisji z materiałów w formie wodnych koloidów. Właściwości spektroskopowe produktów zanalizowano wykonując pomiar widm wzbudzenia i emisji, luminescencyjnych czasów życia oraz zależności intensywności emisji od energii promieniowania wzbudzającego. Przykładowe widma wzbudzenia i emisji uzyskane dla materiałów, w których jako matrycę wykorzystano związek $BaLuF_5$ przedstawiono na Rys. 13.

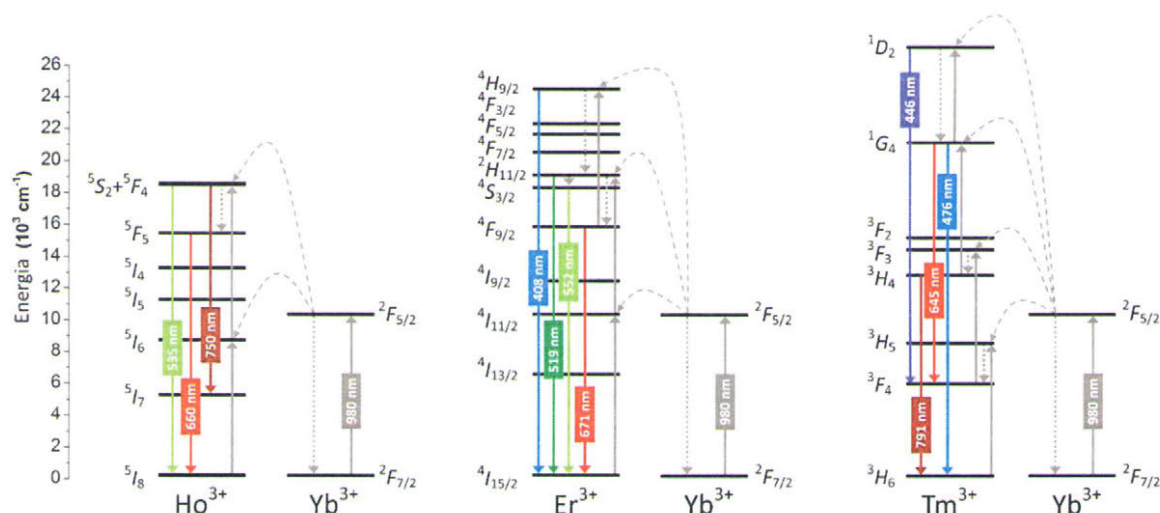
Widma wzbudzenia, zaznaczone na Rys. 13 linią przerywaną, przedstawiają wąskie i intensywne pasma pochodzące od przejścia $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ jonów Yb^{3+} , będące jednocześnie potwierdzeniem zachodzącego procesu przeniesienia energii do jonów Ho^{3+} , Er^{3+} lub Tm^{3+} .

Tomasz S.



Rys. 13. Widma wzbudzenia i emisji materiałów opartych o matrycę BaLuF₅ oraz zdjęcia emitujących próbek pod wpływem naświetlania laserem o dł. fali 980 nm.

Zarejestrowane widma up-konwersji złożone są z charakterystycznych dla danego jonu pasm emisyjnych. Największą intensywność emisji uzyskano w materiałach opartych o fluorek BaLuF₅:Yb³⁺,Ln³⁺, natomiast najslabiej emitowały próbki złożone z fluorku BaYF₅:Yb³⁺,Ln³⁺. Analiza zależności intensywności pasm emisji od energii promieniowania wzbudzającego wykazała, iż u podstawy zachodzącej emisji stoi mechanizm up-konwersyjnego przeniesienia energii (ETU). Liczba fotonów biorących udział we wzbudzeniu wynosiła od 2 do 4 w zależności od jonu i poziomu energetycznego z którego następowała emisja. Schemat procesów energetycznych zachodzących w badanych materiałach przedstawiono na Rys. 14.



Rys. 14. Schemat procesów energetycznych zachodzących w materiałach domieszkowanych jonami Yb³⁺ oraz Ho³⁺, Er³⁺ lub Tm³⁺.

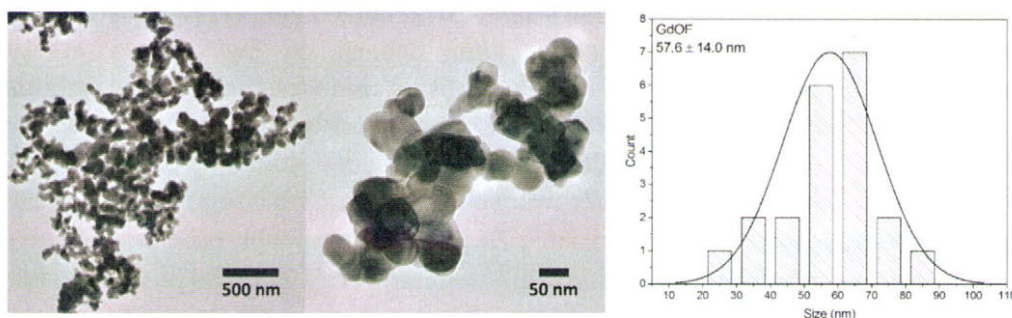
Właściwości up-konwersyjne tlenofluorku gadolinu domieszkowanego jonami Yb³⁺ i Ho³⁺, Er³⁺ lub Tm³⁺ (praca H10)

Tlenofluorki pierwiastków ziem rzadkich, REOF są znane i wykorzystywane jako dobre matryce dla luminescencyjnych jonów Ln³⁺, ze względu na niską energię sieci krystalicznej.⁴¹ Dotychczasowe badania potwierdziły, iż luminescencja tlenofluorków domieszkowanych jonami Eu³⁺ lub Tb³⁺ może być intensywna.^{22,42–48} Up-konwersja materiałów opartych o tlenofluorki jest znacznie mniej zbadana, mimo iż związki te mogą stanowić dobrą alternatywę dla powszechnie badanych materiałów fluorkowych i tlenkowych.^{49–56} Korzystną cechą tlenofluorków jest ich stosunkowo duża stabilność chemiczna i termiczna. Fluorki pierwiastków ziem rzadkich rozkładają się w wyższej temperaturze właśnie do tlenofluorków.⁵⁷ Ponadto, metody syntezy fluorków są bardziej złożone i wymagają odpowiedniego oprzyrządowania, a synteza często wymaga atmosfery gazu obojętnego.

Spośród znanych metod otrzymywania tlenofluorków typu REOF, dotychczas najczęściej stosowano metody wykorzystujące rozkład fluorków otrzymanych poprzez dekompozycję trifluorooctanów w wysokowrzących rozpuszczalnikach lub metodą hydrotermalną.^{56,58,59} W wyniku przeprowadzonych badań, opracowano metodę syntezy up-konwertujących tlenofluorków GdOF wykorzystując procesie zol-żel.⁴⁶ W podobny sposób otrzymano nanokrystaliczne tlenofluorki GdOF:Yb³⁺,Ln³⁺ (Ln = Ho, Tm, Er).

Analiza dyfraktogramów XRD potwierdziła jednofazowość produktów, które wykrywały w układzie romboedrycznym $R\bar{3}m$. Jony domieszek: Yb³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ i Er³⁺ wbudowały się w miejsce jonów Gd³⁺ w strukturze, zmieniając nieznacznie parametry struktury krystalograficznej produktu, ze względu na niewielkie różnice w wielkości promienia jonowego. Analizy EDX jak i ICP-OES potwierdziły pożądany skład produktów.

Otrzymane nanomateriały złożone były z krystalitów o średniej wielkości nie przekraczającej 80 nm. Niestety ze względu na temperaturę wygrzewania prekursora produktu, produkt wykazywał tendencję do agregacji, a krystality uległy spieczeniu. Poniżej przedstawiono zdjęcie TEM wybranego produktu.



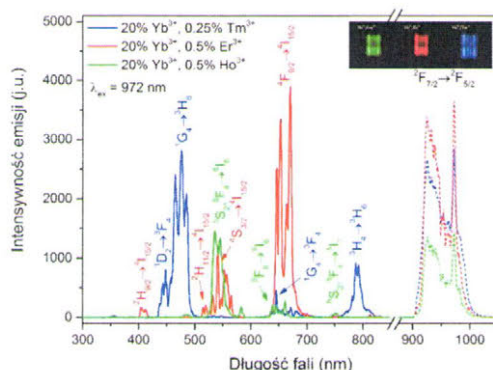
Rys. 15. Zdjęcie TEM nanokrystalicznego tlenofluorku GdOF otrzymanego metodą zol-żel.

Tlenofluorki GdOF domieszkowane wybranymi jonami, tj. Yb³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ i Er³⁺ wykazywały intensywną luminescencję pod wpływem wzbudzenia laserem o dł. fali 972 nm. Zastosowane stężenie jonów domieszek, wybrano na podstawie danych literaturowych, jako wykazujące z reguły wysoką efektywność procesu up-konwersji. Widma wzbudzenia przedstawione na Rys. 16, potwierdzają zachodzenie procesu przeniesienia energii pomiędzy jonami absorbującymi promieniowanie NIR, a jonami emitującymi. Zarejestrowane pasma wzbudzenia, będące efektem przejścia $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ jonu Yb³⁺, charakteryzują się dość dużą szerokością spektralną, co wynika ze znacznego oddziaływania pola krystalicznego, wytworzonego przez aniony O²⁻ i F⁻, na jony Yb³⁺. Jest to pożądana cecha materiałów mogących znaleźć zastosowanie w obszarach wykorzystujących diody LED jako źródło wzbudzenia lub przy projektowaniu ogniw słonecznych.

W zależności od zastosowanego jonu domieszki, maksimum emisji zarejestrowano przy około 476 nm, gdy domieszką były jony Tm³⁺ (przejście $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 535 nm, gdy domieszkowano jonami Ho³⁺ (przejście $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$) lub 671 nm, gdy użyto jonów Er³⁺ (przejście $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Związana z powyższymi przejściami barwa emisji przypadała w zakresie niebieskim (Tm³⁺), zielonym (Ho³⁺) lub czerwonym (Er³⁺). Zarejestrowane widma i intensywność poszczególnych pasm wynika z wybranej matrycy, którą stanowi tlenofluorek GdOF oraz zastosowanych stężeń jonów domieszek. Otoczenie koordynacyjne jonu Ln³⁺ może mieć wpływ na charakterystykę emisji, mimo iż jony te są stosunkowo mało na nie wrażliwe. W przypadku zastosowania większych stężeń jonów aktywatora, możliwe jest oddziaływanie

Toman N

między jonami Ln^{3+} często skutkujące wygaszeniem wyższych stanów wzbudzonych tych jonów i przesunięciem maksimum emisji w stronę spektrum o niższych energiach fali.



Rys. 16. Widma wzbudzenia (linia przerywana), emisji (linia ciągła) oraz zdjęcia luminescencji pod wpływem naświetlania laserem o dł. fali 980 nm tlenofluorków $\text{GdOF:Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$.

Zarejestrowane dla otrzymanych nanomateriałów zaniki luminescencji, wykazały stosunkowo krótką emisję po naświetlaniu laserem o dł. fali 972 nm. Krzywe charakteryzowały się także relatywnie krótkimi narostami luminescencji co świadczy o efektywnym przeniesieniu energii pomiędzy jonami i szybkim obsadzaniu wyższych stanów wzbudzonych jonów Ln^{3+} . Nanokrystaliczność produktów oraz znaczny udział jonów powierzchniowych w procesie up-konwersji, a także oddziaływania pomiędzy jonami, przyczyniły się do dwuwykładniczego charakteru zarejestrowanych zaników. Obliczone na ich podstawie luminescencyjne czasy życia wynosiły od około 20 do 24 μs , gdy próbki domieszkowano jonami Ho^{3+} , 19 do 71 μs w materiałach domieszkowanych jonami Er^{3+} i 22 do 36 μs w przypadku jonu Tm^{3+} .

Na podstawie zależności intensywności emisji od energii lasera wzbudzającego określono liczbę fotonów biorących udział w procesie up-konwersji. Co ciekawe, w niektórych przypadkach, otrzymana liczba znacząco odbiegała od teoretycznej. Odchylenia od równania określającego zależność intensywności emisji od intensywności promieniowania wzbudzającego są częste w układach rzeczywistych, w których mechanizm wzbudzenia i obsadzenia stanów wzbudzonych jonów Ln^{3+} jest bardziej złożony od teoretycznego, a często jest wypadkową wielu procesów będących w równowadze (w tym procesów wygaszających luminescencję).^{60,61} Ponadto, wzbudzenie promieniowaniem o wysokiej energii może dodatkowo zwiększać udział procesów konkurencyjnych do up-konwersji. Zjawisko to nazywane jest efektem nasycenia i może być zaobserwowane w układach o intensywnej up-konwersji.⁶⁰

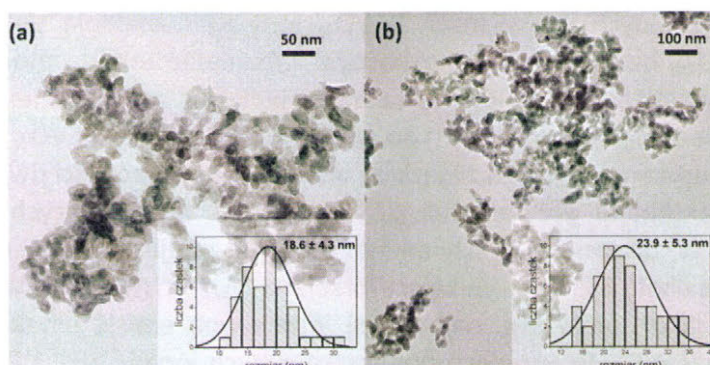
Podobnie jak w przypadku wyżej omówionych fluorków typu $\text{BaREF}_5:\text{Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$, również i w przypadku materiałów $\text{GdOF:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ głównym mechanizmem stojącym za zaobserwowaną emisją był up-konwersyjny transfer energii, ETU, który schematycznie przedstawiono na Rys. 14.

Up-konwersja w nanokrystalicznych wanadach pierwiastków ziem rzadkich domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Ho^{3+} , Er^{3+} lub Tm^{3+} (praca H11)

Nanokrystaliczne wanadany pierwiastków ziem rzadkich, REVO_4 domieszkowane jonami Ln^{3+} są grupą związków intensywnie badanych w ostatnim dziesięcioleciu, ze względu na możliwość uzyskania intensywnej luminescencji w tych materiałach oraz kluczowe właściwości pozwalające na stosowanie ich w badaniach biomedycznych.^{62–64} Up-konwersja w

wanadanach, REVO₄ jest relatywnie mało zbadanym zjawiskiem, w szczególności w przypadku materiałów, w których związki: LaVO₄ i LuVO₄ wykorzystano jako matryce. Znacznie częściej badana jest luminescencja „klasyczna”, tj. wzbudzana promieniowaniem z zakresu UV.^{65–67} W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano informacje określające przydatność wanadanów REVO₄ jako matryc w nanomateriałach wykazujących zjawisko up-konwersji. Porównano właściwości strukturalne i spektroskopowe czterech związków: YVO₄, LaVO₄, GdVO₄ i LuVO₄, domieszkowanych parami jonów: Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺ lub Yb³⁺/Tm³⁺. Stężenia jonów domieszek wybrano na podstawie znanych danych literaturowych, dotyczących nanomateriałów wykazujących up-konwersję, jako najbardziej efektywne i umożliwiające uzyskanie intensywnej emisji.

Wanadany wykazują właściwości strukturalne zbliżone do wcześniej omówionych fosforanów pierwiastków ziem rzadkich. Również sposoby ich otrzymywania są podobne. Nanomateriały otrzymano wykorzystując metodę zol-żel Pechiniego, otrzymując produkty o strukturze tetragonalnej w przypadku YVO₄:Yb,Ln³⁺, GdVO₄:Yb,Ln³⁺ i LuVO₄:Yb,Ln³⁺ (*I4₁/amd*) lub jednoskośnej w grupie wanadanów lantanu, LaVO₄:Yb,Ln³⁺ (of *P2₁/n*). Nanomateriały wykazywały czystość fazową oraz pożądany skład pierwiastkowy, co zostało potwierdzone metodą analizy ICP-OES. W wyniku domieszkowania zmianie uległy jedynie parametry krystalograficzne komórek elementarnych co było wynikiem różnicy wielkości promieni jonowych, pomiędzy jonami domieszek i zastępowanymi w strukturze. Otrzymane nanokrystality charakteryzowały się niewielkimi rozmiarami, nieprzekraczającymi 30 nm. Poniżej zaprezentowano przykładowe zdjęcie TEM produktu.

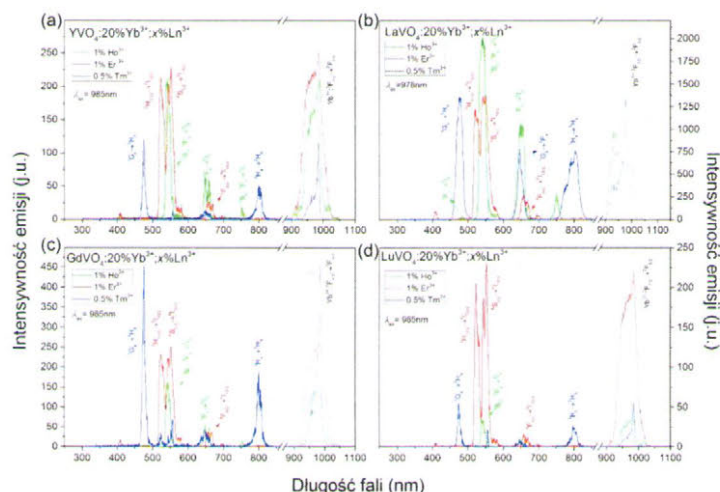


Rys. 17. Zdjęcia TEM nanokrystalicznych wanadanów (a) YVO₄:20%Yb³⁺, 1%Ho³⁺ oraz (b) LaVO₄:20%Yb³⁺, 1%Er³⁺.

Wanadany REVO₄ domieszkowane wybranymi jonami wykazywały up-konwersję w zakresie światła widzialnego, pod wpływem naświetlania promieniowaniem o dł. fali około 980 nm. Na Rys. 18 przedstawiono widma wzbudzenia i emisji otrzymanych produktów.

Przedstawione widma wzbudzenia charakteryzuje obecność szerokiego pasma z maksimum około 980 nm, pochodzącego od absorpcji jonów Yb³⁺ i następującego po niej przeniesienia zaabsorbowanej energii do jonów emitujących. Wynikiem wzbudzenia w tym zakresie jest emisja pozostałych jonów domieszek, wraz wystąpieniem charakterystycznych dla danego jonu wąskich pasm emisji w zakresie od 400 do 850 nm. Najintensywniej emitującą próbką był wanadan LaVO₄:20%Yb³⁺, 1%Ho³⁺.

Tomasz



Rys. 18. Widma wzbudzenia (linia przerywana) i emisji (linia ciągła) nanokrystalicznych wanadanów, REVO₄ otrzymanych w temp. 600 °C.

Nanomateriały domieszkowane jonami Yb³⁺ i Ho³⁺ wykazywały najbardziej intensywne pasmo emisji przy dł. fali około 545 nm, będące efektem przejścia elektronowego $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ oraz mniej intensywne pasmo z maksimami przy około 649 nm i 752 nm, odpowiadające przejściom $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$, i $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$. Z tego względu barwa emisji nanomateriału pod wpływem lasera o dł. fali 980 nm była pomarańczowa. Najbardziej intensywna emisja jonów Ho³⁺ w matrycy LaVO₄ wynika najprawdopodobniej z odmiennej struktury krystalograficznej tego związku. W tetragonalnych wanadanach REVO₄, jony RE³⁺ znajdują się w otoczeniu bez inwersji symetrii, D_{2d}, natomiast w jednoskośnym wanadanie LaVO₄, otoczenie jonów RE³⁺ wykazuje niższą symetrię C₁.^{68,69} Różnica ta może wpływać na charakterystykę spektralną jonów Ln³⁺.⁷⁰ Domieszka jonów Yb³⁺ i Er³⁺ do struktury wanadanów REVO₄, nadała możliwość uzyskania zielonej up-konwersji tych związków wynikającej z obecności dwóch intensywnych pasm emisji z maksimami przy dł. fali 523 nm i 552 nm, będących efektem przejść $^3H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. W zakresie niższych energii również zarejestrowano mniej intensywne pasmo z maksimum około 659 nm wynikające przejścia $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Także w przypadku użycia jonów Yb³⁺ i Er³⁺ jako domieszek, najbardziej intensywną emisję uzyskano w przypadku wanadanu lantanu, LaVO₄. W układach domieszkowanych jonami Yb³⁺ i Tm³⁺ up-konwersja miała barwę niebieską, związaną z przejściem $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ przy dł. fali około 477 nm. Maksima pozostałych zarejestrowanych pasm przypadały około 645 nm (przejście $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$) oraz 800 nm (przejście $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$). Podobnie jak w pozostałych przypadkach, najbardziej intensywną emisję zarejestrowano dla matrycy LaVO₄.

Zarejestrowane zaniki emisji pod wpływem naświetlania laserem od dł. fali 978-985 nm charakteryzowały się krótkim czasem narostu luminescencji po wzbudzeniu impulsem lasera oraz niewykładniczym zanikiem emisji, na podstawie którego obliczono efektywne, emisyjne czasy życia. W zależności od jonu domieszki oraz obserwowanego pasma emisyjnego obliczone wartości wahały się od kilku do kilkunastu mikrosekund w przypadku jonów Ho³⁺ i Er³⁺ lub kilkudziesięciu mikrosekund, gdy domieszką były jony Tm³⁺. Spośród użytych matryc wanadanowych, najdłuższe czasy życia obliczono dla materiałów opartych o LaVO₄ (dla danego jonu domieszki), co wiązało się także większymi intensywnościami luminescencji. Po raz kolejny zaobserwowano efekt wpływu struktury krystalograficznej na efektywność zjawiska up-konwersji w wanadanach typu REVO₄. Inny wpływ właściwości strukturalnych, zaobserwowano w przypadku wartości emisyjnych czasów życia materiałów opartych o LuVO₄,

które, ze względu na najmniejszy rozmiar komórki elementarnej w tych układach, charakteryzowały się najkrótszymi czasami życia. Wynika to ze zwiększenia efektywności wpływu procesów konkurencyjnych, w tym wstecznego przeniesienia energii, na obserwowaną intensywność emisji.

Podobnie jak przypadku pozostałych zbadanych materiałów, również dla wanadanów $\text{REVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ określono fotonowość zachodzących procesów. Pomiar wykonano da energii lasera z zakresu 20-700 μJ . Analiza otrzymanych danych wykazała zjawisko „nasylenia” w obrębie energii powyżej 400 μJ , charakteryzujące się zmniejszeniem nachylenia krzywej zależności intensywności energii od energii lasera, przedstawionej na wykresie o podwójnie logarytmicznej skali. W zakresie niższych energii, zależność logarytmu intensywności emisji zależała liniowo od logarytmu energii lasera, której współczynnik nachylenia wskazał na dwufotonowość zachodzącego procesu up-konwersji, tym samym potwierdzając mechanizm zaproponowany na Rys. 14.

Podsumowanie

Zrealizowanie badań z zakresu luminescencji up-konwersyjnej układów domieszkowanych jonami lantanowców pozwoliło na otrzymanie i poznanie właściwości fizykochemicznych grupy materiałów opartych o fosforany, borany, fluorki, tlenofluorki i wanadany pierwiastków ziem rzadkich. Dzięki wykonanym badaniom, wyselekcjonowano związki o właściwościach umożliwiających uzyskanie intensywnej luminescencji. Opracowano metody syntezy badanych materiałów dające produkt o niewielkich rozmiarach krystalitów (w większości poniżej 100 nm) oraz wysokiej czystości pod względem składu fazowego. Uzyskano oraz zbadano zjawisko up-konwersji w matrycach domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tb^{3+} , wcześniej słabo zbadanych, a także określono mechanizmy i procesy energetyczne zachodzące w tych materiałach (w szczególności kooperatywne przeniesienie energii). Zbadano wpływ procesów konkurencyjnych do relaksacji promienistej (wygaszenie luminescencji, czynniki zmniejszające intensywność emisji). Otrzymano wielofunkcyjnie nanomateriały: magnetyczno-luminescencyjne oraz o wielomodowej luminescencji (pod wpływem ultrafioletu jak i promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni). Uzyskano nanomateriały o przestrajalnej luminescencji – zmiennej barwie emisji w zależności od stężenia domieszek, jak i luminescencji zależnej od długości fali promieniowania wzbudzającego. Jednym z ważnych rezultatów badań było uzyskanie up-konwersji fluorków BaLuF_5 domieszkowanych jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ lub $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ zachodzącej także w wodnych kolodach.

Do innych rezultatów zrealizowanych badań można zaliczyć wprowadzenie nowej tematyki badań na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza i stworzenie zespołu zajmującego się zjawiskiem up-konwersji w nanomateriałach domieszkowanych jonami lantanowców (Ln^{3+}). W wyniku zrealizowanych grantów badawczych rozbudowano laboratorium chemiczne w zakresie umożliwiającym otrzymywanie nanomateriałów metodami hydrotermalną, strąceniową oraz zol-żel, a także laboratorium spektroskopowe o układ laserowy umożliwiający pomiar właściwości spektroskopowych materiałów domieszkowanych jonami Ln^{3+} .

Wyniki przeprowadzonych badań cieszą się dość dużym zainteresowaniem oraz wpisują się w aktualnie rozwijany nurt badań materiałowych, tj. nanomateriałów wykazujących właściwości luminescencyjne. Najlepszymi dowodami na to są opublikowane artykuły w znanych i renomowanych czasopismach o wysokich współczynnikach wpływu *impact factor*, np. praca „*Multifunctionality of $\text{GdPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ nanocrystals - luminescence and magnetic*

behaviour” opublikowana w J. Mater. Chem. była cytowana (bez autocytacji) już 30 razy; praca „The effects of down- and up-conversion on dual-mode green luminescence from Yb³⁺- and Tb³⁺-doped LaPO₄ nanocrystals” 23 razy.

Opracowane wyniki badań, poszerzają dostępną wiedzę na temat procesów zachodzących w nanomateriałach wykazujących zjawisko up-konwersji. W szczególności, uzyskano i opublikowano dużą ilość informacji (4 prace) na temat procesów zachodzących w układzie domieszek jonów Yb³⁺/Tb³⁺, w którym up-konwersja zachodzi na skutek mniej znanego procesu kooperatywnego przeniesienia energii. Poza informacjami na temat właściwości spektroskopowych otrzymanych nanostruktur, realizacja badań pozwoliła również na pozyskanie danych na temat sposobów otrzymywania badanych związków i ich właściwości strukturalnych.

Literatura

- 1 W. Fan, W. Bu and J. Shi, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 3987–4011.
- 2 X. Liu, C.-H. Yan and J. a. Capobianco, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 1299–1301.
- 3 Y. Il Park, K. T. Lee, Y. D. Suh and T. Hyeon, *Chem. Soc. rev.*, 2014, **44**, 1302–1317.
- 4 W. Zheng, P. Huang, D. Tu, E. Ma, H. Zhu and X. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **44**.
- 5 D. Yang, P. Ma, Z. Hou, Z. Cheng, C. Li and J. Lin, *Current advances in lanthanide ion (Ln³⁺)-based upconversion nanomaterials for drug delivery.*, Royal Society of Chemistry, 2014, vol. 44.
- 6 C. Liu, Y. Hou and M. Gao, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6922–6932.
- 7 J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 53–61.
- 8 Z.-G. Yan and C. Yan, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5046–5059.
- 9 S. V Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189–227.
- 10 F. Auzel, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 139–73.
- 11 S. Heer, O. Lehmann, M. Haase and H.-U. H.-U. Güdel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 3179–3182.
- 12 F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen and X. Liu, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 968–73.
- 13 P. Ramasamy, M. Palanisamy and J. Kim, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 34873–34895.
- 14 3330697, 1967.
- 15 G. Boulon, *J. Alloy. Compd.*, 2008, **451**, 1–11.
- 16 L. Wang, W. Qin, M. Lan, L. Sun, Z. Liu, D. Zhao, G. Qin, C. Wu, X. Chuai, W. Di and C. He, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, **14**, 3490–3493.
- 17 T. Grzyb, S. Balabhadra, D. Przybylska and M. Węclawiak, *J. Alloys Compd.*, 2015, **649**, 606–616.
- 18 D. Solis, E. De La Rosa, O. Meza, L. a. Diaz-Torres, P. Salas and C. Angeles-Chavez, *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**.
- 19 H. Song, B. Sun, T. Wang, S. Lu, L. Yang, B. Chen, X. Wang and X. Kong, *Solid State Commun.*, 2004, **132**, 409–413.
- 20 R. Ma, R. Shimon, A. McDonagh, P. Maynard, C. Lennard and C. Roux, *Forensic Sci. Inter.*, 2012, **217**, e23–6.
- 21 D. B. Pi, F. Wang, X. P. Fan, M. Q. Wang and Y. Zhang, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2005, **61**, 2455–2459.
- 22 P. Berdowski, M. J. J. Lammers and G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **113**, 387–390.
- 23 X. Li, S. Gai, C. Li, D. Wang, N. Niu, F. He and P. Yang, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 3963–71.
- 24 A. Szczeszak, S. Lis and V. Nagirnyi, *J. Rare Earths*, 2011, **29**, 1142–1146.
- 25 A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis and R. J. Wigiłusz, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 5824–5831.
- 26 Z. Yang, D. Yan, K. Zhu, Z. Song, X. Yu, D. Zhou, Z. Yin and J. Qiu, *Mater. Lett.*, 2011, **65**, 1245–1247.
- 27 J. Lin, D. Sheptyakov, Y. Wang and P. Allenspach, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2418–2424.
- 28 L. Ning, C. Mak and P. Tanner, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 85127.
- 29 F. Vetrone, J.-C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini and M. Bettinelli, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2737–2743.
- 30 J. C. Boyer, F. Vetrone, J. A. Capobianco, A. Speghini and M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 20137–20143.
- 31 B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Louis, O. Tillement and P. Perriat, *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**, 650.
- 32 G. Hodes, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 639–655.
- 33 L. Liu, E. Ma, R. Li, G. Liu and X. Chen, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 15403.
- 34 L. Li, X. Wei, Y. Chen, C. Guo and M. Yin, *J. Rare Earths*, 2012, **30**, 197–201.

- 35 G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad and X. Chen, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 5161–214.
- 36 S. Wang, J. Feng, S. Song and H. Zhang, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 7142.
- 37 D. K. Chatterjee, A. J. Rufaihah and Y. Zhang, *Biomaterials*, 2008, **29**, 937–43.
- 38 P. L. A. M. Corstjens, L. van Lieshout, M. Zuiderwijk, D. Kornelis, H. J. Tanke, A. M. Deelder and G. J. van Dam, *J. Clin. Microbiol.*, 2008, **46**, 171–176.
- 39 H. Li, G. Zhu, H. Ren, Y. Li, I. J. Hewitt and S. Qiu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 2033–2037.
- 40 H. S. Mader, P. Kele, S. M. Saleh and O. S. Wolfbeis, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010, **14**, 582–596.
- 41 J. Hölsä, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1993, **49**, 465–470.
- 42 S. Fujihara, T. Kato and T. Kimura, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, **20**, 687–689.
- 43 J. Hölsä and E. Kestilä, *J. Alloy. Compd.*, 1995, **225**, 89–94.
- 44 E. Antic-Fidancev, J. Hölsä, J.-C. Krupa and M. Lastusaari, *J. Alloy. Compd.*, 2004, **380**, 303–309.
- 45 T. Grzyb, M. Węclawiak, T. Pędziński and S. Lis, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2013, **35**, 2226–2233.
- 46 T. Grzyb, M. Węclawiak and S. Lis, *J. Alloy. Compd.*, 2012, **539**, 82–89.
- 47 T. Grzyb, M. Węclawiak, J. Rozowska and S. Lis, *J. Alloys Compd.*, 2013, **576**, 345–349.
- 48 T. Grzyb, R. J. Wiglusz, V. Nagirnyj, A. Kotlov and S. Lis, *Dalt. Trans.*, 2014, **43**, 6925–6934.
- 49 T. Wen, W. Luo, Y. Wang, M. Zhang, Y. Guo, J. Yuan, J. Ju, Y. Wang, F. Liao and B. Yang, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 1995.
- 50 Y. Zhang, X. Li, Z. Hou and J. Lin, *Nanoscale*, 2014, 6763–6771.
- 51 Y. Zhang, X. Li, X. Kang, Z. Hou and J. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 10779.
- 52 W. Luo, Y. Wang, Y. Chen, T. Wen, M. Liu, Y. Wang, F. Liao and J. Lin, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 5711.
- 53 T. Passuello, F. Piccinelli, M. Pedroni, S. Polizzi, F. Mangiarini, F. Vetrone, M. Bettinelli and A. Speghini, *Opt. Mater.*, 2011, **33**, 1500–1505.
- 54 T. Passuello, F. Piccinelli, M. Pedroni, M. Bettinelli, F. Mangiarini, R. Naccache, F. Vetrone, J. a. Capobianco and A. Speghini, *Opt. Mater.*, 2011, **33**, 643–646.
- 55 X. Zhang, D. Gao and L. Li, *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**, 123528.
- 56 Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun and C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 405–415.
- 57 K. K. Deb, R. G. Buser, C. A. Morrison and R. P. Leavitt, *J. Opt. Soc. Am.*, 1981, **71**, 1463.
- 58 Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, Z.-G. Yan, L.-D. Sun and C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16364–5.
- 59 E. He, H. Zheng, Z. Zhang, X. Zhang, L. Xu, Z. Fu and Y. Lei, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **10**, 1908–1912.
- 60 M. Pollnau, D. Gamelin, S. Lüthi, H. Güdel and M. Hehlen, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 3337–3346.
- 61 Y. Lei, H. Song, L. Yang, L. Yu, Z. Liu, G. Pan, X. Bai and L. Fan, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 174710.
- 62 Z. Sun, L. Tong, D. Liu, J. Shi and H. Yang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 6280.
- 63 Z. Cheng, P. Ma, Z. Hou, W. Wang, Y. Dai, X. Zhai and J. Lin, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 1481–9.
- 64 X. Kang, D. Yang, P. Ma, Y. Dai, M. Shang, D. Geng, Z. Cheng and J. Lin, *Langmuir*, 2013, **29**, 1286–94.
- 65 N. Shanta Singh, H. Kulkarni, L. Pradhan and D. Bahadur, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 65101.
- 66 D. Wang, P. Yang, Z. Cheng, W. Wang, P. Ma, X. Zhai and J. Lin, *J. Nanopart. Res.*, 2012, **14**, 707.
- 67 D. Li, C. Liu and L. Jiang, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2015, **48**, 18–24.
- 68 N. S. Singh, R. S. Ningthoujam, N. Yaiphaba, S. D. Singh and R. K. Vatsa, *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**, 64303.
- 69 A. A. Kaminskii, H. Yu, H. Zhang, J. Wang, O. Lux, H. Rhee, H. J. Eichler, H. Yoneda, A. Shirakawa, J. Zhang and G. Tang, *Laser Phys.*, 2014, **24**, 125803.
- 70 J. H. Kang, W. Bin Im, D. C. Lee, J. Y. Kim, D. Y. Jeon, Y. C. Kang, K. Y. Jung, K. Y. J. J. H. Kang, W. B. Im, D. C. Lee, J. Y. Kim, D. Y. Jeon, Y. C. Kang, J. H. Kang, W. Bin Im, D. C. Lee, J. Y. Kim, D. Y. Jeon, Y. C. Kang and K. Y. Jung, *Solid State Commun.*, 2005, **133**, 651–656.

ⁱ Współczynnik oddziaływania *impact factor* za 2015 rok; punkty MNiSW wg listy z dnia 9 grudnia 2016 roku. W przypadku czasopisma *Journal of Materials Chemistry* uwzględniono ostatni znany IF za 2013 rok (czasopismo zostało przekształcone jako trzy odrębne: A, B i C) oraz punkty wg listy MNiSW z dnia 1 grudnia 2014 roku.