

## Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

Luminescencyjne nanosensory temperatury najczęściej oparte są o jony lantanowców (Ln), takie jak  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  i  $\text{Nd}^{3+}$  osadzone w różnych matrycach (np.  $\text{YF}_3$ ,  $\text{YVO}_4$  i  $\text{NaYF}_4$  itd.). Dzięki obecności w strukturze luminoforów jonów lantanowców, materiały te wykazują intensywną, wielobarwną luminescencję, długie czasy życia luminescencji (rzędu mikro- lub milisekund), wąskie pasma absorpcyjne oraz emisyjne, emisję wielozakresową, trwałość termiczną. Czujniki optyczne oparte o jony lantanowców, umożliwiają kontrolę temperatury na podstawie analizy zmian stosunku intensywności pasm, związanych z ich termicznie i nietermicznie sprzężonymi poziomami. Temperatura ma kluczowy wpływ na właściwości spektroskopowe tych jonów i jej wzrostu skutkować może zmianami w: intensywności pasm emisyjnych, ich szerokości, czasach życia luminescencji czy morfologii i strukturze badanego materiału. W przypadku sensorów opartych o poziomy termalizowane, których różnica energii nie przekracza  $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ , na skutek dostarczenia do układu dodatkowej energii termicznej, foton może zaabsorbować nadmiarową energię i dzięki temu przejść z poziomu o niższej energii na poziom o wyższej energii. Spowoduje to zmniejszenie intensywności pasma o niższej energii i pojawienie się (lub wzrost intensywności) pasma o energii wyższej. Nanosensory oparte o poziomy nietermalizowane wykazują natomiast zależne od temperatury szybkości wygaszenia/przeniesienia energii w układzie, co także przekłada się na zmiany w intensywności pasm.

Głównym celem rozprawy doktorskiej była synteza nieorganicznych, luminescencyjnych nanomateriałów domieszkowanych jonami lantanowców oraz analiza ich właściwości spektroskopowych, w warunkach wzrastającej temperatury, celem otrzymania nowych optycznych, bezkontaktowych nanotermometrów. Rozprawa ma również charakter aplikacyjny, a otrzymane sensory temperatury mogą znaleźć zastosowanie w badaniach biologicznych oraz w przemyśle. Ponadto, skupiono się na często pomijanych w dotychczasowych badaniach innych ważnych aspektach otrzymywania nanosensorów, takich jak efekt reabsorpcji oraz wpływu mocy użytego lasera na skuteczność i dokładność stosowanych sensorów.

W pierwszym etapie prowadzenia prac badawczych (**P1**) skupiono się na generowaniu jasnej, zielonej upkonwersyjnej luminescencji dla nanomateriałów opartych o matrycę wanadanu itru domieszkowanego jonami  $\text{Er}^{3+}$  lub  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  przy użyciu dwóch długości

wzbudzenia laserowego: 785 nm oraz 975 nm. Zbadano wpływ długości fali wzbudzającej oraz składu pierwiastkowego na intensywność emisji upkonwersyjnej tych materiałów. Zsyntetyzowane związki charakteryzowały się intensywną, widoczną gołym okiem, zieloną luminescencją. Badania wykazały, że aby uzyskać czystą emisję (bez wkładu czerwonego pasma emisyjnego w widmie) matryca wanadanowa powinna zawierać, jako jon domieszkowany, jedynie  $\text{Er}^{3+}$  oraz być wzbudzana promieniowaniem laserowym o wyższej energii, np. laserem 785 nm, zamiast powszechnie stosowanego wzbudzenia o długości fali 975/980 nm. Możliwość generowania czystej, kolorowej emisji może być bowiem wykorzystana do produkcji nowoczesnej optoelektroniki, nowych źródeł światła, optycznie aktywnych elementów różnych urządzeń itp. Dodatkowo, materiały oparte o matrycę wanadanową są często stosowane do otrzymywania nowych, optycznych nanotermometrów, dlatego też dogłębne zbadanie ich właściwości luminescencyjnych stanowiło podstawę do kolejnych badań obejmujących tematykę termometrii luminescencyjnej, prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

Kolejnym etapem badań (**P2**) było otrzymanie optycznego sensora temperatury, użytecznego w badaniach biologicznych, opartego o fluorek itru domieszkowany jonami  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Tm}^{3+}$ . Nieorganiczny nanomateriał otrzymano łącząc metodę strąceniową z metodą hydrotermalną oraz poddając zsyntetyzowany produkt procesowi kalcynacji. Otrzymany materiał tworzył stabilny koloid wodny, wykazujący niebieską luminescencję upkonwersyjną pod wpływem wzbudzenia laserowego o długości fali 975 nm. Zbadano wpływ wzrastającej temperatury na właściwości luminescencyjne w zakresie 300-345 K. Wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano zmniejszenie intensywności pasm emisyjnych, pochodzących od jonów  $\text{Tm}^{3+}$ , natomiast intensywność pasm jonów  $\text{Yb}^{3+}$  nie ulegała istotnej zmianie. Przeprowadzono analizę ratiometryczną, a wyznaczone stosunki intensywności luminescencji (LIR) pasm  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  skorelowano z temperaturą, otrzymując liniową zależność. W celu ilościowego porównania wydajności otrzymanego nanosensora, obliczono względne czułości temperaturowe ( $S_r$ ) oraz rozdzielczości temperaturowe ( $\delta T$ ). Ustalono, że użycie LIR 940/800 nm w celu detekcji temperatury, skutkuje zadowalającą czułością temperaturową i zapewnia dużą dokładność, czyli bardzo wysoką rozdzielczość detekcji temperatury. Dodatkowo, pasma te znajdują się w zakresie pierwszego okna biologicznego, dzięki czemu LIR 940/800 nm może być wykorzystany w badaniach biologicznych, np. do określania zmian temperatury w tkankach, a także w innych dziedzinach wymagających podobnie wysokiej rozdzielczości przestrzennej (w skali nano-submikrometrycznej) i wysokiej rozdzielczości temperaturowej.

Kolejne prace badawcze (**P3**) skupiały się na analizie wpływu mocy lasera na wydajność nanotermometrów luminescencyjnych. Zsyntetyzowano wanadan itru domieszkowany jonami  $\text{Yb}^{3+}$  oraz  $\text{Er}^{3+}$ . Materiał ten wykazywał, pod wzbudzeniem laserowym o długości fali 975 nm, zieloną luminescencję upkonwersyjną, pochodzącą od jonów  $\text{Er}^{3+}$ . Badania wpływu wysokiej temperatury, w zakresie 293-453 K, na właściwości spektroskopowe przeprowadzono stosując różne wartości mocy lasera (100, 200 i 300 mW). Dla otrzymanego wanadanowego nanosensora wyznaczono czułość bezwzględną, czułość względną oraz rozdzielczość temperaturową. Zaobserwowano, że przy zastosowaniu do ratiometrycznego pomiaru temperatury pasm pochodzących od poziomów nietermalizowanych, użyta moc lasera ma istotny wpływ na wartości wcześniej wspomnianych parametrów termometrycznych. Dla analizowanych stosunków intensywności pasm, odpowiadających nietermalizowanym przejściom elektronowym jonów  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , najważniejsze zaobserwowane zmiany, które spowodował wzrost mocy lasera dotyczyły: obniżenia wartości rozdzielczości temperaturowej oraz wzrostu wartości czułości względnej. Wyniki te pozwoliły ustalić, że w przypadku wanadanowych termometrów luminescencyjnych wykazujących zjawiska nieliniowe (np. emisję upkonwersyjną) oraz wykorzystujących stosunek intensywności pasm luminescencyjnych pochodzących od przejść o różnej liczbie fotonów, zmiana mocy lasera wpływa znacząco na wydajność czujnika.

W ramach rozprawy doktorskiej, otrzymano optyczny czujnik temperatury oparty o włókna celulozowe, modyfikowane nanocząstkami  $\text{YF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  wykazującymi zjawisko upkonwersji (**P4**). Sensor fluorkowy wykazywał termoczulą emisję, generowaną wzbudzeniem laserowym z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR). Pomiar temperatury polegał na wyznaczeniu stosunku intensywności pasm emisyjnych związanych z przejściami elektronowymi termicznie sprzężonymi jonów  $\text{Er}^{3+}$ , znajdującymi się w zakresie światła widzialnego. Zasada działania otrzymanego czujnika oparta była o pomiar widm emisyjnych, ponieważ czujnik nie przewodził prądu dlatego był on z natury odporny na zakłócenia elektromagnetyczne. Dodatkowo, wykazywał on bardzo dobrą czułość względną i rozdzielczość temperaturową, które umożliwiały wykonanie precyzyjnego pomiaru temperatury w zakresie 298-362 K. Opracowany termometr może być szczególnie przydatny do użycia w urządzeniach osobistych nowej generacji (służących do noszenia na ciele) w celu monitorowania ludzkiego zdrowia.

Ostatnia praca badawcza (**P5**), włączona w zakres niniejszej dysertacji doktorskiej, skupiała się na zbadaniu, na przykładzie nanocząstek  $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  oraz  $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , wpływu grubości próbki oraz zastosowanej geometrii wzbudzenia, na właściwości

spektroskopowe materiału. Wykazano, że w przypadku wzbudzenia stosując geometrię tylną (back-illuminated geometry), wraz ze wzrostem grubości warstwy próbki, wpływ zjawiska reabsorpcji promieniowania na właściwości luminescencyjne materiału był coraz większy. Efektem tego zjawiska było zmniejszenie intensywności pasm emisyjnych jonów lantanowców, występujących w rejonie silnie absorbowanego światła, a także zmiana wielkości przerwy energetycznej, przesunięcie położenia centroidu pasm oraz zmiana wartości stosunków intensywności tych pasm. Zaobserwowane zmiany skutkowały także pogorszeniem takich parametrów jak czułość względna oraz rozdzielczość temperaturowa, kluczowych dla otrzymania termometrów optycznych. Próbki charakteryzujące się grubszymi warstwami wykazywały obniżoną czułość względną, a także niższą rozdzielczość temperaturową. Przeprowadzone badania wykazały również, że zasada działania termometrów pierwotnych (ang. *primary thermometers*) jest słuszna jedynie dla bardzo cienkiej warstwy próbki, w której obserwowany efekt reabsorpcji jest marginalny, lub dla pomiarów materiałów z użyciem wzbudzenia w konfiguracji geometrii przedniej (front-face geometry).

Materiały otrzymane w ramach rozprawy doktorskiej zostały scharakteryzowane przy użyciu metod spektrofluorometrycznych, dyfraktometrii proszkowej (XRD), oraz mikroskopii elektronowej transmisyjnej TEM (ang. transmission electron microscopy) i skaningowej SEM (ang. scanning electron microscope).

Przeprowadzone badania udowodniły skuteczność zastosowania otrzymanych nanomateriałów nieorganicznych, jako optycznych, bezkontaktowych nanosensorów temperatury, użytecznych zarówno w badaniach biologicznych, jak i w przemysłowych. Ponadto, wykazały ważną rolę efektu reabsorpcji i stosowanej mocy lasera na skuteczność i dokładność powszechnie otrzymywanych sensorów, opartych o matryce nieorganiczne (fluorkowe, wanadanowe) domieszkowane jonami lantanowców.