

## **Streszczenie pracy**

### **Cel pracy**

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej była synteza nanomateriałów takich jak: modyfikowany tlenek cynku oraz borany pierwiastków ziem rzadkich domieszkowane jonami lantanowców,  $\text{Ln}^{3+}$ , oraz dodatkowo jonami  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Li}^+$ , a w dalszym etapie przeprowadzenie analizy struktury, morfologii oraz zbadanie właściwości fotofizycznych otrzymanych nanoluminoforów. W celu uzyskania jednofazowych nanoproszków charakteryzujących się wysoką krystalicznością i homogenicznością wybrano kilka różnych metody syntezy. Ponadto, badano wpływ zastosowanych technik syntezy nanomateriałów na właściwości strukturalne i spektroskopowe otrzymanych nanokrystalitów. Dodatkowym aspektem badań była analiza wpływu rozmiaru ziarna na strukturę krystaliczną oraz właściwości luminescencyjne zsyntetyzowanych produktów.

W celu otrzymania jednorodnych nanoluminoforów, charakteryzujących się wysoką wydajnością kwantową, chromatycznością, a także chemiczną oraz termiczną stabilnością, wyselekcjonowano najbardziej efektywne matryce. Dzięki odpowiednim właściwościom, w przyszłości zsyntetyzowane związki chemiczne mogą znaleźć szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Materiały te mogą być użyte do tworzenia kolorowego obrazu w ekranach plazmowych, a także do lamp fluorescencyjnych nie zawierających rtęci. Innymi obiecującymi obszarami praktycznych zastosowań zsyntetyzowanych nanoproszków są: medycyna i biotechnologia, gdzie otrzymane luminofory mogą pełnić rolę znaczników luminescencyjnych, bądź nośników leków.

### **Nanotechnologia**

Rozwój zaawansowanych technologii wymaga tworzenia nowoczesnych materiałów wykazujących odpowiednie właściwości fizykochemiczne. Ogromnym zainteresowaniem cieszy się niezwykle obiecująca dziedzina nauki, jaką jest nanotechnologia. Jest to związane z szerokim spektrum możliwości tworzenia nowatorskich materiałów wykazujących charakterystyczne właściwości odpowiadające gwałtownemu rozwojowi cywilizacji. Nanotechnologia obejmuje zakres badań dotyczących obiektów zbudowanych z cząstek o rozmiarze nie przekraczającym 100 nm. Poprzez zmniejszenie rozmiaru ziarna obserwuje się takie właściwości fizykochemiczne syntetyzowanych substancji, które są zdecydowanie odmienne od ich odpowiedników o znacznie większych rozmiarach cząstek. Wynika to głównie z rozmieszczenia atomów w nanomateriałach, w których znaczna część znajduje się

na powierzchni nanocząstek, w otoczeniu zdecydowanie odmiennym od tego wewnątrz struktury.

Przez wiele lat prowadzono intensywne badania nad związkami wykazującymi właściwości luminescencyjne, których emisja pochodzi od domieszek stanowiących jony lantanowców. Zjawisko luminescencji charakterystyczne dla jonów  $\text{Ln}^{3+}$ , jest efektem przejść f-f elektronowych w podpowłoce 4f, które mają swoje odzwierciedlenie w ostrych, o małej szerokości spektralnej pasmach, obserwowanych w widmach emisji. Relatywnie niska intensywność oraz wydajność luminescencji może być zwiększona na drodze różnych mechanizmów, na przykład transferu energii (*energy transfer*, ET) z matrycy do domieszkowanego jonu  $\text{Ln}^{3+}$ , lub ET pomiędzy dwoma różnymi jonami  $\text{Ln}^{3+}$ .

Zjawisko luminescencji zachodzące w powszechnie znanych luminoforach jest procesem konwersji w dół (*downconversion*) promieniowania wysokoenergetycznego z zakresu ultrafioletu, UV, na niższej energetyczne promieniowanie w obszarze widzialnym. Emisję widzialnego promieniowania można również obserwować pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem z zakresu próżniowego i bliskiego ultrafioletu w materiałach zawierających w swej strukturze jony  $\text{Ln}^{3+}$ . Ponadto, istnieje także możliwość konwersji podczerwonego promieniowania na światło widzialne. Zjawisko takie określa się jako konwersja w górę (*upconversion*).

### **Metody syntezy**

Jak powszechnie wiadomo, istnieje wiele metod syntezy nanomateriałów. Jeden z najbardziej ogólnych podziałów sposobów otrzymywania nanomateriałów to metody: *bottom-up*, co oznacza budowanie „w górę”, od podstaw, atom po atomie i *top-down* polegające na redukcji rozmiaru ziarna, rozdrabnianiu cząstek. W przeciwieństwie do fizycznych metod zmniejszania rozmiaru produktów, mokre metody chemiczne otrzymywania materiałów (*bottom up*) pozwalają na kontrolę wzrostu, a w związku z tym rozmiaru i morfologii otrzymanych nanomateriałów.

Przez wiele lat, w celu otrzymania nieorganicznych materiałów stosowano syntezę prowadzoną w ciele stałym. Mieszanina zawierająca stechiometryczne ilości odpowiednich reagentów była mielona, a następnie wypalana przez kilka godzin w wysokich wartościach temperatury do 1300°C. Jednak tak zsyntetyzowane produkty były często wielofazowe i charakteryzowały się dużym rozmiarem ziarna, a także znaczną aglomeracją cząstek. Te negatywne cechy uniemożliwiały zastosowanie otrzymanych materiałów w optoelektronice, biotechnologii czy medycynie.

Poniżej opisane są mokre metody chemiczne, które zostały wybrane w celu otrzymania pożądaných nanoproszków. Są to: zol-żelowa metoda Pechniego, reakcja w warunkach hydrotermalnych, współstrącanie (*co-precipitation*) oraz proces samospaleniowy (*combustion*).

**Metoda Pechniego** w pierwszym etapie polega na reakcji polimeryzacji zachodzącej w układzie kwasów  $\alpha$ -hydroksykwasów karboksylowych, np. kwasu cytrynowego i alkoholi polihydroksylowych, np. glikolu etylenowego [29]. Proces polimeryzacji zachodzi w roztworach zawierających sole metali, które są włączane w strukturę utworzonego żelu. W ten sposób przygotowany prekursor jest poddawany termicznej obróbce, w celu otrzymania końcowego produktu w postaci nanoproszku. Metoda ta pozwala na uzyskanie materiałów jednorodnych, charakteryzujących się wysoką krystalicznością i czystością oraz małym rozmiarem ziarna, bez użycia skomplikowanej i drogiej aparatury.

Synteza w warunkach **hydrotermalnych** opiera się na reakcji pomiędzy rozpuszczalnikiem, którym jest woda oraz odpowiednimi reagentami, zachodzącej w warunkach podwyższonej temperatury ( $\approx 300$  °C) i ciśnienia ( $>20$  bar). Stosowane substancje mogą być rozpuszczone, bądź zawieszane w używanym rozpuszczalniku. Natomiast syntetyzowane materiały można otrzymać na drodze procesu hydrolizy lub rekrytalizacji reagentów, w warunkach hydrotermalnych. Metoda ta wyróżnia się spośród innych sposobów otrzymywania nanomateriałów, ze względu na możliwą kontrolę wzrostu krystalitów, co pozwala na wyeliminowanie zjawiska aglomeracji i tworzenia się niejednorodnych nanokrystalitów. Poprzez monitorowanie parametrów reakcji, takich jak czas trwania syntezy i temperatura, otrzymuje się produkty czyste i homogeniczne.

Kolejną metodą otrzymywania nanocząstek jest reakcja strącania pożądanego produktu, przy użyciu odpowiedniego odczynnika strącającego. Jeżeli strącany osad nie jest docelowym materiałem, otrzymany prekursor wymaga w dalszym etapie działania termicznego. W reakcji **współstrącania** w celu stabilizacji syntetyzowanych nanokrystalitów stosowane są wybrane związki chemiczne (np. kwas cytrynowy lub kwas etylenodiaminatetraoctowy), które zaadsorbowane na powierzchni strącanego materiału, zapobiegają nadmiernemu wzrostowi krystalitów oraz ich aglomeracji.

Innym sposobem produkcji nanomateriałów jest reakcja **samospaleniowa**, która zachodzi w układzie złożonym z paliwa oraz silnego utleniacza. Najczęściej, łatwopalne związki organiczne, takie jak: aminokwasy, kwasy organiczne, mocznik spełniają rolę paliwa. Ponadto, azotany metali mogą służyć jako dodatkowy utleniacz. Ważnym czynnikiem jest

łatwopalność stosowanego paliwa, gdyż im szybciej zachodzi reakcja samospalenia tym krystaliczność otrzymanego produktu jest wyższa.

### **Techniki badawcze**

W dzisiejszych czasach jest wiele metod umożliwiających przeprowadzenie wnikliwej analizy właściwości syntetyzowanych materiałów. Podstawowe techniki charakteryzowania struktury i morfologii to: dyfrakcja promieniowaniem rentgenowskim (*X-ray diffraction*, *XRD*), skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa (*scanning and transmission electron microscopy*, *SEM*, *TEM*), spektroskopia Ramana oraz w podczerwieni (*infrared spectroscopy*, *IR*). Dodatkowo, w badaniach wykorzystuje się również analizę termogravimetryczną (*thermogravimetric analysis*, *TGA*).

Dyfrakometria proszkowa jest podstawową techniką pozwalającą na potwierdzenie struktury krystalicznej oraz składu fazowego zsyntezowanych produktów. Ponadto, analizując poszerzenia oraz przesunięcia refleksów na zarejestrowanych dyfraktogramach można uzyskać informacje dotyczące rozmiaru nanoziaren, a także makro- nateżeń i -defektów. W dzisiejszych czasach transmisyjna mikroskopia elektronowa jest jedną z najczęściej stosowanych technik umożliwiającą obrazowanie otrzymywanych nanoproszków oraz poznanie wewnętrznej struktury oraz morfologii badanych materiałów. Dodatkowo, spektroskopia wibracyjna Ramana i w podczerwieni pozwalają na określenie poszczególnych grup atomów obecnych w strukturze nanomateriałów.

Natomiast, w celu określenia właściwości spektroskopowych produkowanych nanoluminoforów stosuje się techniki badawcze oparte na rejestracji luminescencyjnych widm wzbudzenia i emisji, pomiarach luminescencyjnych czasów życia oraz wyznaczeniu wydajności kwantowej luminescencji.

### **Podsumowanie**

Podsumowując wyniki poniżej przedstawionej pracy, zmodyfikowany tlenek cynku domieszkowany różnymi jonami, tj.  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  lub  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Li}^+$ , charakteryzujący się czerwoną luminescencją, został otrzymany różnymi metodami. W celu uzyskania opisywanego luminofora zastosowano zol-żelową metodę Pechiniego, metodę hydrotermalną oraz reakcję samospalenia. Na podstawie zarejestrowanych widm luminescencji odnotowano delikatną zmianę koloru emisji ZnO. Zmiana była niewielka, co prawdopodobnie związane było z różnicą ładunku pomiędzy jonami  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ , która mogła powodować mało efektywne wbudowywanie się jonów europu w strukturę tlenku i w efekcie osadzanie się nich na

powierzchni krystalitów. Taka sytuacja powodowała zmniejszenie efektu przeniesienia energii z matrycy do domieszkowanego jonu. Nieznacznie sytuację poprawiło wprowadzenie do układu dodatkowych jonów tj.  $Mg^{2+}$  i  $Li^+$ .

W opisywanej pracy szereg nanoluminoforów, opartych o borany pierwiastków ziem rzadkich domieszkowanych jonami  $Eu^{3+}$  i  $Tb^{3+}$ , otrzymano przy użyciu różnych metod syntezy. Modyfikacje poszczególnych parametrów reakcji, tj. wybór odpowiednich dodatkowych reagentów, czas oraz temperatura wypalania prekursorów umożliwiły zsyntetyzowanie wysokiej jakości nanoluminoforów o odpowiedniej strukturze i morfologii. Ponadto, na podstawie poszerzenia refleksów zarejestrowanych na proszkowych dyfraktogramach XRD zaobserwowano zmniejszanie się średniego rozmiaru krystalitów wraz ze wzrostem stężenia domieszki. Dodatkowo, w oparciu o analizę struktury metodą Rietvelde, określono dwie nowe grupy przestrzenne oraz dokładne parametry strukturalne dla próbek  $Gd_{1-x}Eu_xBO_3$  otrzymanych zarówno zol-żelową metoda Pechiniego oraz hydrotermalną.

Na zarejestrowanych widmach wzbudzenia obserwowano charakterystyczne intensywne i szerokie pasma pochodzące od zjawiska przeniesienia ładunku (CT) pomiędzy  $O^{2-}$  i  $Eu^{3+}$ . Analiza widm luminescencyjnych wykazała, że mechanizm przeniesienia ładunku zapewnia najbardziej wydajne wzbudzenie emisji otrzymywanych materiałów.

Natomiast zmierzone widma emisji, charakteryzowały się typowymi pasmami związanych z emisją jonu lantanowca, stanowiącego domieszkę. W oparciu o wykonane obliczenia wydajności kwantowej wynika, że najbardziej wydajnym nanoluminoforem był boran gadolinu,  $GdBO_3$ , domieszkowany jonami  $Eu^{3+}$ , otrzymany metodą hydrotermalną. Natomiast spośród próbek zsyntetyzowanych zol-żelową metodą Pechiniego, najwyższą wartością wydajności luminescencji charakteryzował się  $YBO_3$  domieszkowany jonami  $Eu^{3+}$ , wypalany w temperaturze  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Porównano również intensywność luminescencji różnych nanoluminoforów, otrzymanych metodami: Pechiniego, współstrącania oraz hydrotermalną. Najwyższą intensywność luminescencji zaobserwowano dla próbek:  $Y_{0,95}Eu_{0,5}BO_3$  otrzymanej metodą współstrącania w obecności gliceryny oraz  $Gd_{0,99}Eu_{0,01}BO_3$  zsyntetyzowanej w warunkach hydrotermalnych. Ponadto, na podstawie stosunku pasm  ${}^5D_0-{}^7F_2$  do  ${}^5D_0-{}^7F_1$ , najmniej symetryczne otoczenie, w którym znajdują jony  $Eu^{3+}$  zostało określone dla struktury  $Gd_{0,99}Eu_{0,01}BO_3$  otrzymanej metodą hydrotermalną. Stąd, chromatyczność barwnej emisji jest najwyższa dla tej próbki, a obserwowana barwa światła jest najbardziej czerwona.

Z obliczonych wartości czasów zaniku luminescencji wynika, że najkrótszy czas (2,53 ms) można przypisać próbce  $La_{0,95}Eu_{0,5}BO_3$  otrzymanej metodą Pechiniego, wypalanej

w 900 °C. Z drugiej strony, nanoluminofor  $Y_{0,95}Eu_{0,5}BO_3$  otrzymany metodą Pechiniego i wypalany w 900 °C, wykazywał najdłuższy emisyjny czas życia (4,55 ms). Generalnie, użycie różnych matryc oraz metody syntezy nanoluminoforów, przyczynia się do otrzymania produktów o zróżnicowanych właściwości fizykochemicznych.