

Wrocław, 4.01.2024 r.

Tytuł rozprawy doktorskiej:  
**Synthesis, modeling and spectroscopic evaluation of selected  $Tm^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$   
doped and  $Yb^{3+}$  co-doped colloidal photon avalanching nanoparticles**

Autor: **mgr inż. Magdalena Dudek**

Promotor: **prof. dr hab. inż. Artur Bednarkiewicz**

Promotor pomocniczy: **dr Katarzyna Prorok**

## **Streszczenie w języku polskim**

Wśród różnych rodzajów procesów konwersji energii wzbudzenia w górę (UC), w których emitowany foton ma energię wyższą niż zaabsorbowany, lawinowa emisja fotonów – PA jest wyjątkowa ze względu na wysoce nieliniowy wzrost intensywności fotoluminescencji w odpowiedzi na niewielki wzrost gęstości mocy fotowzbudzenia. W rezultacie, zależność intensywności luminescencji w funkcji gęstości mocy wykazuje charakterystyczny kształt litery S. Cechą charakterystyczną procesu PA jest wyraźny próg gęstości mocy PA ( $PA_{TH}$ ), powyżej którego intensywność luminescencji wzrasta w wysoce nieliniowy sposób zgodnie z prawem potęgowym o wykładniku potęgi większym niż 5. PA po raz pierwszy zaobserwowano w 1979 roku w  $LaCl_3$  domieszkowanym jonami  $Pr^{3+}$  podczas badania tego materiału z myślą o zastosowaniu go w konstrukcji licznika kwantowego fotonów średniej podczerwieni. Od tego czasu zjawisko to stało się interesującym tematem dla wielu badaczy, którzy opisywali je w materiałach domieszkowanych różnymi jonami lantanowców. Oryginalnie badane materiały miały postać monokryształów, szkieł i światłowodów, a PA obserwowano w większości przypadków jedynie w temperaturach kriogenicznych. Jednakże stało się jasne, że obserwacja lawinowej emisji w mikro- lub nanoskali umożliwiłaby szereg nowych zastosowań materiałów lawinowych, na przykład wykorzystanie w bioobrazowaniu lub w konstrukcji elementów aktywnych w bioczuJNIkach. Do niedawna uzyskanie PA w nanoskali było wyzwaniem, jednak emisja PA została po raz pierwszy zademonstrowana w nanokryształach  $NaYF_4$  domieszkowanych jonami  $Tm^{3+}$  w temperaturze pokojowej (RT). Stwierdzono, że optymalne stężenie jonów  $Tm^{3+}$  wynosi 8%. Zazwyczaj procesy relaksacji krzyżowej (CR), bardziej wydajne przy wysokich stężeniach domieszek, prowadzą do wygaszania koncentracyjnego luminescencji i postrzegane są jako konkurencyjne w stosunku do procesów emisji lub

konwersji energii w górę. Jednak w przypadku emisji lawinowej procesy CR są wysoce pożądane, ponieważ zwiększają efektywność pozytywnego sprzężenia zwrotnego (ang. Energy loop) prowadzącego do zwielokrotniania populacji poziomu odpowiedzialnego za efektywną absorpcję ze stanu wzbudzanego. Oprócz materiałów domieszkowanych jonami  $Tm^{3+}$ , PA zaobserwowano także w nanokryształach współdomieszkowanych  $Pr^{3+}$  i  $Yb^{3+}$ . Niemniej jednak, wpływ wielkości materiału na właściwości PA nie był wcześniej badany, a niniejsza rozprawa doktorska przedstawia takie badania. Przygotowano i zbadano dwa zestawy kryształów  $LiYF_4$  - porównano zachowanie kryształów domieszkowanych 3% oraz 8% jonów  $Tm^{3+}$ , przy czym zmiennym parametrem był ich rozmiar. W pierwszym przypadku porównano nano oraz mikrokryształy z odpowiednim monokryształem domieszkowanym 3% jonów  $Tm^{3+}$ . W drugim przypadku porównano nano i mikrokryształy domieszkowane 8% jonów  $Tm^{3+}$ . Dodatkowo nanokryształy występowały w dwóch wersjach – domieszkowanego rdzenia, oraz tożsame nanokryształy których powierzchnię pasywowano niedomieszkowanym płaszczem  $LiYF_4$ . Materiały były wzbudzone przez jednomodowy laser półprzewodnikowy generujący wiązkę o długości fali 1064 nm i zaobserwowano emisję PA przy długości fali 800 nm oraz 475 nm. Zbadano charakterystyczne właściwości emisji lawinowej – nieliniowość zachowania oraz próg. Zaobserwowano, że wartości progowe PA zmniejszają się wraz ze wzrostem wielkości badanego materiału, równocześnie zauważono wzrost nachylenia krzywej „S” wraz ze zmniejszeniem wielkości materiału. Przedstawione wyniki związane z PA w kryształach domieszkowanych  $Tm^{3+}$  zostały wzbogacone o modelowanie zachowania emisji lawinowej w celu zrozumienia mechanizmu PA obserwowanego w jonach  $Tm^{3+}$ . W ramach współpracy przygotowano praktyczną demonstrację zastosowania nanocząstek lawinowych (ANP) do obrazowania dyfrakcyjnego. Przeprowadzono nadrozdzielcze obrazowanie nanokryształów typu rdzeń-otoczka domieszkowanych 3% jonów  $Tm^{3+}$ , osiągając rozdzielczość przestrzenną do 125 nm.

Niniejsza rozprawa zawiera również opis zjawiska PA obserwowanego w nanokryształach  $NaYF_4$  typu rdzeń i rdzeń-otoczka, w których rdzeń był współdomieszkowanych jonami  $Pr^{3+}$  (0.1%, 0.3%, 0.5% lub 0.7%) i  $Yb^{3+}$  (15%). Materiały zostały wzbudzone za pomocą diody jednomodowej generującej wiązkę o długości fali 852 nm, w wyniku czego zaobserwowano emisję PA o długości fali 482 nm i 607 nm. O ile emisja lawinowa w materiałach współdomieszkowanych jonami  $Yb^{3+}$  i  $Pr^{3+}$  została wcześniej zademonstrowana, wyniki prezentowane w niniejszej rozprawie zawierają istotne, nowe elementy oraz wzbogacają i precyzują wiedzę. Po pierwsze, zbadano wpływ architektury kryształów, a mianowicie rdzeń i rdzeń-otoczka na właściwości PA. Ponadto opisano wpływ

stężenia jonów  $\text{Pr}^{3+}$  w szerokim zakresie (0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,7%) na właściwości PA. Co więcej, niektóre artykuły błędnie przypisują emisję jonów  $\text{Pr}^{3+}$  w okolicy 610 nm jako pochodzącą z poziomu  $^1\text{D}_2$ . W niniejszej pracy eksperymentalnie zweryfikowano prawidłowe pochodzenie emisji 607 nm we fluorkach i przypisano ją przejściu energetycznemu  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ . Ponadto, przygotowano stosunkowo prosty teoretyczny model procesu PA w układzie domieszkowanym jonami  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  w celu zrozumienia, w jaki sposób poszczególne przejścia energetyczne wpływają na właściwości emisyjne PA. Model fenomenologiczny wykazał, że w zastosowanych warunkach wzbudzenia, PA występuje tylko w materiałach współdomieszkowanych  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$ , w przeciwieństwie do materiałów domieszkowanych pojedynczo jonami  $\text{Pr}^{3+}$ . Zostało to również potwierdzone eksperymentalnie. Mianowicie, nanokryształy  $\text{NaYF}_4$  w architekturze rdzeń i rdzeń-otoczka pojedynczo domieszkowane jonami  $\text{Pr}^{3+}$  w szerokim zakresie stężeń: 0.1%, 0.5%, 1%, 3%, 5%, and 8% były wzbudzane wiązką o długości fali 852 nm, jednak nie zaobserwowano żadnej emisji.

Niniejsza rozprawa zawiera również badania mające na celu zweryfikowanie możliwości uzyskania PA w nanokryształach domieszkowanych innymi jonami lantanowców. Cechy charakterystyczne zjawiska PA zaobserwowano w nanokryształach  $\text{NaYF}_4$  domieszkowanych jonami  $\text{Tm}^{3+}$  (3%, 8%), jak również w nanokryształach współdomieszkowanych 20% jonów  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Tm}^{3+}$  (4% lub 8%) po wzbudzeniu wiązką o długości fali 1059 nm. Ponadto przy wzbudzeniu 1059 nm i 980 nm badano nanokryształy  $\text{NaYF}_4$  domieszkowane jonami  $\text{Ho}^{3+}$  (0.5%, 2%), jak również współdomieszkowane 20%  $\text{Yb}^{3+}$  i 0.5%, 1%, 2%, 4% lub 8% jonów  $\text{Ho}^{3+}$ , jednakże wzbudzenie tymi długościami fali nie pozwoliły na generowanie lawinowej emisji fotonów. Co więcej, zsyntezowano nanokryształy w architekturze rdzeń i rdzeń-otoczka domieszkowane 20% jonów  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  (2% lub 20%), które będą w przyszłości badane pod kątem istnienia PA w odpowiednich warunkach fotowzbudzenia. W wymienionych przypadkach, w których nie udało się zaobserwować lawinowej emisji, najpoważniejszym wyzwaniem jest dobranie odpowiedniej długości fali wzbudzenia w celu spełnienia wstępnego wymagania (tzn. efektywna ESA i mało prawdopodobna GSA). Poznanie zachowania PA w mikro- i nanoskali jest niezbędne, aby myśleć o przyszłych zastosowaniach tego zjawiska w wielu dyscyplinach (bio)technologii i inżynierii biomedycznej. Prezentowane wyniki przyczyniają się do zrozumienia charakterystycznych właściwości PA zależnych od wielkości kryształitów i choć w pewnym stopniu możliwe do przewidzenia, nie były wcześniej badane. Uzyskana w ten sposób wiedza umożliwia lepsze zrozumienie mechanizmu PA, przewidywanie cech PA syntetyzowanych

materiałów, a tym samym możliwość intencjonalnego projektowania właściwości luminescencyjnych tych wysoce nieliniowych (nano)luminoforów.