



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA FOTON-UPKONVERZNÍCH NANOČÁSTIC

PREPARATION OF PHOTON-UPCONVERSION NANOPARTICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Mgr. Štěpánka Kellarová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Antonín Hlaváček, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1619/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Mgr. Štěpánka Kelarová**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Mgr. Antonín Hlaváček, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava foton–upkonverzních nanočástic

Zadání bakalářské práce:

- 1) Vypracování literární rešerše
- 2) Návrh syntézy nanočástic
- 3) Příprava nanočástic
- 4) Studium spektrálních vlastností připravených nanočástic

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Mgr. Štěpánka Kelarová
student(ka)

Mgr. Antonín Hlaváček, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo charakterizovat foton-upkonverzní nanočástice na bázi lanthanoidů. Na základě dostupné literatury byla navržena syntéza NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástic s core-shell strukturou (jádro-obal) využívající europium jako aktivátor. Připravené nanočástice emitovaly viditelné záření v důsledku přenosu excitační energie z jádra na aktivátor přítomný v obalu pomocí atomů gadolinia (tzv. energy migration-mediated upconversion: EMU). Upkonverze byla vyvolána absorpcí excitačního záření o vlnové délce 980 nm. Optické vlastnosti připravených nanočástic byly prozkoumány pomocí fluorescenční spektroskopie. V rámci práce byly popsány změny optických vlastností upkonverzních nanočástic v závislosti na obsahu europia ve vnější vrstvě v rozmezí 15–60 mol. %. Bylo prokázáno, že s klesající koncentrací europia z 60 mol. % na 15 mol. % roste intenzita emitovaného záření. Vhodným množstvím europia v obalu nanočástice lze tedy docílit zlepšení účinnosti procesu upkonverze. V rámci práce bylo rovněž provedeno srovnání efektivity upkonverze připravených NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástic se standardními NaYF₄:Yb, Er nanočásticemi využívající erbium jako aktivátor.

ABSTRACT

The present work aimed to characterize photon-upconversion nanoparticles based on lanthanides. The synthesis of NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu core-shell nanoparticles using a europium activator was designed based on the available literature. Prepared upconversion nanoparticles showed emission in visible spectral range due to energy migration-mediated upconversion (EMU). The upconversion mechanism was initiated using a 980 nm excitation beam. The optical properties of prepared nanoparticles were examined using fluorescence spectroscopy. This work describes the evolution of optical properties of upconversion nanoparticles in dependency on the europium concentration in the shell in the range of 15–60 mol. %. It was proved that decrease of europium concentration from 60 mol. % to 15 mol. % led to the increased intensity of emitted radiation. Thus, the efficiency of the upconversion process can be improved by the appropriate choice of europium concentration. The present study compares the upconversion efficiency of prepared NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanoparticles with standard NaYF₄:Yb, Er nanoparticles using erbium activator.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotonová upkonverze, nanočástice, europium, fluorescenční spektroskopie, DLS

KEYWORDS

Photon upconversion, nanoparticles, europium, fluorescence spectroscopy, DLS

KELAROVÁ, Štěpánka. *Příprava foton-upkonverzních nanočástic*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/129808>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Mgr. Antonín Hlaváček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Antonína Hlaváčka, Ph.D. s využitím uvedených zdrojů literatury. Všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat Mgr. Antonínu Hlaváčkoví, Ph.D. za možnost podílet se na výzkumu foton-upkonverzních nanočástic a za pomoc při zpracování této závěrečné práce. Dále bych na tomto místě chtěla poděkovat své rodině za veškerou podporu při studiu.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Fotonová upkonverze	8
2.2	Prvky vzácných zemin.....	11
2.3	Foton-upkonverzní materiály na bázi lantanooidů	12
2.3.1	Aktivátory	13
2.3.2	Sensitizátory	13
2.3.3	Matrice.....	14
2.4	Foton-upkonverzní nanočástice	15
2.5	Metody syntézy foton-upkonverzních nanočástic	16
2.5.1	Termolýza	17
2.5.2	Hydrotermální syntéza.....	17
2.5.3	Koprecipitace.....	17
2.6	Metody charakterizace.....	18
2.6.1	Gravimetrie	18
2.6.2	Spektrofotometrie	18
2.6.3	Dynamický rozptyl světla (DLS).....	20
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	22
3.1	Seznam použitých chemikálií	22
3.2	Postup přípravy srovnávacích NaYF ₄ :Yb, Er nanočástic	22
3.2.1	Příprava oleátů prvků vzácných zemin.....	22
3.2.2	Syntéza nanočástic z výchozích oleátů.....	24
3.2.3	Purifikace a příprava výsledné disperze	24
3.3	Příprava NaGdF ₄ :Yb/Tm@NaGdF ₄ :Eu core-shell nanočástic	24
3.3.1	Příprava prekurzorů	24
3.3.2	Syntéza NaGdF ₄ :Yb/Tm jader.....	25
3.3.3	Pokrytí jader vrstvou NaGdF ₄ :Eu.....	25
3.4	Charakterizace připravených nanočástic	26
4	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	29
4.1	Standardní NaYF ₄ :Yb, Er nanočástice	29
4.2	NaGdF ₄ :Yb/Tm@NaGdF ₄ :Eu core-shell nanočástice.....	31
5	ZÁVĚR.....	36

Seznam použité literatury	38
Seznam použitých zkratek a symbolů	45

1 ÚVOD

Nanočástice dopované prvky z řady lanthanoidů byly v posledních letech velmi intenzivně studovány, zejména z hlediska optických vlastností. Tyto materiály umožňují díky své jedinečné struktuře fotonovou upkonverzi. Při tomto jevu dochází k vyzáření světelného kvanta o nižší vlnové délce, než jakou mělo absorbované excitační záření. Fotonovou upkonverzi lze využít v řadě průmyslových a vědeckých odvětví. Přeměnu blízkého infračerveného záření (NIR) na viditelné a UV záření (případně také NIR s nižší vlnovou délkou) lze využít například pro zlepšení účinnosti solárních panelů; při výrobě laserů, osvětlení, obrazovek či teplotních čidel; ve fluorescenční mikroskopii apod.

Současný zájem o výzkum a vývoj foton-upkonverzních nanočástic na bázi lanthanoidů je spjatý zejména s bioaplikacemi. Upkonverzní nanočástice mají velký potenciál zejména v oblastech biologického zobrazování a imunostanovení. Použitím upkonverzních nanočástic lze dosáhnout vyšší citlivosti detekce a vyšší hloubky průniku do biologické tkáně ve srovnání s běžně užívanými fluorescenčními značkami (organická barviva, fluorescenční proteiny). Dalším předmětem výzkumu jsou možnosti využití těchto nanočástic při léčbě rakoviny pomocí fotodynamické terapie (PDT) či cíleném transportu chemoterapeutik.

V převážné většině aplikací se setkáme s nanočásticemi typu $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{X}$, kde X je erbium (Er), thulium (Tm) nebo holmium (Ho). Upkonverze je zde založená na excitaci sensitizátoru- ytterbia (Yb) NIR zářením o vlnové délce ~ 980 nm, které následně předává energii příslušnému aktivátoru X. Aktivátor při deexcitaci vyzáří světelné kvantum v UV-VIS-NIR oblasti odpovídající určitému přechodu mezi energetickými hladinami atomu. Výše uvedené typy nanočástic se používají zejména díky tomu, že dosahují vysoce účinné upkonverze. Ovšem při použití jiných aktivátorů, jako je europium (Eu), samarium (Sm) či terbium (Tb) je účinnost upkonverze systému Yb-X velmi nízká a nelze ji aplikačně využít. Díky tomuto omezení můžeme získat emise o fixních vlnových délkách (charakteristických pro Er, Tm a Ho), což je nevýhodné např. při vícebarevném zobrazování či multiplexním imunostanovení. Abychom nebyli omezeni pouze na systémy Yb-Er/Tm/Ho, je nezbytné zkoumat jiné mechanismy pro vyvolání dostatečně účinné upkonverze za použití dalších aktivátorů. Jednou z možností jsou nanočástice s core-shell strukturou, kde je upkonverze vyvolána přenosem excitační energie z jádra na aktivátor přítomný v obalu. Přenos energie přes rozhraní jádro-obal probíhá za pomoci vhodného dopantu, který je přítomen jak v jádře, tak ve vnějším obalu.

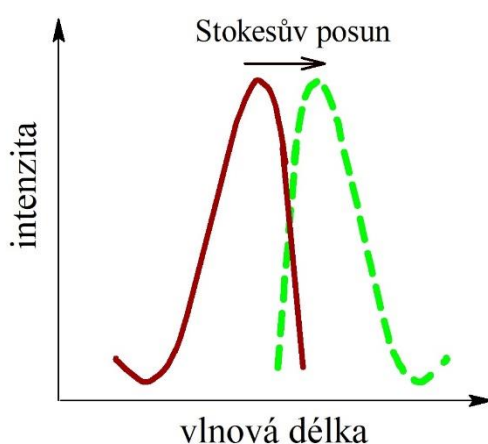
V rámci této práce byly připraveny $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ nanočástice s core-shell strukturou dvoustupňovou koprecipitací. Byly prostudovány optické vlastnosti připravených nanočástic v závislosti na obsahu europia (aktivátoru) ve vnější vrstvě při excitaci infračerveným laserem o vlnové délce 980 nm. Přenos excitační energie přes rozhraní jádro-obal byl docílen pomocí gadolinia (Gd). Práce popisuje změny v emisních spektrech připravených nanočástic a studuje barvu emitovaného záření pozorovatelnou lidským okem. Dále bylo provedeno srovnání účinnosti upkonverze $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ nanočástic se vzorkem standardních $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ připravených rovněž koprecipitační metodou.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Fotonová upkonverze

Fotoluminiscence je jev, se kterým se setkáváme v mnoha vědeckých oborech, jako jsou fyzika, analytická chemie, materiálové vědy, biologie a medicína. Fotoluminiscenční látky nacházejí uplatnění ve fluorescenční mikroskopii a spektrofotometrii, dále při výrobě obrazovek, lamp, laserů, bezpečnostních prvků, optických zjasňovačů atd. [1]

Fotoluminiscencí rozumíme emisi záření v důsledku excitace částic látky do vyššího energetického stavu. V případě fotoluminiscence dochází k excitaci částic absorpcí energie v podobě dopadajícího záření z externího zdroje.

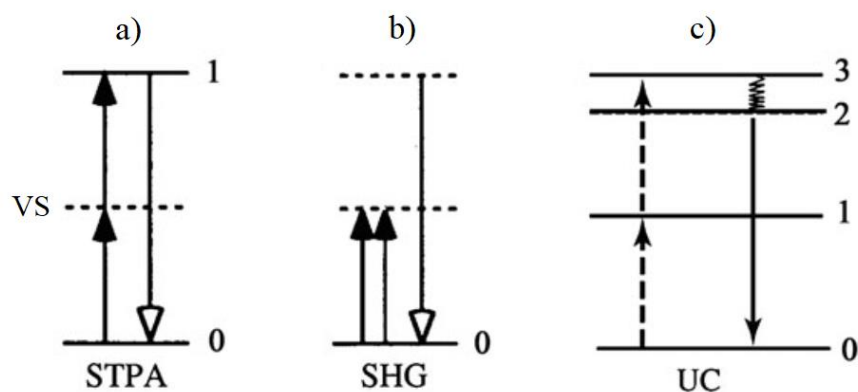


Obrázek 1: Schematické znázornění Stokesova posunu. Nakresleno na základě studie [2].

Většina luminiscenčních látek vykazuje tzv. Stokesův posun (viz Obrázek 1), kdy emitované fotony mají nižší energii než záření použité pro excitaci. Existují však i takové materiály, které emitují záření o vyšší energii, než jakou mělo původní záření způsobující excitaci [1–4]. V tomto případě je vlnová délka emitovaného záření nižší ve srovnání s excitujícím zářením. Tohoto typu emise lze docílit několika způsoby [5, 6]:

- v důsledku absorpce dvou fotonů (STPA = simultaneous two-photon absorption)
- generováním druhé harmonické frekvence (SHG = second-harmonic generation)
- fotonová upkonverze (UP = upconversion)

Výše uvedené procesy jsou schematicky znázorněny na Obrázku 2.



Obrázek 2: STPA: simultaneous two-photon absorption, SHG: second-harmonic generation, UC: upconversion. Převzato z [6].

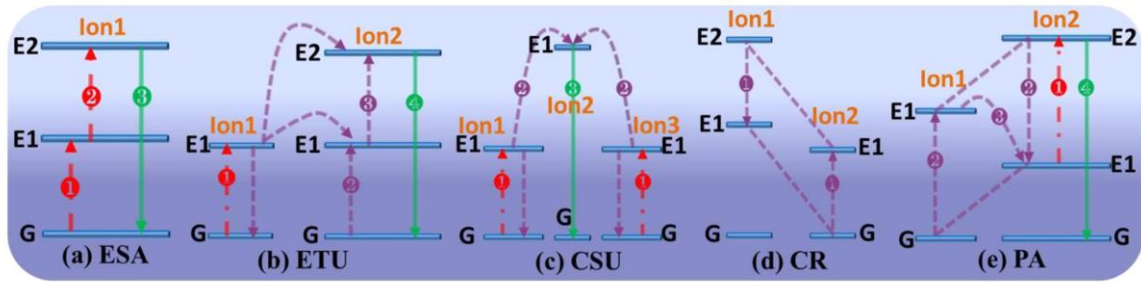
SHG efekt lze pozorovat na hyper-polarizovatelných látkách (hyperpolarizable materials). V důsledku interakce takové látky s koherentním zářením o frekvenci ω vzniká záření o dvojnásobné frekvenci 2ω [7]. Při současně absorpci dvou fotonů (STPA) dochází k excitaci látky ze základního stavu na vyšší energetickou hladinu přes tzv. virtuální stav (viz Obrázek 2 a), kde se akumuluje energie absorbovaných fotonů. Při deexcitaci pak dojde k emisi záření o nižší vlnové délce, než mělo původní záření. Díky tomu, že dochází k excitaci přes virtuální energetickou hladinu, vyžaduje STPA vysokou intenzitu excitačního záření (mnohem více než MW/cm^2), které lze dosáhnout pouze pomocí ultrarychlých laserů [8].

Výhodou upkonverze oproti SHG a STPA je to, že nevyžaduje koherentní ani vysoce intenzivní záření. Do procesu upkonverze jsou zapojeny metastabilní stavy, jak je znázorněno na Obrázku 2 c. V důsledku absorpce záření s nízkou energií přejde látka ze základního stavu do metastabilního stavu 1, a poté absorpcí dalšího kvanta energie dojde k přechodu do metastabilního stavu 3. Nejprve dochází k relaxaci z metastabilního stavu 3 na metastabilní stav 2 o nižší energii, a následně se látka vrací do základního stavu za současné emise záření. Díky výše popsaným přechodům je proces upkonverze účinnější než STPA. [6]

Proces upkonverze může probíhat několika mechanismy, které lze rozdělit do několika základních skupin [9–12]:

- ESA = excited-state absorption
- ETU = energy-transfer upconversion
- CSU = cooperative sensitization upconversion
- CR = cross relaxation
- PA = photon avalanche
- EMU = energy migration-mediated upconversion

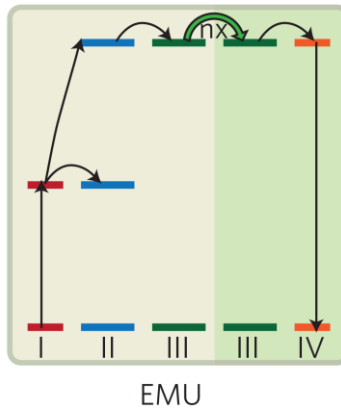
Výše uvedené procesy schematicky znázorňují Obrázky 3 a 4.



Obrázek 3: Schematické znázornění mechanismů upkonverze. ESA: excited-state absorption, ETU: energy-transfer upconversion, CSU: cooperative sensitization upconversion, CR: cross relaxation, PA: photon avalanche. Převzato z [10].

ESA a ETU procesy jsou založeny na postupné absorpci dvou nebo více fotonů metastabilními stavy s dlouhou životností. V důsledku absorpce energie dochází k populaci vysoce excitovaného stavu. Při následné deexcitaci je emitováno záření. Rozdíl mezi ESA a ETU spočívá v tom, že při ETU jsou do excitace zapojeny sousedící ionty (systém sensitizátor/aktivátor, např. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$). Nejprve je jedno světelné kvantum absorbováno iontem 1 (sensitizátor), který předá získanou energii iontu 2 (aktivátor), který je excitován na vyšší energetickou hladinu E_2 (viz Obrázek 3 b). Z mechanismu excitace vyplývá, že efektivita fotonové upkonverze při ETU závisí na vzdálenosti sensitizátoru a aktivátoru. Střední vzdálenost těchto iontů závisí na koncentraci dopantu v materiálu. Oproti ETU, účinnost ESA nezávisí na koncentraci dopantu. Chceme-li však dosáhnout vysoké účinnosti přeměny energie, musí být použity ionty se žebříčkovým uspořádáním energetických hladin (ladder-like arrangement), které lze současně excitovat běžně dostupnými lasery (záření o vlnové délce ~ 980 nm nebo 808 nm). Takovou strukturu mají pouze některé prvky ze skupiny lanthanoidů, jako erbium (Er^{3+}), holmium (Ho^{3+}), thulium (Tm^{3+}) či neodym (Nd^{3+}). [6, 9, 10, 13]

Upkonverze CSU mechanismem (viz Obrázek 3 c) probíhá pomocí přenosu energie mezi třemi ionty. Podobně jako při ETU, ionty 1 a 3 absorbující záření předají energii iontu 2 potřebnou k excitaci na vyšší hladinu energie. Při CR (cross relaxation) dochází k přenosu energie, který vychází z meziontové interakce (ion-ion interaction). Účinnost emise úzce souvisí s koncentrací dopantu. CR excitace může být použita k vyvolání fotonové laviny (photon avalanche = PA). PA je komplexní proces zahrnující ESA a CR mechanismy, který vede k silné emisi záření. Ačkoliv je tento proces upkonverze velmi efektivní, jeho dosažení vyžaduje vysoký výkon a poměrně dlouhý čas (řádově sekundy). [10]



Obrázek 4: Schéma EMU mechanismu (energy migration-mediated upconversion). Převzato z [12].

Posledním mechanismem upkonverze jsou EMU procesy. EMU je založená na předávání energie mezi čtyřmi ionty (viz Obrázek 4). Ion typu I (sensitizer) předává svou excitační energii iontu II (akumulátor). Dále dochází k přenosu energie z excitovaného iontu II na iont III (tzv. migrátor). Získaná energie je nakonec zachycena iontem IV (aktivátorem), kde dojde k emisi záření. Efektivní přeměny excitační energie na záření emitovaného aktivátorem lze docílit výrobou nanočástic s core-shell strukturou (podrobněji viz Kapitola 2.4), kde migrátor přítomný v jádře i v obalu (např. iont Gd^{3+}) zajišťuje přenos energie z jádra na aktivátor. Jádro (core) obsahuje sensitizer a akumulátor, a obal (shell) obsahuje ionty aktivátoru.

2.2 Prvky vzácných zemin

Mezi 17 prvků vzácných zemin patří skandium (Sc), yttrium (Y) a lanthanoidy (prvky od lanthanu-La po lutecium-Lu). Tyto prvky se spolu s aktinoidy řadí do třetí skupiny v periodické tabulce prvků (viz Obrázek 5). Prvky vzácných zemin se používají například při výrobě permanentních magnetů, katalyzátorů, optických vláken, slitin, luminoforů pro televizní obrazovky, baterií atd. [14, 15]

Prvky vzácných zemin lze rovněž využít k výrobě foton-upkonverzních materiálů (matrice, sensitizer, aktivátor), které jsou podrobněji rozebrány v následující kapitole.

Periodická soustava prvků

1 I. A	2 II. A											13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A		
1 1,0079 H 1,20 Vodík	2 9,01 He 4,00 Helium											13 10,81 B 2,00 Bor	14 12,01 C 2,50 Uhlík	15 14,01 N 3,10 Dusík	16 16,00 O 3,50 Kyslík	17 19,00 F 4,10 Fluor	18 20,18 Ne 39,95 Neon		
2 6,94 Li 0,97 Lithium	3 9,01 Be 1,50 Berylium											13 26,98 Al 1,50 Hliník	14 28,09 Si 1,70 Křemík	15 30,97 P 2,10 Fosfor	16 32,06 S 2,40 Síra	17 35,45 Cl 2,80 Chlor	18 39,95 Ar 39,95 Argon		
3 22,99 Na 1,00 Sodík	4 24,31 Mg 1,20 Hořčík	3 44,96 Sc 1,20 Skandium	4 47,88 Ti 1,30 Titan	5 50,94 V 1,50 Vanad	6 52,00 Cr 1,60 Chrom	7 54,94 Mn 1,60 Mangan	8 55,85 Fe 1,60 Železo	9 58,93 Co 1,70 Kobalt	10 58,69 Ni 1,70 Nikl	11 63,55 Cu 1,70 Měď	12 65,38 Zn 1,70 Zinek	13 69,72 Ga 1,80 Gallium	14 72,61 Ge 2,00 Germanium	15 74,92 As 2,20 Arsen	16 78,96 Se 2,50 Selen	17 79,90 Br 2,70 Brom	18 83,80 Kr 2,70 Krypton		
4 39,10 K 0,91 Draslík	5 40,08 Ca 1,00 Vápník	6 85,47 Rb 0,89 Rubidium	7 87,62 Sr 0,99 Stroncium	8 88,91 Y 1,10 Yttrium	9 91,22 Zr 1,20 Zirkonium	10 92,91 Nb 1,20 Niobium	11 95,94 Mo 1,30 Molybden	12 ~98 Tc 1,40 Technecium	13 101,07 Ru 1,40 Ruthenium	14 102,91 Rh 1,40 Rhodium	15 106,42 Pd 1,30 Palladium	16 107,87 Ag 1,40 Stříbro	17 112,41 Cd 1,50 Kadmium	18 114,82 In 1,50 Indium	19 118,71 Sn 1,70 Cín	20 121,75 Sb 2,00 Antimon	21 127,60 Te 2,00 Tellur	22 126,90 I 2,20 Jod	23 131,29 Xe 2,20 Xenon
5 132,91 Cs 0,86 Cesium	6 137,33 Ba 0,97 Barium	7 ~223 Fr 0,86 Francium	8 ~226,03 Ra 0,97 Radium	9 178,49 Hf 1,20 Hafnium	10 180,95 Ta 1,30 Tantal	11 183,85 W 1,30 Wolfram	12 186,21 Re 1,50 Rhenium	13 190,20 Os 1,50 Osmium	14 192,22 Ir 1,50 Iridium	15 195,08 Pt 1,40 Platina	16 196,97 Au 1,40 Zlato	17 197,04 Hg 1,40 Rtuť	18 200,59 Tl 1,40 Thalium	19 207,20 Pb 1,50 Olovo	20 208,98 Bi ~209 Bismut	21 ~210 Po ~210 Polonium	22 ~210 At ~210 Astat	23 ~222 Rn ~222 Radon	
6 138,91 La 1,10 Lanthan	7 140,12 Ce 1,10 Cer	8 140,91 Pr 1,10 Praseodym	9 144,24 Nd 1,10 Neodymium	10 ~145 Pm 1,10 Promethium	11 150,36 Sm 1,20 Samarium	12 151,96 Eu 1,00 Europium	13 157,25 Gd 1,10 Gadolinium	14 158,93 Tb 1,10 Terbium	15 162,50 Dy 1,10 Dysprosium	16 164,93 Ho 1,10 Holmium	17 167,26 Er ~167 Erbium	18 168,93 Tm ~169 Thulium	19 173,04 Yb ~173 Ytterbium	20 174,04 Lu ~175 Lutetium					
7 227,03 Ac 1,00 Aktinium	8 232,04 Th 1,10 Thorium	9 231,04 Pa 1,10 Protaktinium	10 238,03 U 1,20 Uran	11 237,05 Np 1,20 Neptunium	12 ~244 Pu 1,20 Plutonium	13 ~245 Am 1,20 Americium	14 ~247 Cm 1,20 Curium	15 ~247 Bk 1,20 Berkelium	16 ~251 Cf 1,20 Kalifornium	17 ~252 Es 1,20 Einsteinium	18 ~257 Fm 1,20 Fermium	19 ~258 Md 1,20 Mendelevium	20 ~259 No 1,20 Nobelium	21 ~260 Lr 1,20 Lawrencium					

Obrázek 5: Periodická soustava prvků. Převzato z [16]. V červeném rámečku jsou vyznačeny lanthanoidy.

2.3 Foton-upkonverzní materiály na bázi lanthanoidů

Foton-upkonverzní materiály se skládají z anorganické matrice (host matrix) a vhodných dopantů–iontů. Efektivní fotonové upkonverze lze docílit pomocí sensitizované luminescence vhodnou kombinací více dopantů. Jeden typ iontů (aktivátor) emituje záření v důsledku excitace. Aktivátor získává potřebnou excitační energii přenosem energie z jiného iontu (sensitizátoru), který absorbuje záření z externího zdroje. Vhodné aktivátory a sensitizátory lze najít právě ve skupině lanthanoidů. [6]

Trojmocné ionty lanthanoidů Ln^{3+} mají elektronovou konfiguraci $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6$, kde $n = 0-14$. Jedinečné optické a magnetické vlastnosti lanthanoidů jsou důsledkem částečně zaplněných $4f$ orbitalů. Ionty Ln^{3+} teoreticky poskytují $14!/[n!(14-n)!]$ možných elektronových konfigurací s různými energiemi. Lanthanoidy mají tedy bohatou spektrální strukturu pokrývající oblast od NIR (blízké infračervené záření) až po UV záření, která vychází z $4f-4f$ přechodů. Elektrony přítomné v podslupkách $5s$ a $5p$ se zapojují do chemických vazeb a zároveň odstiňují $4f$ elektrony. Tento stínící efekt způsobuje vysokou odolnost lanthanoidů vůči fotochemické degradaci a lze díky němu pozorovat úzké emisní spektrální čáry (narrow-band emission). Vnitřní přechody elektronů mezi různými $4f^n$ stavy jsou dle pravidel kvantové mechaniky zakázány, nicméně k nim může dojít díky překryvu f -hladin s vyššími elektronovými hladinami, který je indukován lokálním polem krystalu. Z pravidel kvantové mechaniky rovněž vyplývá, že metastabilní excitované f -stavy lanthanoidů mají velmi dlouhou životnost (až desítky milisekund). Dlouhá doba života excitovaných stavů je výhodná

pro postupnou excitaci jednoho Ln^{3+} iontu, a také pro přenos energie mezi ionty, které vedou k upkonverzi. [17–20]

2.3.1 Aktivátory

Obvykle se ve foton-upkonverzních materiálech používají jako aktivátory ionty erbia Er^{3+} , thulia Tm^{3+} a holmia Ho^{3+} . Aktivátory Er^{3+} , Tm^{3+} a Ho^{3+} jsou charakteristické intenzivními emisemi záření především v rozmezí vlnových délek 300-850 nm. Majoritní vlnové délky pozorovatelné v emisních spektrech materiálů obsahující tyto aktivátory jsou shrnuty v Tabulce 1. Díky elektronové konfiguraci výše uvedených aktivátorů lze dosáhnout efektivní přeměny energie (upkonverze) za použití různých matic a dopantů (sensitizátorů). [21–26]

Jako emisní centra mohou být využity například také dvojmocné ionty thulia Tm^{2+} v kombinaci s vhodnou maticí [27]. Mezi méně obvyklé aktivátory patří také ionty terbia Tb^{3+} , europia Eu^{3+} , dysprosia Dy^{3+} , či samaria Sm^{3+} , jejichž charakteristické emise jsou shrnuty rovněž v Tabulce 1. Tyto aktivátory však vykazují velmi nízkou emisi ve srovnání s ionty Er^{3+} , Tm^{3+} a Ho^{3+} [28]. Možnosti použití těchto lanthanoidů pro dostatečně účinnou upkonverzi jsou v současné době předmětem výzkumu. Podrobněji se touto problematikou zabývá Kapitola 2.4.

Tabulka 1: Spektrální pásy vybraných aktivátorů ve viditelné oblasti spektra. [20, 21, 28, 29]

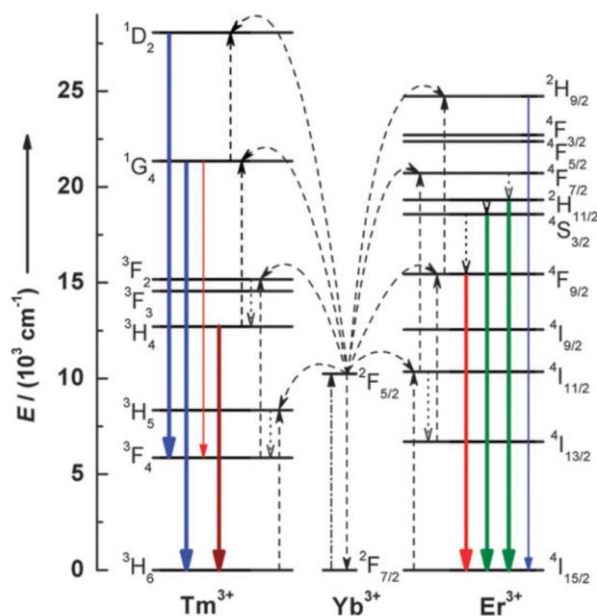
Aktivátor	Vlnová délka (nm)
Er^{3+}	411, 525, 540, 650
Tm^{3+}	450, 475, 650, 700
Ho^{3+}	542, 645, 658
Tb^{3+}	490, 540, 580, 620
Eu^{3+}	590, 615, 695
Dy^{3+}	477, 570
Sm^{3+}	560, 590, 646

2.3.2 Sensitizátory

Sensitizátory jsou ionty absorbující NIR záření, které předávají energii aktivátoru ETU mechanismem (viz Kapitola 2.1). Nejběžněji používaným senzibilizátorem je ytterbium Yb^{3+} , jehož absorpční pás se nachází na ~980 nm. Tento iont disponuje pouze jedním $4f$ excitovaným stavem $^2\text{F}_{5/2}$ (viz Obrázek 6). Přechod Yb^{3+} z excitovaného stavu $^2\text{F}_{5/2}$ do základního stavu $^2\text{F}_{7/2}$ je v rezonanci s mnoha $f-f$ přechody typickými pro aktivátory, což usnadňuje přenos energie mezi Yb^{3+} a aktivátorem. Mechanismus přenosu energie mezi sensitizátorem Yb^{3+} a ionty Er^{3+} a Tm^{3+} je schematicky znázorněn na Obrázku 6. [30, 31]

Dále lze jako sensitizátoru využít také ionty Nd^{3+} . Neodym absorbuje na nižší vlnové ve srovnání s ytterbiem. K jeho excitaci lze použít záření o vlnové délce ~800 nm. NIR záření o vlnové délce 800 nm je mnohem méně absorbováno molekulami vody než záření laseru

o vlnové délce 980 nm. Použitím záření o nižší vlnové délce můžeme výrazně snížit nežádoucí ohřev biologické tkáně. Díky tomu má Nd^{3+} velký potenciál pro výrobu upkonverzních nanočástic určených pro bio-zobrazování a léčbu rakoviny. [32, 33]



Obrázek 6: Upkonverze ETU mechanismem: přenos energie mezi ionty ytterbia a thulia/erbia. Převzato z [30].

2.3.3 Matrice

Výběr matrice má zásadní vliv na proces upkonverze (účinnost, barva záření), protože udává např. vzdálenost mezi ionty senzitivátoru a aktivátoru, jejich prostorovou orientaci, a také typ aniontů obklopující tyto dopanty. Matrice by měla být volena tak, aby byly minimalizovány ztráty energie v důsledku nezářivých přechodů. Ideální matricí pro Ln^{3+} jsou anorganické sloučeniny prvků vzácných zemin, např. halogenidy a oxidy. Nejčastěji se pro konstrukci foton-upkonverzních materiálů používají fluoridy kvůli dobré chemické stabilitě a mřížce s nízkou hladinou fononové energie. Matrice na bázi fluoridů obsahují také ionty alkalických kovů, obvykle sodík. Skvělými matricemi pro upkonverzní materiály obsahující aktivátory Ln^{3+} jsou NaYF_4 a NaGdF_4 , které zabráňují tepelným ztrátám energie. [30, 34]

Pomocí různých metod výroby lze získat foton-upkonverzní materiály v podobě tenkých vrstev, nanokrystalů, nanočástic či nanokompozitů [23, 31, 35, 36, 37]. Tato práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci foton-upkonverzních nanočástic, proto jsou následující kapitoly věnovány právě jejich vlastnostem.

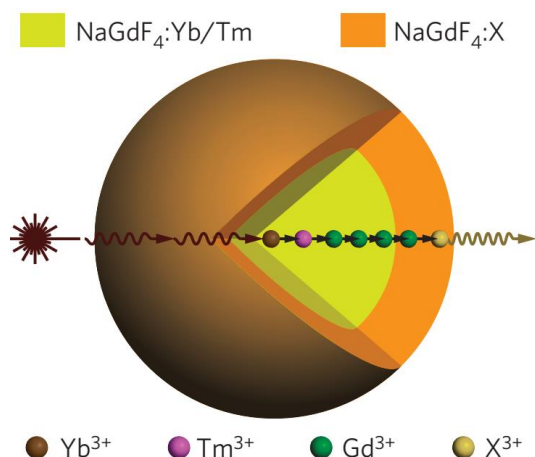
2.4 Foton-upkonverzní nanočástice

V současnosti probíhá řada výzkumů zabývajících se aplikacemi nanočástic typu $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ (matrice NaYF_4 dopovaná ionty ytterbia a erbia). Tyto nanočástice by mohly být použity například v kriminalistice pro zobrazení otisků prstů [38], ke zlepšení účinnosti solárních panelů [39], při imunostanovení [40], pro biologické zobrazování [41], při léčbě rakoviny [42], při výrobě laserů atd [43].

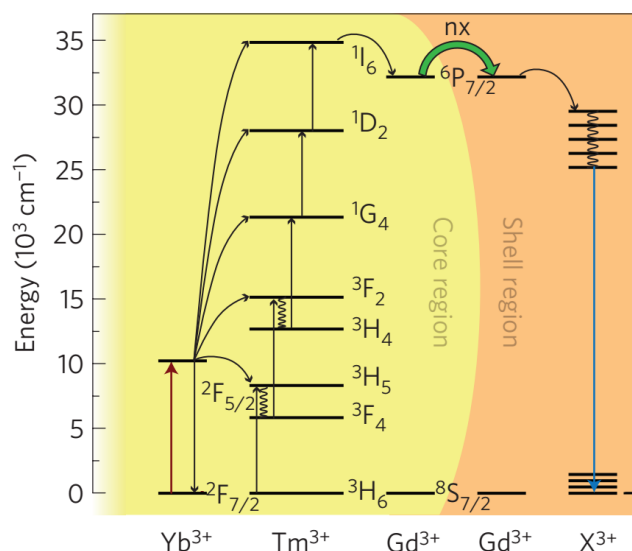
Nanočástice, využívající ytterbium jako sensitizátor předávající energii erbiu, jsou charakteristické intenzivními zelenými a červenými emisemi ve viditelné oblasti spektra (viz Tabulka 1). Pro excitaci se používá infračervený laser o vlnové délce 980 nm. Jak již bylo řečeno v Kapitole 2.3.2, ytterbium předává energii iontům erbia, a k upkonverzi dochází ETU mechanismem (viz Obrázek 6). Stejně dobře probíhá upkonverze v případě použití iontů Tm^{3+} a Ho^{3+} . Přenos energie ETU mechanismem však nefunguje dobře, pokud chceme použít jako aktivátor terbium, europium, dysprosium nebo samarium [44, 45].

Abychom nebyli vázáni pouze na použití vybraných Ln^{3+} aktivátorů (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}) s elektronovou konfigurací vhodnou pro tento proces upkonverze, je třeba použít jiné mechanismy přenosu energie mezi ionty lanthanoidů. Jednou z možností je dosažení dostatečně účinné upkonverze pomocí EMU mechanismu (viz Kapitola 2.1) v nanočásticích s core-shell strukturou [12, 44]. Ukázkové schéma core-shell nanočástice je zobrazeno na Obrázku 7. Jádro obsahuje ionty Yb^{3+} a Tm^{3+} umístěné v NaGdF_4 matrici (značeno $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}$). Na jádro navazuje obal obsahující aktivátor X^{3+} (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}). Ytterbium plní funkci sensitizátoru, thulium má funkci akumulátoru. K přenosu energie z jádra na aktivátor dochází pomocí iontů Gd^{3+} , které plní funkci akumulátoru a migrátoru (viz Kapitola 2.1, Obrázek 4). Gadolinium nakonec předá energii aktivátoru, kde dochází k emisi záření. Schéma přenosu energie mezi jednotlivými lanthanoidy v $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{X}$ nanočásticích znázorňuje Obrázek 8.

Intenzity emisních čar daných aktivátorů zabudovaných v $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{X}$ strukturách lze ovlivnit mnoha faktory. Na efektivitu upkonverze (intenzitu emise) má značný vliv obsah dopantů v jádře, a také tloušťka obalu jádra (shell). Poměr intenzit jednotlivých emisních pásů ve spektru charakteristickém pro daný prvek lze ovlivnit například jeho koncentrací v obalu či tloušťkou obalu. [12, 28, 44, 46]



Obrázek 7: Znázornění NaGdF₄:Yb/Tm@ NaGdF₄:X nanočástice. Převzato z [12].



Obrázek 8: Upkonverze vyvolaná EMU mechanismem v NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:X nanočástici. Převzato z [12].

2.5 Metody syntézy foton-upkonverzních nanočástic

Foton-upkonverzní nanočástice lze připravit řadou metod zahrnujících: termolýzu, hydro-solvolýzu, koprecipitaci, Oswaldovo zrání (Oswald-ripening), sol-gel aj. Mezi nejpoužívanější metody syntézy monodisperzních nanočástic založených na maticích NaYF₄, NaGdF₄ a NaYbF₄ patří termolýza a hydrotermální syntéza. Další běžně používanou metodou pro přípravu nanočástic je koprecipitace. [47]

2.5.1 Termolýza

Při termolýze se výchozí organokovové sloučeniny (prekurzory) rozkládají za zvýšené teploty v organickém rozpouštědle s vysokou teplotou varu. Reakce probíhá za přítomnosti povrchově aktivní látky (např. kyselina olejová, oleylamin). Běžně používanými výchozími látkami jsou oleáty nebo trifluoracetáty lanthanoidů. Vhodným rozpouštědlem je např. oktadec-1-en. Pečlivým nastavením podmínek syntézy, zahrnující koncentrace výchozích látek, povahu rozpouštědel, reakční teplotu a čas, lze získat kvalitní nanočástice s úzkou distribucí velikostí a zajímavými optickými vlastnostmi. Nevýhodou této metody je vznik toxických vedlejších produktů (kyselina fluorovodíková, fluorované uhlovodíky), což klade zvýšené nároky na bezpečnost práce. Dále není možné touto metodou získat částice s hydrofilním povrchem (kvůli hydrofobnímu charakteru ligandů). [34, 47]

2.5.2 Hydrotermální syntéza

Pomocí hydrotermální syntézy lze získat nejen monodisperzních vysoce homogenních nanočástice, ale také řadu nanokompozitních materiálů. Povrchově aktivní látky (kyselina olejová, ethylen glykol, polyethylenimin) se mísí s chloridy/dusičnany lanthanoidů, fluoridem amonným NH_4F a rozpouštědlem (např. ethylen glykolem). Směs je zahřívána v autoklávu na teplotu, která se blíží teplotě varu rozpouštědla. Ohřev trvá 24 hodin nebo několik dní. Výhodou této metody je, že lze bez dalších povrchových úprav získat nanočástice hydrofilního charakteru, což je velmi výhodné z hlediska bioaplikací. Nevýhodou jsou nároky na autokláv, který musí po dlouhou dobu odolávat extrémním reakčním podmínkám. [24, 34, 48]

2.5.3 Koprecipitace

Koprecipitace je metoda syntézy vhodná jak pro přípravu standartních nanočástic dopovaných ionty lanthanoidů ($\text{NaYF}_4:\text{Ln}$, $\text{NaGdF}_4:\text{Ln}$) s velikostí řádově desítek nm. Dále umožňuje výrobu nanočástic s core-shell strukturou. Při syntéze nanočástic typu core-shell lze velmi dobře kontrolovat tloušťku obalu částice a chemické složení. Ve srovnání s termolýzou a hydrotermální syntézou má koprecipitace mnohem nižší nároky na laboratorní vybavení a je méně časově náročná. Jako výchozí látky pro syntézu lze použít chloridy, případně acetáty lanthanoidů. Po smísení výchozích látek s oktadec-1-enem a kyselinou olejovou a následném ohřevu (teplota $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$) vzniknou oleáty lanthanoidů. Oleáty vstupují do další reakce s NH_4F a NaOH , která probíhá při teplotě $290\text{ }^\circ\text{C}$. Oba ohřevy probíhají pod inertní atmosférou (Ar , N_2). [28, 44, 47, 49]

V rámci této práce byla koprecipitace použita pro syntézu $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er nanočástic a core-shell nanočástic typu $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$. Postup přípravy touto metodou bude podrobněji popsán v Kapitole 3.

2.6 Metody charakterizace

V rámci této práce byly studovány optické vlastnosti (emisní spektra) foton-upkonverzních nanočástic pomocí spektrofotometrie. Dále byla určena velikost připravených nanočástic metodou dynamického rozptylu světla (DLS=dynamic light scattering).

2.6.1 Gravimetrie

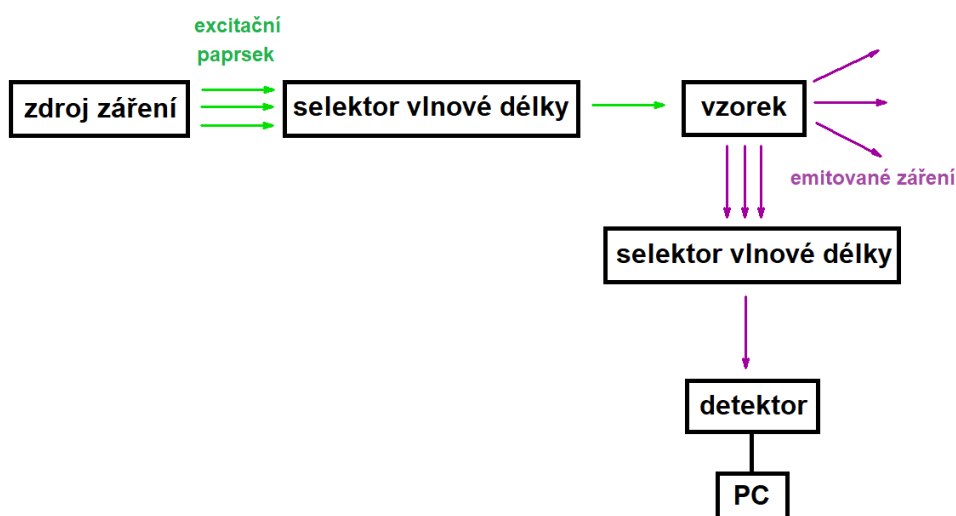
Studované nanočástice byly dispergovány v cyklohexanu (viz Kapitola 3.2.3), proto bylo nezbytné určit hmotnostní koncentrace připravených disperzí ρ . Hmotnostní koncentrace nanočástic jsou dány hmotností pevné fáze m přítomné v disperzi o objemu V :

$$\rho = m/V \quad (1)$$

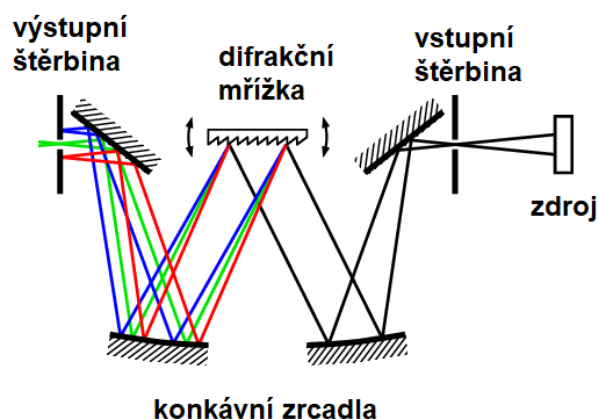
Hmotnost nanočástic m lze určit vážením po odstranění rozpouštědla ohřevem na vysokou teplotu (podrobněji viz Kapitola 3.4).

2.6.2 Spektrofotometrie

Základní charakteristikou foton-upkonverzních nanočástic jsou jejich emisní spektra, která lze měřit pomocí fluorescenčních spektrometrů. Blokové uspořádání fluorescenčního spektrometru znázorňuje Obrázek 9. Obecně se fluorescenční spektrometry dělí na dva typy podle použitých optických prvků pro výběr excitační a emisní vlnové délky. Zatímco fluorimetry jsou vybaveny filtry, které absorbují nebo blokují záření s výjimkou určitého pásu vlnových délek, spektrofluorimetry využívají k izolaci určitých vlnových délek monochromátory. Monochromátory (Obrázek 10) jsou tvořeny difrakční mřížkou, která rozkládá záření na jednotlivé vlnové délky. Mřížka umožňuje výběr vlnové délky záření, které projde výstupní štěrbinou, pootočením o určitý úhel vzhledem k dopadajícímu světelnému svazku. [50]



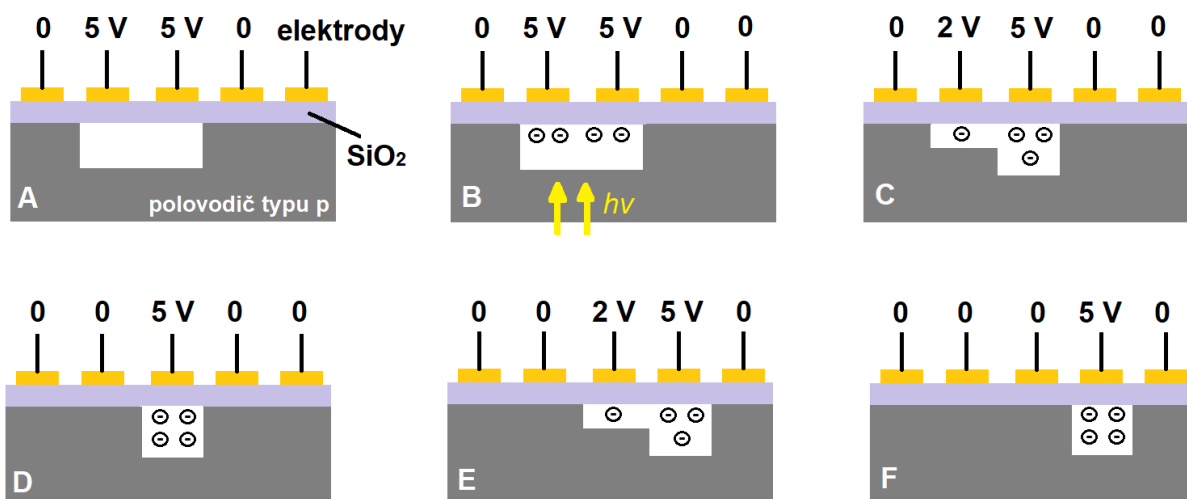
Obrázek 9: Blokové schéma fluorescenčního spektrometru. Selektor vlnové délky může být buď filtr nebo monochromátor.



Obrázek 10: Schéma monochromátoru.

V tradiční fluorescenční spektroskopii se jako zdroj excitačního záření nejčastěji využívají xenonové, deuteriové a rtuťové výbojky. Tyto zdroje však nejsou výhodné pro optickou charakterizaci foton-upkonverzních materiálů. Místo nich se pro excitaci využívají lasery, které produkují monochromatický, koherentní, velmi úzký a intenzivní svazek záření.

Pro detekci emitovaných fotonů lze využít fotonásobiče, fotodiody, CTD (charge-transfer device) atd. V současnosti se běžně setkáváme s CCD detektory (charge-coupled device). CCD detektory jsou založeny na MOS struktuře (metal-oxide-semiconductor). Na Obrázku 11 je znázorněn detektor tvořený polovodičem typu p. Kladné napětí přivedené na elektrody odpuzuje kladné náboje (díry) a vytváří se tak ochuzená vrstva (A). Záření dopadající na detektor generuje v této oblasti fotoelektrony (B). Tyto elektrony jsou postupně přesouvány pomocí napětí přiváděného na jednotlivé elektrody (C-F). Vygenerovaný náboj je tímto způsobem sbírán do čtecího řádku na okraji čipu. Elektrický signál je přiveden na výstupní zesilovač a je dále zpracováván ostatními částmi přístroje. [50, 51]



Obrázek 11: Princip CCD detektoru. A: tvorba ochuzené vrstvy, B: generování fotoelektronů, C-F: přesun elektronů změnou napětí na elektrodách. Schéma bylo nakresleno na základě [51].

2.6.3 Dynamický rozptyl světla (DLS)

DLS metoda (známá také jako fotonová korelační spektroskopie) je jednou z nejvíce využívaných technik pro studium nanočástic, koloidů, polymerů, proteinů aj. DLS umožňuje stanovení velikosti částic přítomných v kapalině (rozpouštědle) až do rozměrů jednotek nanometrů [52].

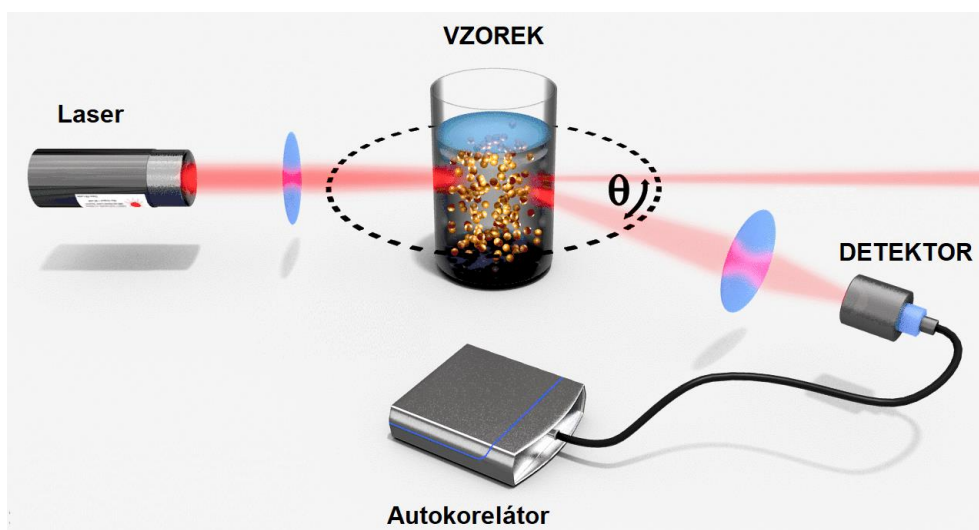
Metoda je založená na Brownově pohybu: částice konají náhodný pohyb v důsledku interakcí s molekulami rozpouštědla. Rychlost Brownova pohybu je definována koeficientem difuze D , Rychlost pohybu částic závisí na jejich velikosti (větší částice difundují pomaleji), na teplotě T a viskozitě rozpouštědla η (mění se s teplotou). Při měření je proto nezbytné udržovat stálou teplotu. Průměr částice d lze získat pomocí Stokes-Einsteinovy rovnice [53]:

$$d = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \eta \cdot \pi \cdot D}, \quad (2)$$

kde k je Boltzmannova konstanta. Měření rychlosti difuze (koeficientu difuze) je založeno na rozptylu laserového paprsku dopadajícího na studovaný vzorek. Dopadající záření je částicemi rozptýleno do všech směrů a jeho intenzita v daném směru se mění s časem. Intenzita rozptýleného záření je snímána pod jedním konkrétním úhlem θ po určitou dobu (schéma přístroje znázorňuje Obrázek 12). Změna intenzity v závislosti na čase je analyzována pomocí autokorelátoru. Výsledkem je tzv. autokorelační funkce ve tvaru $C = \exp(-2\Gamma \cdot t)$, kde t je časová prodleva (delay time) a Γ je určeno fitem. Pro Γ platí následující rovnice [54]:

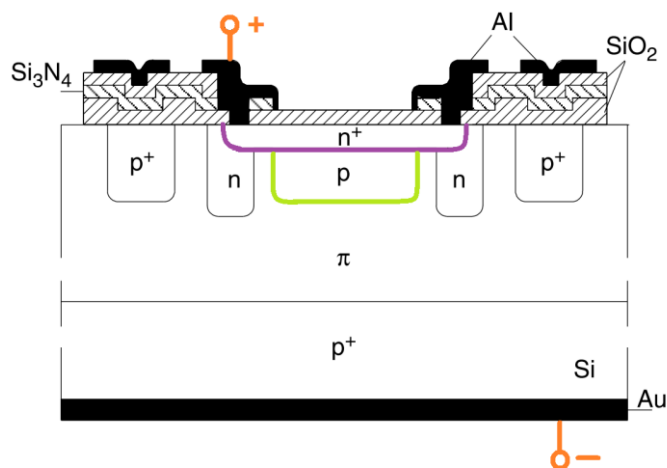
$$\Gamma = D \cdot q^2, \quad (3)$$

kde D je koeficient difuze a q je vektor rozptylu (scattering vector), který je daný vlnovou délkou použitého laseru, indexem lomu rozpouštědla a rozptylovým úhlem θ . V reálných systémech bývají přítomny částice s různými velikostmi. Výsledkem DLS analýzy jsou tedy distribuční křivky, např. počet částic v závislosti na velikosti (průměru).



Obrázek 12: Schéma DLS přístroje. Převzato z [52].

K detekci záření rozptýleného částicemi se používají citlivé APD detektory (APD = avalanche photodiode), které jsou založeny na PIN struktuře. APD detektory využívají vnitřního fotoelektrického jevu, a také lavinového efektu (multiplikace nosičů náboje) v oblasti p-n přechodu vyvolaného vysokým závěrným napětím (reverse bias voltage). Na Obrázku 13 je znázorněn APD detektor se strukturou $n^+ - p - \pi - p^+$. V tzv. absorpční oblasti π (ochuzená oblast: depletion region) dochází k tvorbě volných nosičů náboje (elektron, díra). Elektrony jsou přitahovány k anodě (+), kladné náboje (díry) ke katodě (-). Elektrony postupně dosáhnou oblasti polovodiče typu p (lavinová oblast: avalanche region). Zde jsou urychlovány elektrickým polem, které dosahuje maximální intenzity v místě p- n^+ přechodu. Elektrony s vysokou kinetickou energií vytvářejí nové volné náboje v důsledku srážek s atomy mřížky (dochází ke srážkové ionizaci). Nově vzniklé elektrony jsou rovněž urychlovány elektrickým polem a generují další – dochází k lavinovému efektu. Díky těmto elektronům začne vnějším obvodem protékat elektrický proud. [55]



Obrázek 13: Schéma APD detektoru. Převzato z [55] a upraveno.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Veškeré upkonverzní nanočástice byly připraveny koprecipitační metodou. Postup syntézy je detailně popsán v následujících kapitolách.

3.1 Seznam použitých chemikálií

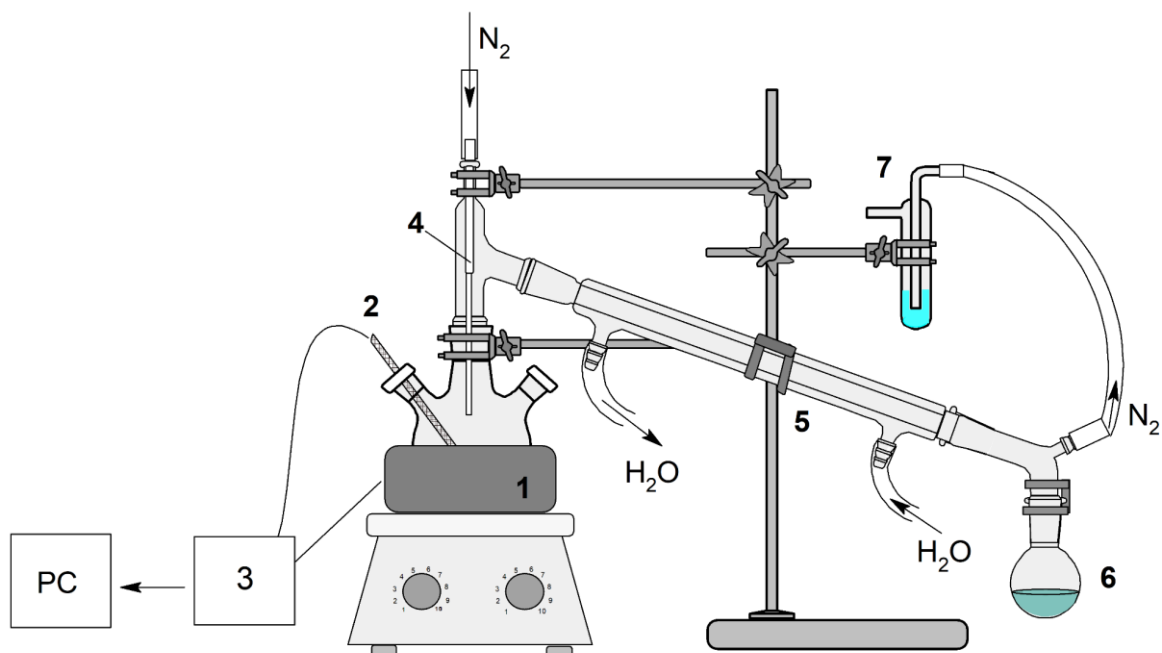
- Hydráty chloridů: $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,99 %, Sigma-Aldrich), $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,99 %, Sigma-Aldrich), $\text{ErCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,99 %, Sigma-Aldrich)
- Oxidy: Yb_2O_3 (99,99 %; REO, Alfa Aesar), Gd_2O_3 ($\geq 99,99$ %, Sigma-Aldrich), Tm_2O_3 (99,99 %, Sigma-Aldrich), Eu_2O_3 ($\geq 99,99$ %, Sigma-Aldrich)
- NaOH pecky p. a. (PENTA)
- NH_4F (≥ 98 %, Sigma-Aldrich)
- Kyseliny: koncentrovaná HCl (35 %, PENTA), kyselina olejová (90 %, Sigma-Aldrich)
- Rozpouštědla: methanol p. a. (PENTA), isopropanol p. a. (PENTA), cyklohexan p. a. (PENTA), oktadec-1-en p. a. (PENTA)

3.2 Postup přípravy srovnávacích $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er nanočástic

3.2.1 Příprava oleátů prvků vzácných zemin

V 30 ml methanolu bylo rozpuštěno 2,88 mmol (873,7 mg) $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 0,648 mmol (251,1 mg) $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a 0,072 mmol (27,5 mg) $\text{ErCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Roztok chloridů byl přelit do trojhrdlé 250 ml baňky obsahující 27 ml (24,2 g) kyseliny olejové a 63 ml (49,7 g) oktadec-1-enu (ODE). Baňka se směsí byla zapojena do aparatury znázorněné na Obrázcích 14 a 15.

Do aparatury byl vpuštěn inertní plyn – dusík a do chladiče byla vpuštěna voda. Poté bylo zapnuto topné hnízdo a za stálého míchání byl proveden ohřev směsi pod refluxem na teplotu 170 °C. V průběhu zvyšování teploty se ze směsi postupně odstranila přebytečná voda a methanol. Při 170 °C reagovaly přítomné chloridy prvků vzácných zemin XCl_3 s kyselinou olejovou za vzniku oleátů X(OI)_3 a HCl v plynné formě. Vznikající HCl kondenzovala v chladiči a byla odebírána do baňky s kondenzátem. Reakční směs byla udržována na teplotě 170 °C po dobu 60 minut (dokud nebyla odstraněna všechna HCl). Po ukončení reakce byla směs ochlazená na laboratorní teplotu (tok N_2 aparaturou byl zastaven při teplotě ~60 °C).



Obrázek 14: Schéma aparatury použité pro syntézu nanočástic. 1: topné hnízdo, 2: teplotní čidlo, 3: převodník pro snímání a nastavení teploty, 4: kapilára, 5: sestupný chladič, 6: baňka s kondenzátem, 7: promývačka naplněná destilovanou vodou.



Obrázek 15: Fotografie aparatury.

3.2.2 Syntéza nanočástic z výchozích oleátů

V dalším kroku bylo ve 40 ml methanolu rozpuštěno 14.4 mmol (533,3 mg) NH_4F a 9 mmol (360,0 mg) NaOH . Tento roztok byl přidán do trojhrdlé baňky k ochlazené směsi obsahující kromě oleátů $\text{X}(\text{OI})_3$ také nezreagovanou kyselinu olejovou a ODE (viz Kapitola 3.2.1). Byl proveden ohřev pod refluxem na teplotu 290 °C, která byla udržována po dobu 90 minut. Syntéza probíhala pod inertní atmosférou (N_2) v aparatuře znázorněné na Obrázcích 14 a 15. Při zvýšené teplotě vznikly z výchozích oleátů nanočástice NaXF_4 . Po ukončení reakce byla směs ochlazená na laboratorní teplotu.

3.2.3 Purifikace a příprava výsledné disperze

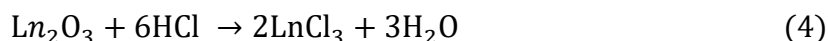
Purifikace připraveného roztoku obsahujícího $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ nanočástice probíhala v několika níže popsaných krocích. Nejprve bylo k roztoku (objem přibližně 90 ml) přidáno 180 ml isopropanolu (IPA) a byla provedena dekantace. Směs se nechala odstat do druhého dne a po vzniku usazeniny obsahující $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ nanočástice a nečistoty (např. oleát sodný) byla z baňky odlita většina rozpouštědla. Zbylá směs byla postupně odlita do 4 zkumavek (každá zkumavka obsahovala stejný objem směsi). Zkumavky byly umístěny do centrifugy na 2 min při 6000 RPM (otáčky za minutu). Došlo k oddělení nanočástic a pevných nečistot od rozpouštědla, které bylo opatrně odebráno pomocí Pasteurovy pipety. Do každé zkumavky bylo následně nalito 10 ml methanolu a byla provedena sonikace – došlo k rozpuštění nečistot. Nanočástice byly odděleny od rozpouštědla centrifugací (6000 RPM, čas 4 min). Methanol byl ze zkumavek opatrně odlit. Zbytky rozpouštědla v sedimentu byly opatrně vysušeny pomocí horkovzdušné pistole (teplota 50 °C). Po purifikaci methanolem následovala příprava disperze nanočástic v cyklohexanu.

Do každé zkumavky obsahující $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ nanočástice bylo přidáno 5 ml cyklohexanu a byla provedena sonikace. Dále bylo provedeno odstředění pevných nečistot pomocí centrifugy (6000 RPM, 10 minut). Pasteurovou pipetou byla odebrána ze všech zkumavek disperze nanočástic v cyklohexanu nad sedimentem. Disperze byla slita do připravené skleněné vialky. Tento postup byl zopakován a vialka byla naplněna celkem 40,6 ml disperze o hmotnostní koncentraci 12,97 g/l (postup pro zjištění koncentrace uveden v Kapitole 3.4).

3.3 Příprava $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ core-shell nanočástic

3.3.1 Příprava prekurzorů

Před vlastní syntézou core-shell nanočástic bylo nezbytné připravit výchozí látky-chloridy lanthanoidů v hydratované formě $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Chloridy byly připraveny ze směsi oxidů Ln_2O_3 a koncentrované HCl :



Pro syntézu $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}$ jader byla připravena pevná směs obsahující 1,8 mmol GdCl_3 ; 1,764 mmol YbCl_3 a 0,036 mmol TmCl_3 . Tyto chloridy byly připraveny ze směsi oxidů o tomto

složení: 0,9 mmol (326,2 mg) Gd_2O_3 ; 0,882 mmol (347,6 mg) Yb_2O_3 a 0,018 mmol (6,95 mg) Tm_2O_3 . Oxidy byly rozpuštěny během dvouhodinového ohřevu pod refluxem v 10 ml 35 % kyseliny chlorovodíkové. Poté, co proběhla příslušná chemická reakce (4), byla směs převedena do baňky s plochým dnem, která byla následně umístěna na topnou desku.

Při ohřevu na teplotu 100 °C byla odstraněna voda a HCl. Takto získané chloridy byly rozpuštěny v 30 ml methanolu. Výsledný roztok byl následně použit pro syntézu jader.

Dále byly stejným způsobem připraveny roztoky $EuCl_3$ a $GdCl_3$ v methanolu pro syntézu $NaGdF_4:Eu$ obalu pokrývajícího $NaGdF_4:Yb/Tm$ jádro. Z 1 mmol (351,9 mg) Eu_2O_3 a 10 ml koncentrované HCl byly připraveny 2 mmol (516,6 mg) $EuCl_3$. Výtěžek $EuCl_3$ byl rozpuštěn v 10 ml methanolu, čímž vznikl roztok o koncentraci europia 0,2 mol/l. Smícháním 3 mmol (1,0875 g) Gd_2O_3 s 10 ml HCl bylo po následném ohřevu a vysušení získáno 6 mmol (1,5816 g) $GdCl_3$. Získaný $GdCl_3$ byl rozpuštěn v 25 ml methanolu: vznikl roztok obsahující 0,24 mol/l gadolinia.

3.3.2 Syntéza $NaGdF_4:Yb/Tm$ jader

Roztok methanolu o objemu 30 ml obsahující 1,8 mmol $GdCl_3$; 1,764 mmol $YbCl_3$ a 0,036 mmol $TmCl_3$ byl přidán do trojhrdlé baňky obsahující 27 ml kyseliny olejové a 63 ml ODE. Analogicky s Kapitolou 3.2.1 byl proveden ohřev směsi na teplotu 170 °C po dobu 60 min pod inertní atmosférou (N_2), což vedlo ke vzniku oleátů $Gd(OI)_3$, $Yb(OI)_3$ a $Tm(OI)_3$. Po ochlazení roztoku obsahujícího ODE, oleáty a zbytek kyseliny olejové bylo do baňky přidáno 9 mmol (360,0 mg) NaOH a 14,4 mmol (533,3 mg) NH_4F . V dalším kroku byl proveden ohřev pod refluxem na 290 °C po dobu 90 minut pod dusíkovou atmosférou (viz Kapitola 3.2.2). V důsledku reakce oleátů s NH_4F a NaOH vznikly $NaGdF_4:Yb/Tm$ (49/1 mol. %)¹ částice (jádra). Pro syntézu jader byla využita aparatura znázorněná na Obrázcích 14 a 15.

Dále byla provedena purifikace a příprava suspenze jader v cyklohexanu analogicky dle postupu popsaného v Kapitole 3.2.3, s tím rozdílem, že bylo použito nižší množství rozpouštědla. Bylo získáno celkem 24 ml disperze o hmotnostní koncentraci jader 19,5 g/l.

3.3.3 Pokrytí jader vrstvou $NaGdF_4:Eu$

Postup přípravy nanočástic s core-shell strukturou vycházel z publikace [28]. Při syntéze core-shell nanočástic bylo vždy použito 0,4 mmol (105,6 mg) jader, což odpovídá objemu disperze 5,415 ml. Na 0,4 mmol jader bylo použito 0,4 mmol směsi Eu a Gd (tedy 0,4 mmol příslušných chloridů). V rámci práce byl měněn poměr množství Eu a Gd ve vrstvě: množství Eu bylo měněno v rozmezí 15–60 mol. %.

V prvním kroku přípravy core-shell nanočástic byly chloridy $EuCl_3$ a $GdCl_3$ převedeny na oleáty. Do 50 ml dvouhrdlé baňky bylo nadávkováno množství roztoků $EuCl_3$ a $GdCl_3$

¹ Zápis $NaGdF_4:Yb/Tm$ (49/1 mol. %) znamená, že celkové látkové množství lanthanoidů v dané struktuře (3,6 mmol) tvoří 49 % Yb, 1% Tm a 50 % Gd.

odpovídající tomu, jaké má být výsledné množství Eu (aktivátoru) v obalu nanočástice. Použité objemy roztoků jsou uvedeny v Tabulce 2. Do baňky bylo následně přidáno 7 ml ODE, 3 ml kyseliny olejové a 5 ml methanolu. Baňka byla zapojena do aparatury znázorněné na Obrázku 14 a byl proveden ohřev reakční směsi na teplotu 170 °C po dobu 60 min za stálého průtoku N₂.

Tabulka 2: Objemy V roztoků EuCl₃ a GdCl₃ v methanolu potřebné pro syntézu core-shell nanočástic s různým podílem Eu v obalu. Objemy byly vypočteny na základě látkového množství n a známé koncentrace roztoků chloridů (viz Kapitola 3.3.1). Celkové látkové množství Eu a Gd bylo 0,4 mmol.

Množství Eu (mol. %)	$n(\text{EuCl}_3)$ (mmol)	$V(\text{EuCl}_3)$ (μl)	$n(\text{GdCl}_3)$ (mmol)	$V(\text{GdCl}_3)$ (μl)
15	0,06	300	0,34	1417,0
30	0,12	600	0,28	1166,7
45	0,18	900	0,22	916,7
60	0,24	1200	0,16	666,7

Do směsi ochlazené na pokojovou teplotu obsahující Eu(Ol)₃ a Gd(Ol)₃ bylo nadávkováno 0,4 mmol jader; 1,6 mmol (59,3 mg) NH₄F a 1 mmol (40 mg) NaOH. NH₄F a NaOH byly rozpuštěny v 5 ml methanolu. Poté byl proveden ohřev na teplotu 290 °C (N₂ atmosféra, čas 90 minut). Po zreagování složek byl roztok obsahující NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástice ochlazen na pokojovou teplotu.

Dále byla provedena purifikace a byla připravena disperze částic v cyklohexanu stejným postupem, jako v Kapitole 3.2.3. S ohledem na to, že výsledkem syntézy byly roztoky o nízkém objemu, bylo k purifikaci použito menší množství IPA (20 ml). Při přípravě disperze byly použity mnohem nižší objemy cyklohexanu v porovnání s přípravou NaYF₄:Yb, Er nanočástic kvůli mnohonásobně nižšímu výtěžku nanočástic. Objemy připravených disperzí spolu s koncentracemi jsou pro jednotlivé typy nanočástic shrnuty v Tabulce 3 (Kapitola 3.4).

3.4 Charakterizace připravených nanočástic

Koncentrace foton-upkonverzních nanočástic v cyklohexanu byly určeny dle následujícího postupu. Ze získaného vzorku byl mikropipetou odebrán zvolený objem disperze V_k . Disperze byla nadávkována do předem zvážené skleněné vialky. Dále byla pomalým odpařováním v digestoři odstraněna většina rozpouštědla ohřevem disperze na teplotu 50 °C. K získání čistého vzorku nanočástic bez zbytků cyklohexanu byl proveden ohřev v laboratorní peci. Po spuštění ohřevu stoupla teplota v peci na 450 °C během 30 minut. Vialka se vzorkem byla na této teplotě udržována po dobu 30 minut. Po vyjmutí z pece a ochlazení na laboratorní teplotu byla vialka s nanočásticem opět zvážena na analytických vahách. Odečtením hmotnosti prázdné vialky byla získána hmotnost nanočástic m_k přítomných v objemu disperze V_k . Podílem m_k a V_k byla určena hmotnostní koncentrace nanočástic ρ . Tabulka 3 shrnuje výsledné

koncentrace disperzí srovnávacích NaYF₄:Yb, Er nanočástic, NaGdF₄:Yb/Tm jader a NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástic s různým množstvím europia v NaGdF₄:Eu vrstvě.

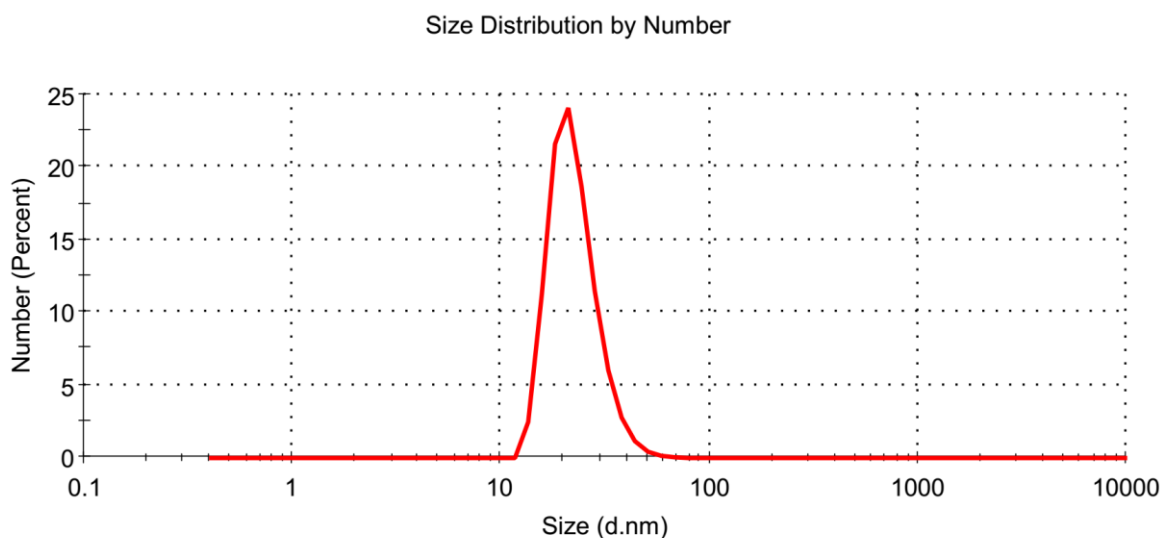
Tabulka 3: Shrnutí měření koncentrací disperzí nanočástic v cyklohexanu. V_k je odebraný objem disperze a m_k hmotnost nanočástic v tomto objemu. Hmotnostní koncentrace ρ je dána podílem m_k a V_k . V je celkový objem disperze.

Částice	V_k (ml)	m_k (mg)	ρ (g/l)	V (ml)
NaYF ₄ :Yb, Er	0,3	3,89	12,97	40,6
NaGdF ₄ :Yb/Tm (jádro)	0,3	5,85	19,50	23,0
NaGdF ₄ :Yb/Tm@NaGdF ₄ :Eu (15 mol. %)	3,0	3,20	1,07	27,0
NaGdF ₄ :Yb/Tm@NaGdF ₄ :Eu (30 mol. %)	3,0	22,53	7,51	26,8
NaGdF ₄ :Yb/Tm@NaGdF ₄ :Eu (45 mol. %)	3,0	2,37	0,79	31,0
NaGdF ₄ :Yb/Tm@NaGdF ₄ :Eu (60 mol. %)	3,0	3,75	1,25	31,0

Pro určení velikosti (průměru) nanočástic byl použit DLS přístroj Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, viz Obrázek 16). Při měření velikostí byl použit 1 ml disperze nanočástic v cyklohexanu o hmotnostní koncentraci 0,1 g/l. Měřená disperze byla dávkována do kyvety vyrobené z křemenného skla (10 mm, Purshee Experiment). Výsledná distribuční křivka (počet částic v závislosti na průměru), byla určena z 10 měření. Ukázka distribuční křivky velikostí je znázorněna na Obrázku 17. Velikosti (průměry) částic uváděné v Kapitole 4 jsou harmonickými průměry (tzv. Z-average) určenými z daných distribučních křivek. Ke každé velikosti částic je uváděna také hodnota PDI (tzv. polydisperzity index), která udává přesnost měření. Čím je PDI nižší, tím je výsledek přesnější.



Obrázek 16: Přístroj Zetasizer Nano ZS. Obrázek převzat z [56].

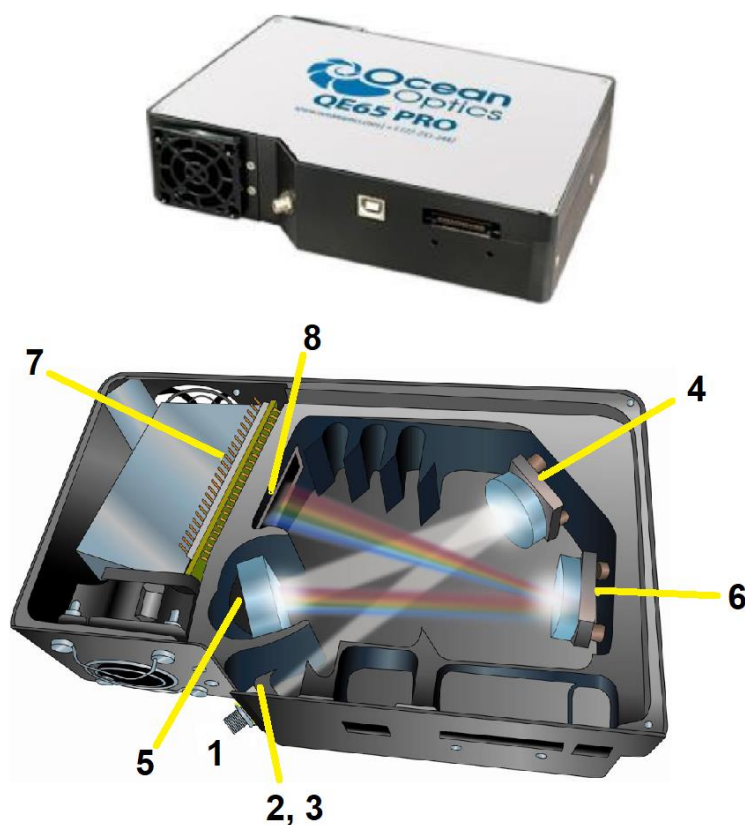


Obrázek 17: Ukázka distribuční křivky vzorku NaYF₄:Yb, Er nanočástic určené pomocí přístroje Zetasizer Nano ZS.

Emisní spektra foton-upkonverzních nanočástic byla měřena na fluorescenčním spektrometru sestaveném z následujících komponent:

- IR laser o vlnové délce 980 nm, výkon 400 mW (Laserland)
- Držák na kyvetu
- Optické vlákno M92L02 o průměru 200 μm
- Spektrometr QE65 Pro (Ocean Optics) – viz Obrázek 18

Při měření emisních spekter byla použita skleněná kyveta naplněná 1 ml disperze o koncentraci 0,75 g/l (voleno dle disperze NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu (45 mol. %) nanočástic s nejnižší koncentrací). Spektra byla měřena v rozsahu vlnových délek 347–1130 nm. Emisní spektra diskutovaná v Kapitole 4 jsou průměrem dvou měření. Naměřená spektra byla použita pro určení barvy záření pozorovatelného lidským okem pomocí chromatických diagramů CIE. Diagramy byly konstruovány pomocí softwaru GoCIE [57].



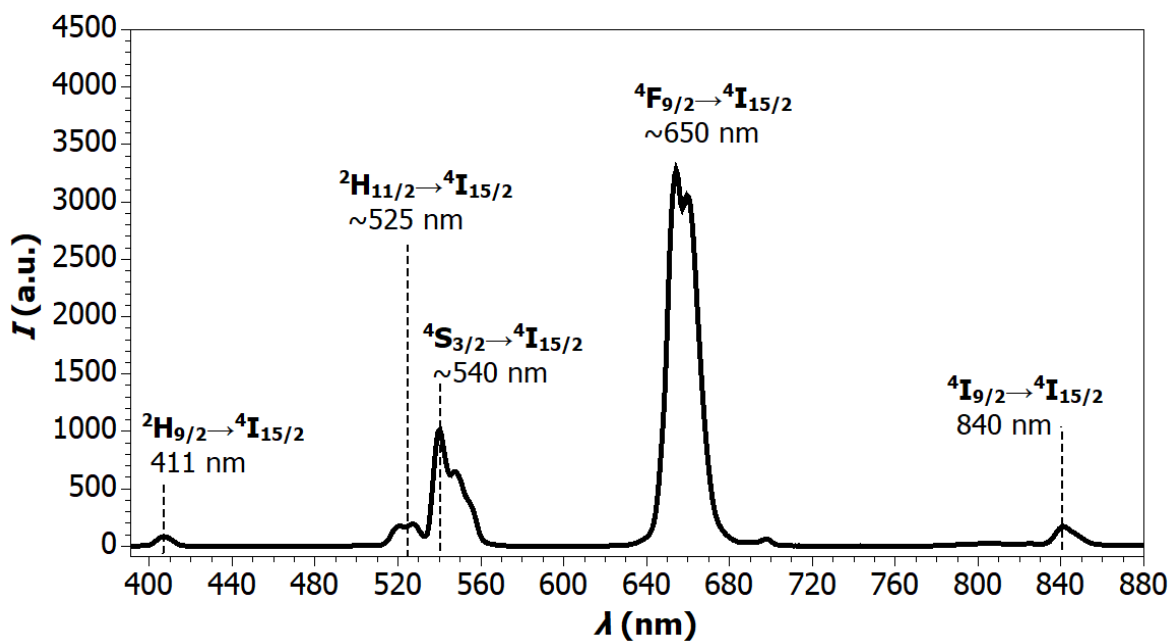
Obrázek 18: Spektrometr QE65 Pro. Obrázek přejat z [58]. 1: SMA konektor, 2: vstupní štěrba, 3: filtr pro vymezení rozsahu vlnových délek, 4: kolimační zrcadlo, 5: difrakční mřížka, 6: fokusační zrcadlo, 7: CCD detektor. 8: Detektor s OFLV filtrem.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

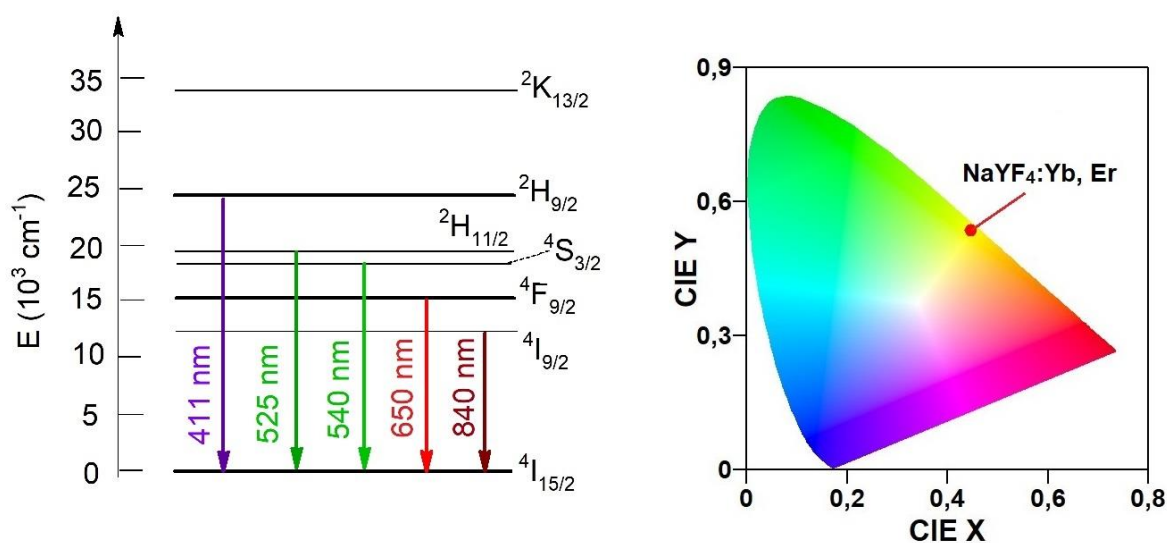
4.1 Standardní NaYF₄:Yb, Er nanočástice

Pomocí DLS analýzy byl průměr NaYF₄:Yb, Er foton-upkonvezních nanočástic stanoven na 35 nm (PDI=0,123). Emisní spektrum těchto nanočástic v oblasti vlnových délek 390–880 nm je vykresleno na Obrázku 19. Nejintenzivnější je emisní pás na ~650 nm. Přechody mezi hladinami energie Er³⁺ odpovídající jednotlivým vlnovým délkám jsou schematicky znázorněny na Obrázku 20.

Pomocí programu GoCIE bylo emitované záření (VIS oblast) zakresleno jako bod do CIE chromatického diagramu (viz Obrázek 20). S ohledem na intenzity emisních pásů mělo emitované záření žlutou barvu.



Obrázek 19: Emisní spektrum NaYF₄:Yb, Er nanočástic s vyznačenými emisními pásy, které odpovídají přechodům mezi příslušnými hladinami energie. Emisní pásy byly identifikovány na základě dostupné literatury [20, 28, 29, 59, 60]. I je intenzita, λ vlnová délka.



Obrázek 20: Vlevo: schéma přechodů mezi hladinami energie Er³⁺. Vpravo: CIE chromacitní diagram záření NaYF₄:Yb, Er nanočástic.

4.2 NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu core-shell nanočástice

NaGdF₄:Yb/Tm jádra nanočástic s core-shell strukturou měla průměr 26 nm (PDI=0,27). Jelikož jádra mají ve struktuře aktivátor Tm³⁺, po ozáření IR laserem o vlnové délce 980 nm byly použitým spektrometrem detekovány ve viditelné oblasti spektra emisní pásy typické pro tento prvek ve viditelné a blízké infračervené (NIR) oblasti spektra (viz Obrázek 21 A, B). Ve srovnání se standardními NaYF₄:Yb, Er nanočásticemi byla intenzita emitovaného záření ve VIS oblasti pro stejnou koncentraci částic v disperzi přibližně stonásobně nižší. Oproti erbiovým nanočásticím byla u NaGdF₄:Yb/Tm jader pozorována výrazná emise v NIR oblasti (viz Obrázek 21). Jelikož má emisní pás v NIR oblasti více než desetinásobnou intenzitu ve srovnání s píky ve VIS oblasti, bylo naměřené spektrum kvůli identifikaci emisních pásů rozděleno na dvě části: A (390–720 nm), B (720–880 nm).

Nízké intenzity emisí odpovídající zářivým přechodům v Tm³⁺ jsou pravděpodobně důsledkem přítomnosti iontů Gd³⁺, na které přechází část excitační energie (viz Kapitola 2.4). Gadolinium je excitováno do stavu ⁶P_{7/2}. Bez dalšího přenosu energie pravděpodobně dochází k deexcitaci Gd³⁺ přechodem do základního stavu ⁸S_{7/2} (viz Obrázek 23). Přechodu ⁶P_{7/2}→⁸S_{7/2} odpovídá záření o vlnové délce 311 nm [44]. Tato vlnová délka se nachází mimo měřený spektrální rozsah. Výsledné záření pozorovatelné lidským okem mělo modro-fialovou barvu (viz Obrázek 24).

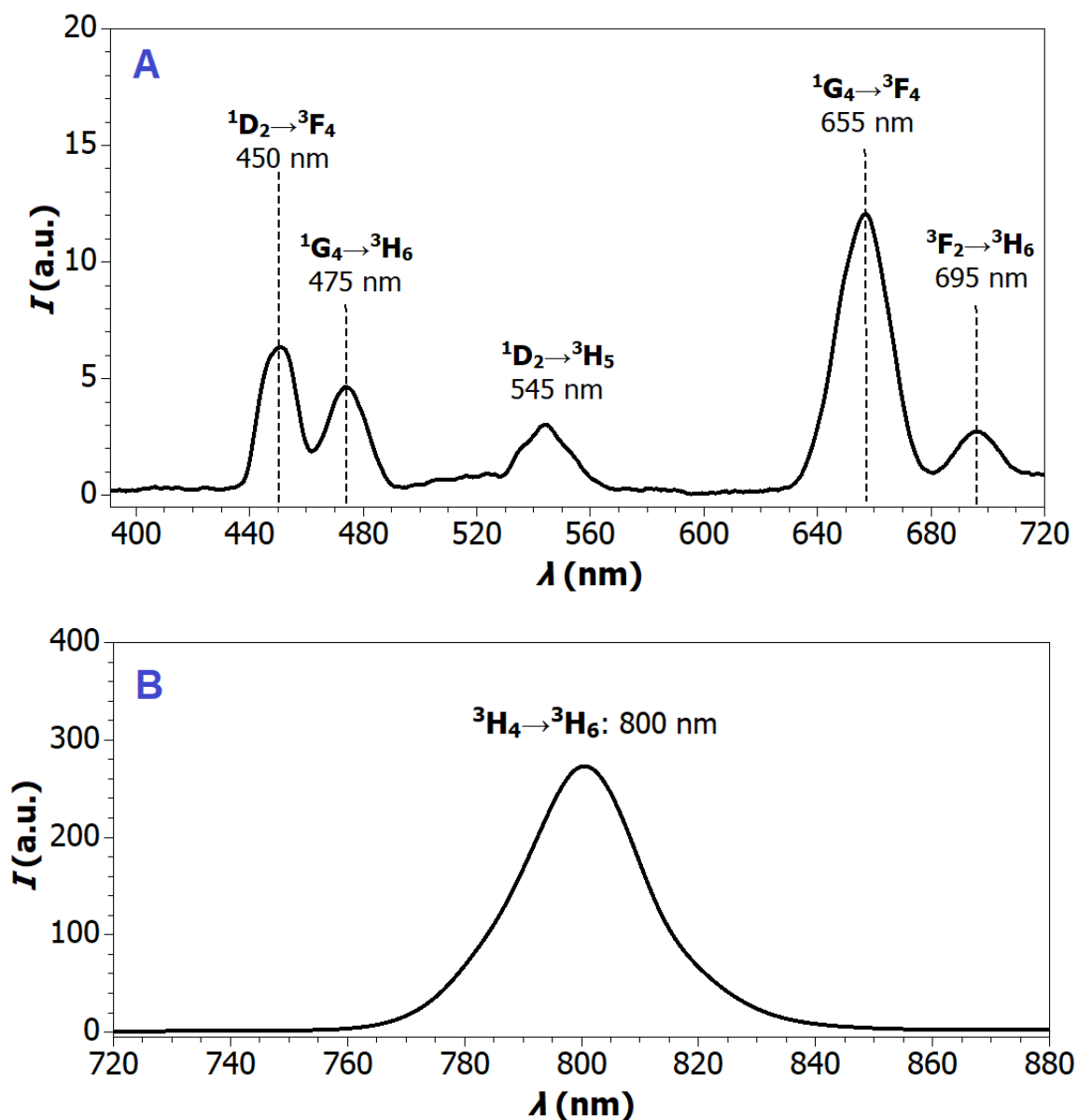
Připravená jádra byla použita k syntéze NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástic s různým obsahem europia ve vnější vrstvě v rozsahu 15–60 mol. %. Průměry připravených core-shell nanočástic *d* spolu s tloušťkami NaGdF₄:Eu vrstvy *t* jsou shrnuty v Tabulce 4. Nejvyšší průměr měly dle DLS měření nanočástice s 45 mol. % europia ve vnější vrstvě (86 nm).

Tabulka 4: Průměry NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu core-shell nanočástic *d* určené metodou DLS a tloušťky vnějších vrstev *t*. PDI=polydisperzity index.

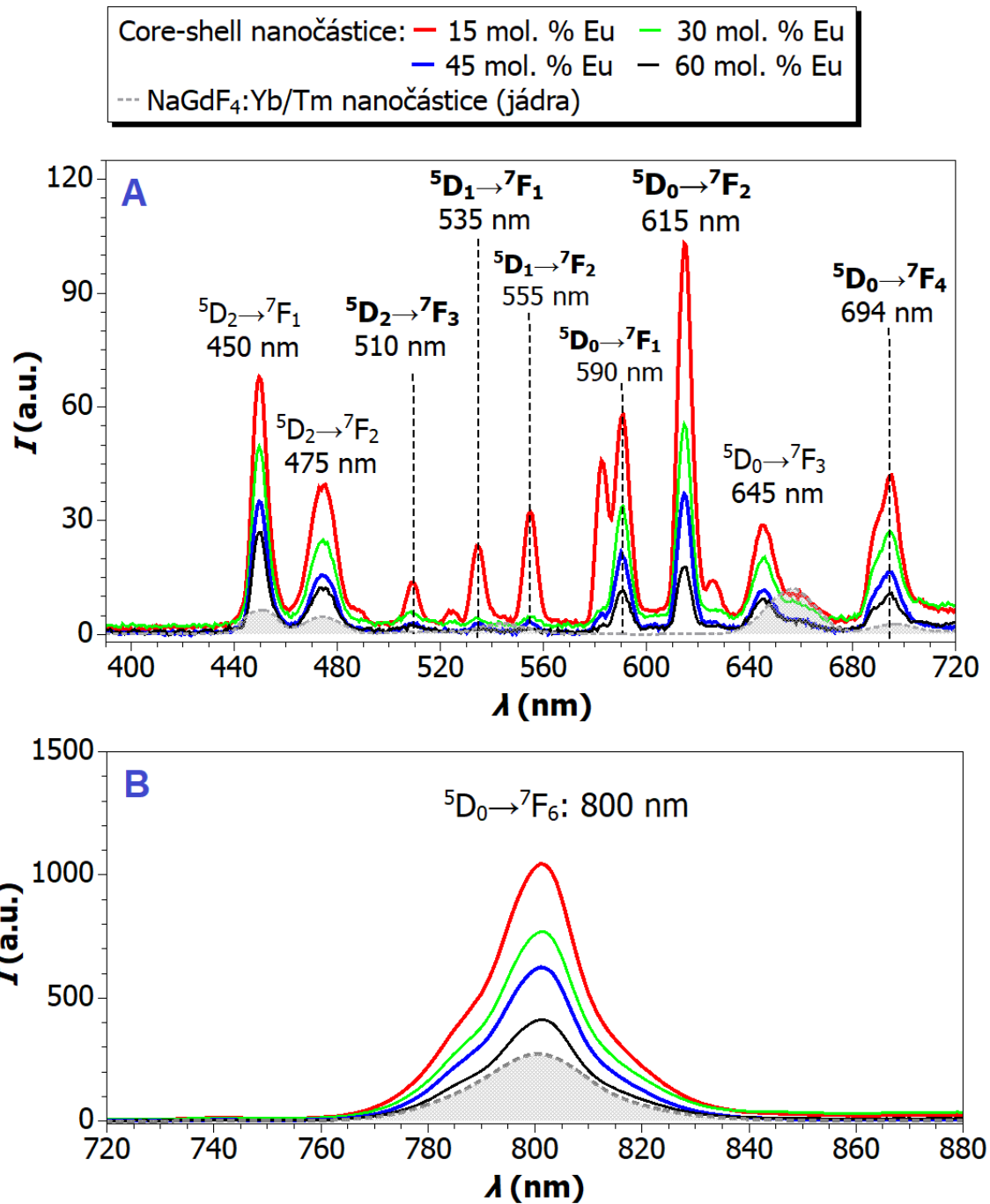
Množství Eu (mol. %)	<i>d</i> (nm)	<i>t</i> (nm)	PDI
15	67	20,5	0,102
30	65	19,5	0,330
45	86	30,0	0,146
60	62	18,0	0,184

Emisní spektra foton-upkonverzních core-shell nanočástic jsou vykreslena na Obrázku 22. Spektrum bylo rozděleno na části A (390–720 nm) a B (720–880 nm) kvůli rozdílnému rozsahu intenzity emisních pásů ve VIS a NIR oblasti. Jednotlivé emisní píky Eu³⁺ byly identifikovány na základě dostupné literatury [12, 20, 28, 44, 46, 63–65]. Na základě výsledků lze říci, že nejintenzivnějších emisí Eu³⁺ je dosaženo při nejnižším podílu europia v obalu nanočástice (15 mol. % Eu, 85 mol. % Gd). Použitím nízkého obsahu aktivátoru je dosaženo nejúčinnější upkonverze (nejintenzivnější emise záření). Nicméně, v porovnání se srovnávacími NaYF₄:Yb, Er nanočásticemi je intenzita emitovaného záření stále přibližně 30 x nižší. Při zvyšování množství Eu³⁺ aktivátoru na úkor Gd³⁺ iontů dochází k celkovému poklesu

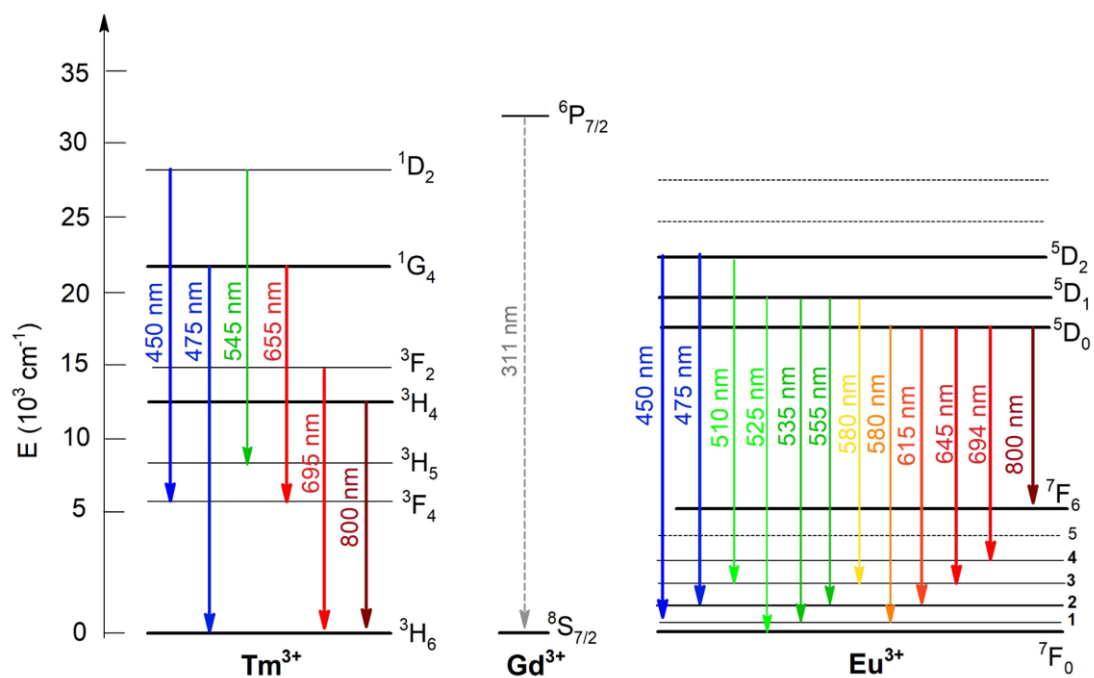
intenzity záření emitovaného Eu^{3+} aktivátorem (viz Obrázek 22). Lze tedy říci, že při zvyšování obsahu Eu^{3+} aktivátoru ve vrstvě z 15 mol.% na 60 mol.% na úkor Gd^{3+} je upkonverze vyvolávaná EMU mechanismem čím dál méně efektivní.



Obrázek 21: Emisní spektrum $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}$ jader s vyznačenými emisními pásy, které odpovídají přechodům mezi příslušnými hladinami energie. Emisní pásy byly identifikovány na základě dostupné literatury [20, 21, 61, 62]. A: emisní pásy ve viditelné oblasti spektra, B: emisní pás v NIR.

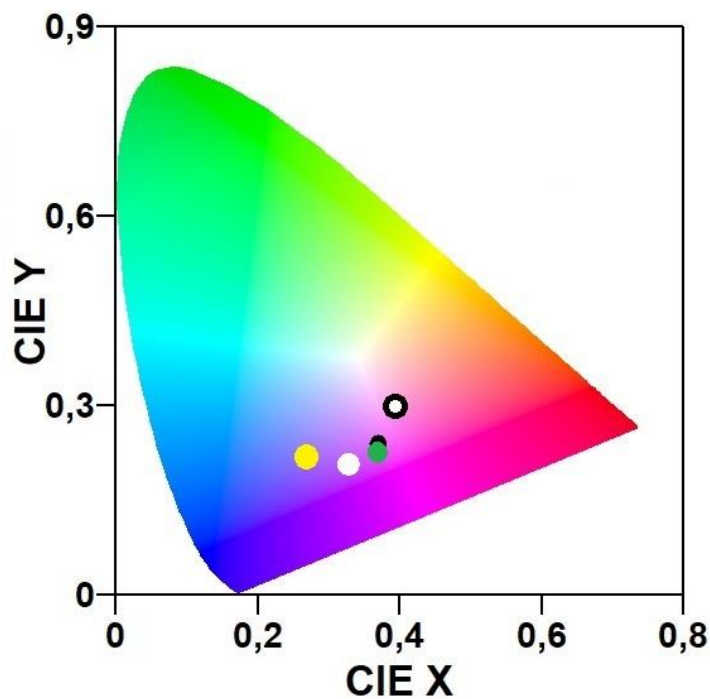


Obrázek 22: Emisní spektra NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástic při různém podílu europia v obalu. Píky Eu³⁺ na vlnových délkách 525 nm a 580 nm odpovídají přechodům ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ a ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$. Vyznačené emisní pásy Eu³⁺ byly identifikovány na základě studií [12, 20, 28, 44, 46, 63, 64, 65]. A: identifikované emisní pásy ve VIS oblasti spektra. B: emise v NIR oblasti.



Obrázek 23: Schéma přechodů mezi energetickými hladinami iontů thulia, gadolinia a europia. Schéma bylo vytvořeno na základě naměřených emisních spekter (Obrázky 21 a 22) a studie [20].

- NaGdF₄:Yb/Tm jádra
- NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástice:
 - 15 % Eu
 - 30 % Eu
 - 45 % Eu
 - 60 % Eu



Obrázek 24: CIE chromacitní diagram záření emitovaného jádry a core-shell nanočásticemi.

V emisních spektrech NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástic se nacházejí píky aktivátoru Eu³⁺, které jsou charakteristické pro core-shell struktury obsahující europium ve vnější vrstvě (viz Obrázek 22 A). Dle studií [12, 28, 44, 46] se jedná o přechody ⁵D₂→⁷F₃ (510 nm), ⁵D₁→⁷F₀ (525 nm), ⁵D₁→⁷F₂ (555 nm), ⁵D₁→⁷F₃ (580 nm), ⁵D₀→⁷F₁ (590 nm), ⁵D₀→⁷F₂ (615 nm) a ⁵D₀→⁷F₄ (694 nm). Výše uvedené přechody mezi hladinami energie jsou schematicky zakresleny na Obrázku 23.

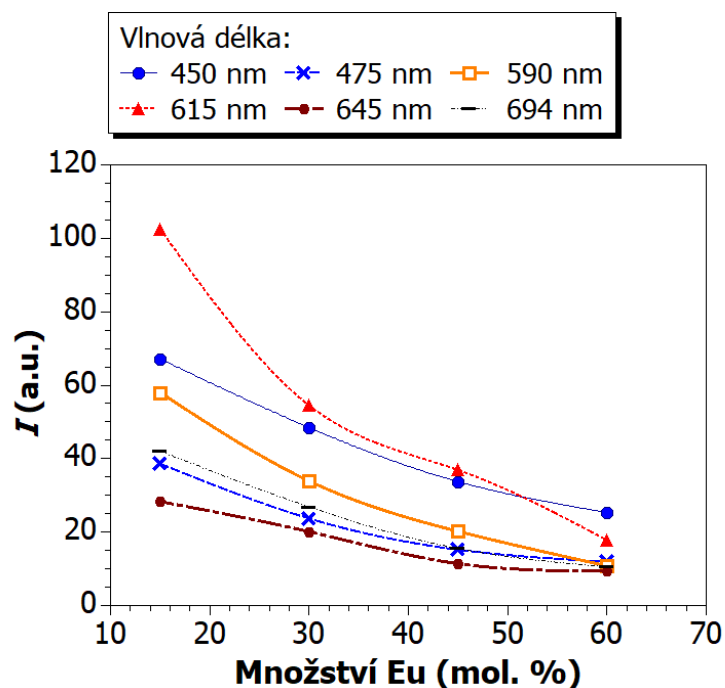
Ve spektrech připravených core-shell nanočástic byly pozorovány také emisní pásy na vlnových délkách 450 nm, 475 nm a 645 nm. Studie [12, 28, 44, 46] spojují tyto vlnové délky s emisemi Tm³⁺ aktivátoru přítomného v jádře odpovídající přechodům ¹D₂→³F₄, ¹G₄→³H₆ a ¹G₄→³F₄. Avšak intenzita všech těchto emisí sleduje klesající trend intenzity v závislosti na rostoucím podílu europia v obalu. Intenzity emitovaného záření o vlnových délkách 450 nm a 475 nm dosahují pro všechny připravené NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu core-shell nanočástice vyšších hodnot, než u samotných jader (viz Obrázek 22 A). Lze tedy předpokládat, že kromě emisních pásů Tm³⁺ tvoří píky na výše uvedených vlnových délkách také tyto emise Eu³⁺: ⁵D₂→⁷F₁ (450 nm), ⁵D₂→⁷F₂ (475 nm) [20, 63].

Dle studií [12, 28, 44, 46] souvisí emisní pás o vlnové délce 645 nm s přechodem ¹G₄→³F₄ Tm³⁺ iontu. Předpokládáme-li, že tato emise odpovídá danému přechodu, došlo při pokrytí NaGdF₄:Yb/Tm částic vrstvou NaGdF₄:Eu k posunu pozice tohoto píku z původních 655 nm na 645 nm (viz Obrázek 22 A). V případě, že je obsah europia ≥45 mol. %, je intenzita této emise srovnatelná s intenzitou pro samotná jádra. Při snižování množství Eu³⁺ aktivátoru však intenzita emitovaného záření roste. Pozorovaný nárůst může být spojen s excitací Eu³⁺ EMU mechanismem do stavu ⁵D₀ a následným přechodem na nižší hladinu energie ⁷F₃ [64].

Připravené core-shell nanočástice vykazují, podobně jako NaGdF₄:Yb/Tm jádra, výraznou emisi o vlnové délce 800 nm (viz Obrázek 22 B). Zde byly opět detekovány vyšší intenzity v porovnání s nepokrytými jádry, a také rostoucí intenzita s klesajícím množstvím europia v NaGdF₄:Eu vrstvě. Kromě záření, které produkuje Tm³⁺ při přechodu ³H₄→³H₆, může docházet také k emisi záření přechodem ⁵D₀→⁷F₆ v Eu³⁺ [65].

S rostoucím množstvím europia ve vnější vrstvě core-shell nanočástic se mění také barva emitovaného záření (viz Obrázek 24). V případě NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu (15 mol. %) nanočástic byla pozorováno světle růžové záření. S přibývajícím podílem europia postupně přešla barva pozorovaného světla na fialovou. Dle chromatického diagramu se barva emitovaného záření NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástic s rostoucí koncentrací europia v obalu postupně blíží barvě záření odpovídající NaGdF₄:Yb/Tm jádru. Důvodem pozorovaných barevných změn je rozdílný pokles intenzit jednotlivých emisních píků europia (viz Obrázek 25). Při zvýšení podílu Eu z 15 mol. % na 30 mol. % z emisních spekter mizí píky o vlnových délkách v rozmezí 500–580 nm. Dále postupně klesá intenzita emitovaného záření o vlnové délce 590 nm (oranžová barva). Posun barvy směrem k tmavě modré oblasti CIE diagramu pravděpodobně přímo souvisí se změnou poměru intenzit emisních pásů o vlnových délkách 450 nm (modrá) a 615 nm (červená). V případě, kdy vnější vrstva nanočástic obsahuje 15 mol. % Eu, emise na 615 nm převyšuje výrazně všechny emisní píky ve viditelné oblasti

spektra. Postupným zvyšováním obsahu Eu v obalu nanočástic na 60 mol. % se intenzita tohoto píku dostala pod úroveň emise o vlnové délce 450 nm (viz Obrázek 25).



Obrázek 25: Vývoj intenzity I vybraných emisních píků v závislosti na množství europia ve vnější vrstvě $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ upkonverzních nanočástic.

5 ZÁVĚR

V rámci této práce byly prostudovány optické vlastnosti a velikosti $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{Eu}$ foton-upkonverzních nanočástic v závislosti na podílu europia ve vnější vrstvě v rozmezí 15–60 mol. %. Nejúčinnějšího procesu upkonverze při excitaci IR laserem o vlnové délce 980 nm bylo dosaženo při nejnižším množství Eu^{3+} aktivátoru ve vnější vrstvě. Částice obsahující 15 mol % Eu v obalu vykazovaly nejintenzivnější emise jak ve viditelné oblasti spektra, tak na vlnové délce 800 nm (NIR). Při dalším zvyšování koncentrace přestával být přenos energie EMU mechanismem pomocí iontů Gd^{3+} efektivní a intenzita emisních pásů Eu^{3+} postupně klesala. Nejprudší pokles intenzity byl zaznamenán u emitovaného záření o vlnové délce 615 nm odpovídající přechodu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

Díky změnám pozorovaných v emisních spektrech, v důsledku zvýšení obsahu europia v obalu z 15 mol. % na 60 mol. %, se postupně změnila barva viditelného záření z původní světle růžové na fialovou. Barva emitovaného záření core-shell nanočástic se s rostoucím množstvím europia ve vrstvě přibližovala k modro-fialové barvě záření emitovaného $\text{NaGdF}_4:\text{Yb/Tm}$ jádry zejména díky změně poměru intenzit emisních píků o vlnových délkách 450 nm (modrá) a 615 nm (červená).

Bylo prokázáno, že variací podílu aktivátoru Eu^{3+} a Gd^{3+} dopantu v obalu nanočástic lze výrazně zlepšit efektivitu upkonverze. Nicméně, v porovnání se standardními $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$

nanočásticemi je účinnost upkonverze systému NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu stále velmi nízká. Srovnávací NaYF₄:Yb,Er nanočástice, u kterých je upkonverze docílena ETU mechanismem přenosem excitační energie z iontů Yb³⁺ na aktivátor Er³⁺, produkovaly intenzivní žluté záření.

Průměry (velikosti) studovaných NaGdF₄:Yb/Tm@NaGdF₄:Eu nanočástic se pohybovaly v rozmezí 62–67 nm s výjimkou nanočástic s 45 mol. % europia v obalu. Průměr těchto nanočástic byl roven 86 nm.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VALEUR, Bernard a Mário BERBERAN-SANTOS. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *Journal of Chemical Education*. 2011, **88**(6), 731-738. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed100182h
- [2] SIMON, Yoan a Christoph WEDER. Low-power photon upconversion through triplet–triplet annihilation in polymers. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, **22**(39). ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/c2jm33654e
- [3] ZHU, Xingjun, Qianqian SU, Wei FENG a Fuyou LI. Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications. *Chemical Society Reviews*. 2017, **46**(4), 1025-1039. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C6CS00415F
- [4] FAN, Chunying, Lingling WEI, Tong NIU, Ming RAO, Guo CHENG, Jason CHRUMA, Wanhua WU a Cheng YANG. Efficient Triplet–Triplet Annihilation Upconversion with an Anti-Stokes Shift of 1.08 eV Achieved by Chemically Tuning Sensitizers. *Journal of the American Chemical Society*. 2019 b, **141**(38), 15070-15077. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.9b05824
- [5] GAMELIN, Daniel a Hans GÜDEL. Design of Luminescent Inorganic Materials: New Photophysical Processes Studied by Optical Spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*. 2000, **33**(4), 235-242. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar990102y
- [6] General Introduction to Upconversion Luminescence Materials. ZHANG, Fan. *Photon Upconversion Nanomaterials*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2015, s. 1-20. ISBN 978-3-662-45596-8.
- [7] PIELA, Lucjan. The Molecule Subject to Electric or Magnetic Fields. *Ideas of Quantum Chemistry*. Elsevier, 2020, 253-335. ISBN 9780444642486. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-44-464248-6.00012-0
- [8] YE, Changqing, Liwei ZHOU, Xiaomei WANG a Zuoqin LIANG. Photon upconversion: from two-photon absorption (TPA) to triplet–triplet annihilation (TTA). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016, **18**(16), 10818-10835. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C5CP07296D
- [9] HAASE, Markus a Helmut SCHÄFER. Upconverting Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011, **50**(26), 5808-5829. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201005159
- [10] CHEN, Guanying, Hailong QIU, Paras PRASAD a Xiaoyuan CHEN. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chemical Reviews*. 2014, **114**(10), 5161-5214. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr400425h

- [11] DONG, Hao, Ling-Dong SUN a Chun-Hua YAN. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions. *Nanoscale*. 2013, **5**(13). ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/c3nr34069d
- [12] WANG, Feng, Renren DENG, Juan WANG, Qingxiao WANG, Yu HAN, Haomiao ZHU, Xueyuan CHEN a Xiaogang LIU. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nature Materials*. 2011, **10**(12), 968-973. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat3149
- [13] AUZEL, François. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chemical Reviews*. 2004, **104**(1), 139-174. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr020357g
- [14] HUMPHRIES, Marc. *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain* [online]. 2010 [cit. 2021-06-13].
- [15] HAXEL, Gordon. *Rare Earth Elements: Critical Resources for High Technology* [online]. 2. USGS Fact Sheet, 2002 [cit. 2021-06-13].
- [16] NÁDHERNÝ, Ladislav. *Anorganická chemie – Oxidové materiály na bázi přechodných kovů: Periodická soustava prvků* [online]. VŠCHT Praha, 2009 [cit. 2021-06-13].
- [17] LI, Xiaomin, Fan ZHANG a Dongyuan ZHAO. Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges. *Nano Today*. 2013, **8**(6), 643-676. ISSN 17480132. Dostupné z: doi:10.1016/j.nantod.2013.11.003
- [18] SHANG, Yunfei, Shuwei HAO, Chunhui YANG a Guanying CHEN. Enhancing Solar Cell Efficiency Using Photon Upconversion Materials. *Nanomaterials*. 2015, **5**(4), 1782-1809. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano5041782
- [19] GAO, Guojun, Andrey TURSHATOV, Ian HOWARD, Dmitry BUSKO, Reetu JOSEPH, Damien HUDRY a Bryce RICHARDS. Up-Conversion Fluorescent Labels for Plastic Recycling: A Review. *Advanced Sustainable Systems*. 2017, **1**(5). ISSN 23667486. Dostupné z: doi:10.1002/adsu.201600033
- [20] WANG, Yu, Kezhi ZHENG, Shuyan SONG, Dianyuan FAN, Hongjie ZHANG a Xiaogang LIU. Remote manipulation of upconversion luminescence. *Chemical Society Reviews*. 2018, **47**(17), 6473-6485. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C8CS00124C
- [21] CHEN, Guanying, Tymish OHULCHANSKY, Rajiv KUMAR, Hans ÅGREN a Prasas PRASAD. Ultrasmall Monodisperse NaYF₄: Yb³⁺/Tm³⁺ Nanocrystals with Enhanced Near-Infrared to Near-Infrared Upconversion Photoluminescence. *ACS Nano*. 2010, **4**(6), 3163-3168. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn100457j
- [22] RESCH-GENGER, Ute a Hans GORRIS. Perspectives and challenges of photon-upconversion nanoparticles—Part I: routes to brighter particles and quantitative spectroscopic studies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2017, **409**(25), 5855-5874. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-017-0499-z
- [23] YANG, Weifeng, Xiyan LI, Dongzhi CHI, Hongjie ZHANG a Xiaogang LIU. Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics

- and photocatalysis. *Nanotechnology*. 2014, **25**(48). ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/25/48/482001
- [24] LIU, Hongrong, Wei LU, Haibo WANG, Ling RAO, Zhigao YI, Songjun ZENG a Jianhua HAO. Simultaneous synthesis and amine-functionalization of single-phase BaYF₅: Yb/Er nanoprobe for dual-modal in vivo upconversion fluorescence and long-lasting X-ray computed tomography imaging. *Nanoscale*. 2013, **5**(13). ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/c3nr00999h
- [25] LI, Zheng, Lin LIN, Zhuohong FENG, Lili HUANG, Zhezhe WANG a Zhiqiang ZHENG. Wide-range temperature sensing of NaYF₄: Ho³⁺ nanoparticles by multi-emissions in dual spectral ranges. *Journal of Luminescence*. 2021, **232**. ISSN 00222313. Dostupné z: doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117873
- [26] PELTOMAA, Riikka, Zdeněk FARKA, Matthias MICKERT et al. Competitive upconversion-linked immunoassay using peptide mimetics for the detection of the mycotoxin zearalenone. *Biosensors and Bioelectronics*. 2020, **170**. ISSN 09565663. Dostupné z: doi: 10.1016/j.bios.2020.112683
- [27] GRIMM, J., E. BEURER, P. GERNER a H. U. GÜDEL. Upconversion Between 4f–5d Excited States in Tm²⁺-Doped CsCaCl₃, CsCaBr₃, and CsCaI₃. *Chemistry A European Journal*. 2007, **13**(4), 1152-1157. ISSN 09476539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.200600418
- [28] ZHOU, Bo, Long YAN, Lili TAO, Nan SONG, Ming WU, Ting WANG a Qinyuan ZHANG. Enabling Photon Upconversion and Precise Control of Donor–Acceptor Interaction through Interfacial Energy Transfer. *Advanced Science*. 2018, **5**(3). ISSN 2198-3844. Dostupné z: doi:10.1002/advs.201700667
- [29] JUNG, Taeyoung, Hong JO, Sang NAM et al. The preferred upconversion pathway for the red emission of lanthanide-doped upconverting nanoparticles, NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, **17**(20), 13201-13205. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C5CP01634G
- [30] WANG, Feng a Xiaogang LIU. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chemical Society Reviews*. 2009, **38**(4). ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/b809132n
- [31] FAN, Yong, Lu LIU a Fan ZHANG. Exploiting lanthanide-doped upconversion nanoparticles with core/shell structures. *Nano Today*. 2019a, **25**, 68-84. ISSN 17480132. Dostupné z: doi:10.1038/srep45659
- [32] SHEN, Jie, Guanying CHEN, Anne-Marie VU, Wei FAN, Osman BILSEL, Chun-Chih CHANG a Gang HAN. Engineering the Upconversion Nanoparticle Excitation Wavelength: Cascade Sensitization of Tri-doped Upconversion Colloidal Nanoparticles at 800 nm. *Advanced Optical Materials*. 2013, **1**(9), 644-650. ISSN 21951071. Dostupné z: doi:10.1002/adom.201300160

- [33] LIN, Min, Yan GAO, Francis HORNICEK, Feng XU, Tian LU, Mansoor AMIJI a Zhenfeng DUAN. Near-infrared light activated delivery platform for cancer therapy. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015, **226**, 123-137. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2015.10.003
- [34] TING, WONG YUEN. *Co-precipitation synthesis of lanthanide-doped nanoparticles for sensing applications*. Hong Kong, 2019. Dizertační práce. The Hong Kong Polytechnic University, Department of Applied Physics. Vedoucí práce: Hao, J. H. (AP).
- [35] PARK, Bong, A-Ra HONG, Suntak PARK, Ki-Uk KYUNG, Kwangyeol LEE a Ho SEONG JANG. Flexible transparent displays based on core/shell upconversion nanophosphor-incorporated polymer waveguides. *Scientific Reports*. 2017, **7**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep45659
- [36] KUMAR, Balmiki, Aparna MURALI, Irshad MATTAN a Supratim GIRI. Near-Infrared-Triggered Photodynamic, Photothermal, and on Demand Chemotherapy by Multifunctional Upconversion Nanocomposite. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2019, **123**(17), 3738-3755. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.9b01870
- [37] QIU, Lele, Yulin YANG, Guohua DONG, Debin XIA, Mengru LI, Xiao FAN a Ruiqing FAN. Surfaces modification of MAPbI₃ films with hydrophobic β-NaYF₄:Yb,Er upconversion ultrathin layers for improving the performance of perovskite solar cells. *Applied Surface Science*. 2018, **448**, 145-153. ISSN 01694332. Dostupné z: doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.058
- [38] WANG, Meng, Ye ZHU a Chuanbin MAO. Synthesis of NIR-Responsive NaYF₄:Yb,Er Upconversion Fluorescent Nanoparticles Using an Optimized Solvothermal Method and Their Applications in Enhanced Development of Latent Fingerprints on Various Smooth Substrates. *Langmuir*. 2015, **31**(25), 7084-7090. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.5b01151
- [39] HE, Ming, Xinchang PANG, Xueqin LIU, Beibei JIANG, Yanjie HE, Henry SNAITH a Zhiqun LIN. Monodisperse Dual-Functional Upconversion Nanoparticles Enabled Near-Infrared Organolead Halide Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie*. 2016, **128**(13), 4352-4356. ISSN 0044-8249. Dostupné z: doi:10.1002/ange.201600702
- [40] FARKA, Zdeněk, Matthias MICKERT, Zuzana MIKUŠOVÁ et al. Surface design of photon-upconversion nanoparticles for high-contrast immunocytochemistry. *Nanoscale*. 2020, **12**(15), 8303-8313. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C9NR10568A
- [41] MODLITBOVÁ, Pavlína, Antonín HLAVÁČEK, Tereza ŠVESTKOVÁ, Pavel POŘÍZKA, Lucie ŠIMONÍKOVÁ, Karel NOVOTNÝ a Jozef KAISER. The effects of photon-upconversion nanoparticles on the growth of radish and duckweed: Bioaccumulation, imaging, and spectroscopic studies. *Chemosphere*. 2019, **225**, 723-734. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.03.074

- [42] WANG, Chao, Liang CHENG a Zhuang LIU. Drug delivery with upconversion nanoparticles for multi-functional targeted cancer cell imaging and therapy. *Biomaterials*. 2011, **32**(4), 1110-1120. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2010.09.069
- [43] TANG, Hui, Wei TAO, Bin ZHU, Chao WANG a Fabrizio SCARPA. Enhanced upconversion luminescence in NaYF₄:Yb, Er nanoparticles by using graphitic carbon shells. *Materials Research Express*. 2019, **6**(4). ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/aafbf5
- [44] ZHOU, Bo, Lili TAO, Yang CHAI, Shu LAU, Qinyuan ZHANG a Yuen TSANG. Constructing Interfacial Energy Transfer for Photon Up- and Down-Conversion from Lanthanides in a Core-Shell Nanostructure. *Angewandte Chemie*. 2016, **128**(40), 12544-12548. ISSN 00448249. Dostupné z: doi:10.1002/ange.201604682
- [45] TAO, Lili, Yu ZHAO a Jingbo LI. Photon upconversion in Yb/Tb co-sensitized core-shell nanocrystals by interfacial energy transfer. *Optical Materials Express*. 2017, **7**(3). ISSN 2159-3930. Dostupné z: doi:10.1364/OME.7.001022
- [46] HUANG, Xiaoyong. Dual-model upconversion luminescence from NaGdF₄:Nd/Yb/Tm@NaGdF₄. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, **628**, 240-244. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.178
- [47] Synthesis Routes for the Upconversion Nanoparticles. ZHANG, Fan. *Photon Upconversion Nanomaterials*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2015, s. 34-43. ISBN 978-3-662-45596-8.
- [48] WU, Yangqing, Yang JI, Jun XU et al. Crystalline phase and morphology controlling to enhance the up-conversion emission from NaYF₄: Yb,Er nanocrystals. *Acta Materialia*. 2017, **131**, 373-379. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2017.04.013
- [49] WANG, Xixi, Long YAN, Songbin LIU, Peng ZHANG, Rong HUANG a Bo ZHOU. Enhancing energy migration upconversion through a migratory interlayer in the core-shell-shell nanostructure towards latent fingerprinting. *Nanoscale*. 2020, **12**(36), 18807-18814. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/D0NR03817B
- [50] SKOOG, Douglas A., Donald M. WEST, F. James HOLLER a Stanley R. CROUCH. *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-043-0.
- [51] HUI, Rongqing. *Introduction to Fiber-Optic Communications*. Academic Press, 2020. ISBN 978-0-12-805345-4. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805345-4.09992-3>
- [52] Dynamic light scattering (DLS): Introduction. *LS Instruments* [online]. [cit. 2021-07-13]. Dostupné z: <https://lsinstruments.ch/en/theory/dynamic-light-scattering-dls/introduction>

- [53] SANDHU, Rita, Nishi SINGH, Jyotika DHANKHAR, Kamal GANDHI a Rajan SHARMA. Dynamic light scattering (DLS) technique, principle, theoretical considerations and applications. *Nano-Technological and Biochemical Techniques for Assessing the Quality and Safety of Milk and Milk Products* [online]. 2018, s. 135-137 [cit. 2021-07-13].
Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/331022012_Dynamic_light_scattering_DLS_technique_principle_theoretical_considerations_and_applications
- [54] Dynamic Light Scattering (DLS) Particle Size Distribution Analysis. *HORIBA* [online]. [cit. 2021-07-13].
Dostupné z: <https://www.horiba.com/en/en-en/technology/measurement-and-control-techniques/material-characterization/dynamic-light-scattering/>
- [55] WEGRZECKA, I., M. WEGRZECKI, M. GRYNGLAS et al. Design and properties of silicon avalanche photodiodes. *Opto-Electronics Review* [online]. 2004, **12**(1), 95-104 [cit. 2021-07-13]. ISSN 1896-3757.
- [56] Dokumentace k přístroji Zetasizer Nano. *Malvern Panalytical* [online]. [cit. 2021-07-16]. Dostupné z: https://www.malvernpanalytical.com/en/assets/MRK1839_tcm50-17228.pdf
- [57] THOMAS, Justin. *GoCIE V2* [online]. India: Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, 2009 [cit. 2021-07-16].
Dostupné z: <http://faculty.iitr.ac.in/~krjt8fcy/gocie.html>
- [58] Dokumentace k přístroji QE 65 Pro. *Ocean Insight* [online]. [cit. 2021-07-16]. Dostupné z: <https://www.oceaninsight.com/globalassets/catalog-blocks-and-images/manuals--instruction-old-logo/spectrometer/qe65pro.pdf>
- [59] GIANG, Lam Thi Kieu, Karolina TREJGIS, Lukasz MARCINIAK, Nguyen VU a Le Quoc MINH. Fabrication and characterization of up-converting β -NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺@NaYF₄ core-shell nanoparticles for temperature sensing applications. *Scientific Reports*. 2020, **10**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-71606-6
- [60] WANG, Xiangfu, Qing LIU, Peiqing CAI, Jing WANG, Lin QIN, ThiQuynh VU a Hyo Jin SEO. Excitation powder dependent optical temperature behavior of Er³⁺ doped transparent Sr_{0.69}La_{0.31}F_{2.31} glass ceramics. *Optics Express*. 2016, **24**(16). ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.24.017792
- [61] SOULARD, R., J.L. DOUALAN, A. BRAUD et al. 1.87 μ m laser operation by 980 nm pumping in Yb,Tm:CaF₂. *Optical Materials*. 2017, **72**, 578-582. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2017.06.050
- [62] DONG, Hao, Ling-Dong SUN, Ye-Fu WANG, Jia-Wen XIAO, Datao TU, Xueyuan CHEN a Chun-Hua YAN. Photon upconversion in Yb³⁺-Tb³⁺ and Yb³⁺-Eu³⁺ activated core/shell nanoparticles with dual-band excitation. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016, **4**(19), 4186-4192. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C6TC00413J

- [63] RABOUW, Freddy T., P. Tim PRINS a David J. NORRIS. Europium-Doped NaYF₄ Nanocrystals as Probes for the Electric and Magnetic Local Density of Optical States throughout the Visible Spectral Range. *Nano Letters*. 2016, **16**(11), 7254-7260. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.6b03730
- [64] WANG, Ziyao, Xifeng HOU, Yangai LIU, Zhuang HUI, Zhaohui HUANG, Minghao FANG a Xiaowen WU. Luminescence properties and energy transfer behavior of colour-tunable white-emitting Sr₄Al₁₄O₂₅ phosphors with co-doping of Eu²⁺, Eu³⁺ and Mn⁴⁺. *RSC Advances*. 2017, **7**(83), 52995-53001. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C7RA07970B
- [65] KUMARI, Astha, Vineet Kumar RAI a Kaushal KUMAR. Yellow–orange upconversion emission in Eu³⁺–Yb³⁺ codoped BaTiO₃ phosphor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, **127**, 98-101. ISSN 13861425. Dostupné z: doi:10.1016/j.saa.2014.02.023

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

CSU	cooperative sensitization upconversion
CR	cross relaxation (křížová relaxace)
EMU	energy migration-mediated upconversion
ESA	excited-state absorption (absorpce v excitovaném stavu)
ETU	energy-transfer upconversion
IPA	isopropanol
NIR	blízké infračervené záření (near infrared)
NaGdF ₄ :Yb/Tm	matrice fluoridu sondo-gadolinitého dopovaná ytterbiem a thuliem
NaGdF ₄ :Eu	matrice fluoridu sondo-gadolinitého dopovaná europiem
NaYF ₄ :Yb, Er	matrice fluoridu sodno-yttrititého dopovaná ytterbiem a erbiem
ODE	oktadec-1-en
PA	photon avalanche (fotonová lavina)
STPA	simultaneous two-photon absorption (současná absorpce dvou fotonů)
SHG	second-harmonic generation (generování druhé harmonické frekvence)
UP	upconversion (upkonverze)
UV	ultrafialové záření
VIS	viditelné záření