



**Synteza i zbadanie zjawiska up-konwersji
nanocząstek sensybilizowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+}**

*Synthesis and investigation of the up-conversion phenomenon
in nanoparticles sensitized by Er^{3+} and Ho^{3+} ions*

Sylwia Karolina Ryszczyńska

Rozprawa doktorska napisana pod kierunkiem
prof. dra hab. Tomasza Grzyba w Zakładzie Ziem Rzadkich
Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych
w czasopismach naukowych

Poznań 2023

Pragnę podziękować

prof. dr. hab. Tomaszowi Grzybowi
za opiekę merytoryczną, pomoc w prowadzeniu badań, cenne uwagi i sugestie

mężowi Dawidowi, przyjaciółkom Mirce i Sarze, rodzicom oraz teściom
za wsparcie w dążeniu do celu, cierpliwość i słowa otuchy

Spis treści

Streszczenie rozprawy doktorskiej.....	7
Summary of the doctoral thesis.....	11
Spis publikacji wchodzących w skład rozprawy.....	15
Spis publikacji niewchodzących w skład rozprawy.....	16
1. Cel rozprawy doktorskiej.....	17
2. Część teoretyczna.....	19
2.1. Zjawisko up-konwersji.....	19
2.1.1. Historia badań nad up-konwersją.....	19
2.1.2. Wyjaśnienie zjawiska up-konwersji.....	20
2.1.3. Mechanizmy up-konwersji.....	21
2.1.4. Materiały wykazujące up-konwersję.....	25
2.2. Lantanowce.....	28
2.2.1. Ogólna charakterystyka lantanowców.....	28
2.2.2. Właściwości spektroskopowe jonów Ln^{3+}	30
2.2.3. Up-konwersja materiałów zawierających jony Ln^{3+}	31
2.2.4. Nanocząstki up-konwertujące domieszkowane jonami Ln^{3+}	37
2.2.5. Wzmacnianie up-konwersji.....	38
2.3. Zastosowania materiałów up-konwertujących.....	42
2.3.1. Wyświetlacze.....	42
2.3.2. Fotowoltaika.....	42
2.3.3. Fotokataliza.....	43
2.3.4. Termometria.....	43
2.3.5. Analityka chemiczna.....	43
2.3.6. Zabezpieczenia papierów wartościowych.....	44
2.3.7. Medycyna i nauki pokrewne.....	44
3. Część eksperymentalna.....	47
3.1. Metody syntezy nanomateriałów, wykorzystane w pracy doktorskiej.....	47
3.2. Metody charakterystyki nanomateriałów otrzymanych w pracy doktorskiej.....	50
3.2.1. Strukturalne i morfologiczne metody charakterystyki.....	50
3.2.2. Spektroskopowe metody charakterystyki.....	53
3.3. Zestawienie metod syntezy i charakterystyki.....	59

4. Omówienie otrzymanych wyników.....	61
P1 Upconverting SrF ₂ :Er ³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensors	61
P2 NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of SrF ₂ :Ho ³⁺ nanoparticles under 1156 nm excitation	63
P3 Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho ³⁺ -Sensitized Nanoparticles	65
5. Podsumowanie	69
6. Bibliografia.....	73
Życiorys naukowy	81
Kopie oświadczeń współautorów	85
Kopie publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej	91

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza i zbadanie zjawiska up-konwersji nanocząstek sensybilizowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} . Odpowiedni dobór parametrów i optymalizacja metod syntezy umożliwiły otrzymanie nanocząstek o pożądanych właściwościach fizykochemicznych, takich jak jednofazowa struktura i niewielkie rozmiary, co czyni je obiecującymi materiałami do różnych zastosowań m. in. w biomedycynie. Zbadanie zjawiska up-konwersji przygotowanych nanomateriałów polegało na pomiarze ich luminescencji przy wzbudzeniu promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR). Nanocząstki zaprojektowano tak, aby mechanizm tego zjawiska bazował na procesie sensybilizacji jonami Er^{3+} i Ho^{3+} , stanowiąc ciekawą alternatywę dla powszechnie stosowanych układów up-konwertujących opartych o sensybilizację jonów Yb^{3+} .

W pierwszej części rozprawy skupiono się na podstawach teoretycznych dotyczących zjawiska up-konwersji, czyli procesu polegającego na przekształcaniu fotonów o niskiej energii, zazwyczaj z zakresu NIR, w fotony o energii wyższej, zwykle z zakresu ultrafioletu (UV) bądź światła widzialnego (vis) [1]. Omówione zostały główne mechanizmy up-konwersji ze szczególnym uwzględnieniem up-konwersyjnego transferu energii (ETU), w którym jeden jon, zwany sensybilizatorem, przekazuje zaabsorbowaną energię drugiemu jonowi, zwanemu emiterem, który tę energię emituje [1,2]. Szczegółowo opisano właściwości jonów lantanowców (Ln^{3+}), odgrywających istotną rolę w procesie up-konwersji, ze względu na specyficzną strukturę elektronową wynikającą z przejść elektronowych $4f \rightarrow 4f$ [3-5]. Przedstawiono charakterystykę up-konwertujących nanocząstek, których właściwości, w szczególności optyczne, są zależne od ich nanometrycznych rozmiarów [6]. Zaprezentowane zostały najistotniejsze zastosowania materiałów wykazujących up-konwersję, zwłaszcza w dziedzinie medycyny i nauk pokrewnych (bioobrazowanie, terapia fotodynamiczna, teranostyka) [7-9].

W drugiej części pracy omówiono metody syntezy i charakterystyki otrzymanych luminoforów. Nanocząstki przygotowano metodą hydrotermalną oraz metodą współstrącania w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych. Jako matryce wybrano fluorki metali ziem alkalicznych i rzadkich (SrF_2 , $\beta\text{-NaYF}_4$), które w związku z dość niską energią fononów ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$) sprzyjają efektywnej absorpcji i emisji promieniowania elektromagnetycznego [10]. Układy domieszkowano jonami Er^{3+} i Ho^{3+} , ze względu na

szczególnie korzystny układ ich poziomów energetycznych, który umożliwia wydajną up-konwersję. Ponadto w przypadku części próbek zawierających wyłącznie jony Ho^{3+} bądź zarówno jony Ho^{3+} , jak i Er^{3+} , pomyślnie zsyntetyzowano nanocząstki o strukturze typu rdzeń@powłoka, sprzyjającej wzmocnieniu luminescencji [11]. Właściwości morfologiczne i strukturalne przygotowanych nanocząstek zbadano przy użyciu takich technik jak np. dyfrakcja rentgenowska (określenie struktury krystalograficznej), transmisyjna mikroskopia elektronowa (analiza kształtu, rozmiaru i morfologii), czy pomiar dynamicznego rozpraszania światła i potencjału zeta (badanie stabilności utworzonych koloidów) [12-14]. Mechanizmy up-konwersji otrzymanych nanocząstek zbadano wykorzystując metody spektroskopii optycznej [15]. Zarejestrowano widma emisji próbek w zakresie *vis* i NIR przy wzbudzeniu promieniowaniem o długościach fali 975 i 1532 nm (jony Er^{3+}) bądź ~1155 nm (jony Ho^{3+} lub Ho^{3+} i Er^{3+}). Ponadto w przypadku części przygotowanych układów określono zależność intensywności luminescencji od temperatury i stosując podejście ratiometryczne obliczono podstawowe parametry termometrii luminescencyjnej [16]. Wyznaczono fotonowości procesów up-konwersji, wykorzystując zależność intensywności emisji próbki od mocy/energii promieniowania wzbudzającego. Zmierzono także emisyjne czasy życia wybranych stanów wzbudzonych jonów Ho^{3+} i Er^{3+} . Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano mechanizmy up-konwersji zachodzące w przygotowanych nanocząstkach.

Trzecia część niniejszej rozprawy stanowi opis trzech opublikowanych artykułów naukowych dotyczących zjawiska up-konwersji nanocząstek sensybilizowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} . W przeprowadzonych doświadczeniach otrzymano nanocząstki SrF_2 zawierające jony Er^{3+} (P1) lub Ho^{3+} (P2) w różnych stężeniach oraz nanocząstki $\beta\text{-NaYF}_4$ o strukturach typu rdzeń@powłoka, których rdzenie domieszkowano wyłącznie jonami Ho^{3+} bądź zarówno jonami Ho^{3+} , jak i Er^{3+} (P3). W wyniku przeprowadzonych analiz fizykochemicznych wykazano, że przygotowane układy charakteryzowały się pożądanymi jednofazowymi strukturami, różnymi (głównie owalnymi) kształtami oraz niewielkimi rozmiarami. Z kolei analiza spektroskopowa otrzymanych próbek umożliwiła określenie mechanizmów procesów up-konwersji, odpowiedzialnych za zaobserwowaną emisję otrzymanych próbek.

Nanocząstki $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ wzbudzone promieniowaniem o długościach fali 975 i 1532 nm wykazywały szczególnie intensywną luminescencję w zakresie NIR. W związku z tym po raz pierwszy zaproponowano wyznaczanie parametrów termometrii luminescencyjnej w oparciu o zależne od temperatury zmiany intensywności pasm emisji

przy długościach fali 800 i 972 nm. Mechanizm up-konwersji tych nanocząstek opierał się na procesach absorpcji w stanie wzbudzonym (ESA), jednakże wskazano również pewien udział procesów ETU, w których jony Er^{3+} pełniły rolę zarówno sensybilizatora, jak i emitera, co świadczyło o właściwościach samo-sensybilizujących jonów Er^{3+} .

W przypadku nanocząstek $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ poddanych działaniu promieniowania o długości fali 1156 nm efekt samo-sensybilizujący jonów Ho^{3+} był odpowiedzialny za intensywną czerwoną emisję oraz emisję w zakresie NIR przy długości fali 900 nm.

Luminescencja nanocząstek $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ wywołana promieniowaniem o długości fali 1151 nm była zbliżona do luminescencji układów $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$. Jednakże widmo emisyjne próbki $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ zawierało pasma pochodzące od przejść energetycznych zarówno jonów Ho^{3+} , jak i Er^{3+} . W związku z tym, jony Ho^{3+} pełniły rolę sensybilizatora przekazującego zaabsorbowaną energię emitującym jonom Er^{3+} . Zaobserwowano przeciwstawne trendy zmian intensywności luminescencji w zależności od temperatury dla przygotowanych próbek: wraz ze wzrostem temperatury intensywność emisji układów domieszkowanych wyłącznie jonami Ho^{3+} malała, natomiast intensywność emisji układów zawierających jony Ho^{3+} i Er^{3+} wzrastała. Efekt ten był bardziej widoczny dla pasm emisji jonów Er^{3+} , niż jonów Ho^{3+} . Próbka $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ charakteryzowała się wysoką wartością względnej czułości temperaturowej równą 1,80 %/K (378 K), obliczoną na podstawie zależnych od temperatury zmian intensywności luminescencji pasm jonów Ho^{3+} i Er^{3+} w zakresie NIR.

W przeprowadzonych doświadczeniach pomyślnie zsyntetyzowano nanocząstki o pożądanym właściwościach morfologicznych i strukturalnych. Otrzymane układy zawierające jony Er^{3+} i Ho^{3+} wykazywały luminescencję pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem z zakresu NIR. Zaproponowane mechanizmy up-konwersji bazowały na procesach ETU sensybilizowanych jonami Er^{3+} lub Ho^{3+} . Przygotowane nanomateriały stanowią ciekawą alternatywę dla standardowych układów zawierających sensybilizujące jony Yb^{3+} ze względu na możliwość wzbudzania, a także obserwacji emisji w zakresie okien biologicznych. Ponadto dla części przygotowanych próbek określono parametry termometryczne bazując na pasmach emisji w zakresie NIR, co może przyczynić się do rozwoju nanotermometrii optycznej.

Summary of the doctoral thesis

This doctoral thesis aimed to synthesize and investigate the up-conversion phenomenon in nanoparticles sensitized by Er^{3+} and Ho^{3+} ions. The appropriate parametrization and optimization of the synthesis method enabled obtaining nanoparticles with desired physiochemical properties, such as a single-phase structure and small sizes. These characteristics render them promising for various applications, including biomedicine. The study of the up-conversion phenomenon in the prepared nanomaterials was based on observation of their luminescence under excitation with near-infrared (NIR) radiation. The nanoparticles were designed so that the mechanism of this phenomenon was based on the sensitization process by Er^{3+} and Ho^{3+} ions, providing an interesting alternative to commonly used up-converting systems based on sensitization by Yb^{3+} ions.

The first part of the dissertation focused on the theoretical aspects of the up-conversion phenomenon, which is a conversion of low-energy photons, usually from the NIR range to high-energy ones, from the ultraviolet (UV) to the visible (vis) range [1]. The up-conversion mechanisms were discussed, with a particular focus on the energy transfer up-conversion (ETU), in which one ion, called a sensitizer, absorbs energy, and transfers it to another ion, called an emitter, which emits absorbed energy [1,2]. The properties of lanthanide ions (Ln^{3+}), which play a crucial role in up-conversion processes, in connection with the specific electronic structure resulting from the $4f \rightarrow 4f$ electronic transitions, have been detail described [3-5]. The characteristics of up-converting nanoparticles were demonstrated, which properties, in particular optical ones, depend on their nanometric sizes [6]. The most important applications of up-converting materials were presented, especially in biology and medicine (tumor markers, bioimaging, and theranostics) [7-9].

The second part of the thesis discusses the synthesis and characterization methods of the obtained luminescent materials. Nanoparticles were synthesized by hydrothermal method and by coprecipitation in a high-boiling organic solvents method. Alkaline and rare earth fluorides (SrF_2 , $\beta\text{-NaYF}_4$) were selected as matrices because of their relatively low phonon energies ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$), which reduce the multiphonon quenching processes [10]. Er^{3+} and Ho^{3+} ions, with particularly suitable energy levels enabling efficient up-conversion phenomenon, were selected as dopant Ln^{3+} ions. In some samples containing only Ho^{3+} ions or both Ho^{3+} and Er^{3+} ions, nanoparticles with a core@shell structure were successfully synthesized, promoting the enhancement of the up-conversion processes [11].

The physicochemical properties of the prepared up-converting nanoparticles were analyzed using techniques such as X-ray diffraction (determination of the crystallographic structure), transmission electron microscopy (analysis of shape, size, and morphology), dynamic light scattering and zeta potential measurements (studies of the stability of the formed colloids) [12-14]. The up-conversion mechanisms responsible for the observed luminescence of the obtained nanoparticles were investigated using spectroscopic methods [15]. The emission spectra were registered in the vis and NIR range under the excitation at 975 and 1532 nm (Er^{3+} ions) as well as ~ 1155 nm (Ho^{3+} or Ho^{3+} and Er^{3+} ions). Moreover, for some nanoparticles, the dependencies of luminescence intensity on temperature were measured, and the quality of the obtained optical thermometers was determined using a ratiometric approach [16]. The numbers of photons involved in the up-conversion processes were concluded using the dependence of the sample emission intensity on the power/energy of the excitation radiation. Moreover, the luminescence lifetimes of selected excited states of Ho^{3+} and Er^{3+} ions were measured. Upon the obtained results, up-conversion mechanisms occurring in the prepared nanoparticles were proposed.

The third part of this work summarizes three published scientific articles on the up-conversion phenomenon in nanoparticles sensitized by Er^{3+} and Ho^{3+} ions. In the performed experiments, SrF_2 nanoparticles containing Er^{3+} (P1) or Ho^{3+} (P2) ions in various concentrations as well as core@shell $\beta\text{-NaYF}_4$ nanoparticles, with cores doped only with Ho^{3+} ions or both Ho^{3+} and Er^{3+} ions (P3), were obtained. The prepared nanoparticles were characterized by the desired single-phase structures, various (mainly oval) shapes, and small sizes, which were confirmed by the structural and morphological analyses. The spectroscopic analysis of the obtained samples allowed for the determination of up-conversion mechanisms.

$\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ nanoparticles, excited by 975 and 1532 nm radiation, showed particularly intense luminescence in the NIR range. Therefore, a novel approach was proposed to determine thermometric parameters based on temperature-dependent changes in the emission intensities of 800 and 972 nm bands. The up-conversion mechanism of synthesized nanoparticles resulted mainly from excited state absorption (ESA) processes. However, it also underlined the contribution of the ETU, where Er^{3+} ions played the role of both a sensitizer and an emitter, indicating the self-sensitization phenomenon of Er^{3+} ions.

For the $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ nanoparticles irradiated at 1156 nm, the self-sensitization effect of Ho^{3+} ions was responsible for the intense red emission and NIR emission at 900 nm.

The luminescence of NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ nanoparticles caused by 1151 nm radiation was similar to that of SrF₂:Ho³⁺ systems. However, in the case of the NaYF₄:Ho³⁺,Er³⁺@NaYF₄ sample, the emission spectrum consisted of bands connected with the energy transitions of both Ho³⁺ and Er³⁺ ions, indicating that Ho³⁺ ions played the sensitizer role, transferring the energy to Er³⁺ ions, which were emitters of the absorbed energy. For both samples, opposite trends in temperature-dependent changes in the luminescence intensities were observed: as the temperature increased, the emission intensity of nanoparticles doped only with Ho³⁺ ions decreased, while the emission intensity of nanoparticles containing both Ho³⁺ and Er³⁺ ions increased, wherein this effect was more significant for the bands related to energy transitions of the Er³⁺ than Ho³⁺ ions. This system was characterized by a high value of the temperature relative sensitivity of 1.80%/K (378 K), calculated based on the temperature-dependent changes in the luminescence intensities of Ho³⁺ and Er³⁺ ions bands in the NIR range.

In the conducted research, the nanoparticles with the desired morphological and structural properties were successfully synthesized. The samples containing Er³⁺ and Ho³⁺ ions showed luminescence under the NIR radiation. The proposed up-conversion mechanisms, responsible for the observed emissions, were based mainly on the ETU processes between Er³⁺ or Ho³⁺ ions. The obtained samples are an interesting alternative to standard systems containing sensitizing Yb³⁺ ions due to the possibility of exciting and emitting in the range of biological windows. Moreover, thermometric properties based on the emission bands in the NIR range were determined for part of the prepared samples, which can contribute to the development of optical nanothermometry.

Spis publikacji wchodzących w skład rozprawy

P1. Sylwia Ryszczyńska, Karolina Trejgis, Łukasz Marciniak, Tomasz Grzyb

Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensors

ACS Applied Nano Materials, **2021**, 4, 10438-10448,

DOI: 10.1021/acsanm.1c01964

IF₂₀₂₃ 6.14

IF₅ 4.859

Cytowania: 28

P2. Sylwia Ryszczyńska, Tomasz Grzyb

NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of SrF₂:Ho³⁺ nanoparticles under 1156 nm excitation

Methods and Applications in Fluorescence, **2022**, 10 024001

DOI: 10.1088/2050-6120/ac4999

IF₂₀₂₃ 3.849

IF₅ 2.833

Cytowania: 3

P3. Sylwia Ryszczyńska, Inocencio R. Martín, Tomasz Grzyb

Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho³⁺-Sensitized Nanoparticles,

Scientific Reports, **2023**, 13:14819

DOI: 10.1038/s41598-023-42034-z

IF₂₀₂₃ 4.997

IF₅ 5.516

Cytowania: 0

Liczba cytowań podana na podstawie bazy Scopus.

Zgodnie z art. 13 ust. 1 ustawy z dn. 14 marca 2003 r. O stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) oraz § 5 ust. 1 Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym o raz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r. poz. 261); na podstawie art. 179 ust. 1 ustawy z dn. 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669).

Spis publikacji niewchodzących w skład rozprawy

Natalia Jurga, Sylwia Ryszczyńska, Tomasz Grzyb

Designing photon upconversion nanoparticles capable of intense emission in whole human blood

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 303, **2023**, 123220

DOI: 10.1016/j.saa.2023.123220

IF₂₀₂₃ 4.831

IF₅ 3.827

Cytowania: 1

1. Cel rozprawy doktorskiej

Celem przeprowadzonych prac badawczych, które stały się podstawą niniejszej pracy doktorskiej, było otrzymanie nanocząstek sensybilizowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} oraz zbadanie zachodzącego w nich zjawiska up-konwersji. Poprzez odpowiedni dobór parametrów i optymalizację procedur syntezy uzyskano nanocząstki charakteryzujące się pożądanymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak jednofazowa struktura i niewielkie rozmiary, co czyni je obiecującymi układami do różnych zastosowań np. w obszarze biomedycyny. Zbadanie zjawiska up-konwersji otrzymanych nanomateriałów opierało się na obserwacji ich luminescencji pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni. Nanocząstki zostały zaprojektowane w taki sposób, aby mechanizm up-konwersji bazował na procesie sensybilizacji jonami Er^{3+} i Ho^{3+} , stanowiąc interesującą alternatywę dla powszechnie stosowanych układów up-konwertujących zawierających sensybilizujące jony Yb^{3+} .

Nanocząstki będące przedmiotem rozprawy zsyntetyzowano metodą hydrotermalną (P1, P2) oraz metodą współstrącania w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych (P3). Matryce przygotowanych nanomateriałów stanowiły fluorki metali ziem alkalicznych i rzadkich, które ze względu na niską energię fononów minimalizowały procesy wygaszania bezpromienistego, konkurujące z procesem up-konwersji. Ponadto otrzymano nanocząstki o strukturze typu rdzeń@powłoka (P3), umożliwiającej zwiększenie wydajności procesów up-konwersji. Zaprezentowane układy charakteryzowały się pożądanymi właściwościami morfologicznymi i strukturalnymi, takimi jak jednofazowa struktura oraz niewielkie rozmiary tworzących je nanocząstek.

W pracy zaprezentowano właściwości spektroskopowe luminoforów sensybilizowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} . Mechanizm up-konwersji części otrzymanych nanomateriałów (P1, P2, część P3) bazował na zjawisku samo-sensybilizacji, w którym ten sam rodzaj jonów pełnił rolę zarówno sensybilizatora, jak i emitera zaabsorbowanej energii. Ponadto w przypadku nanocząstek zawierających zarówno jony Ho^{3+} , jak i Er^{3+} (część P3) mechanizm up-konwersji wyjaśniono w oparciu o procesy transferu energii pomiędzy sensybilizującymi jonami Ho^{3+} i emitującymi jonami Er^{3+} . Luminescencję części przygotowanych próbek zmierzono w różnej temperaturze, określając ich właściwości jako sensory temperatury (P1 i P3).

Zaproponowane nanocząstki stanowią ciekawą alternatywę dla układów zawierających sensybilizujące jony Yb^{3+} i emitujące jony innych lantanowców (Ln^{3+}), które są już szczegółowo zbadane. Materiały domieszkowane jonami Yb^{3+} wymagają wzbudzenia promieniowaniem o długości fali ~ 975 nm, które jest poza zakresem okien biologicznych i powoduje m.in. grzanie układów zawierających wodę. Natomiast, przedstawione w niniejszej pracy nanocząstki, są zdolne do wzbudzenia w zakresie drugiego i trzeciego okna biologicznego, co może znaleźć zastosowanie w medycynie i naukach pokrewnych.

2. Część teoretyczna

2.1. Zjawisko up-konwersji

2.1.1. Historia badań nad up-konwersją

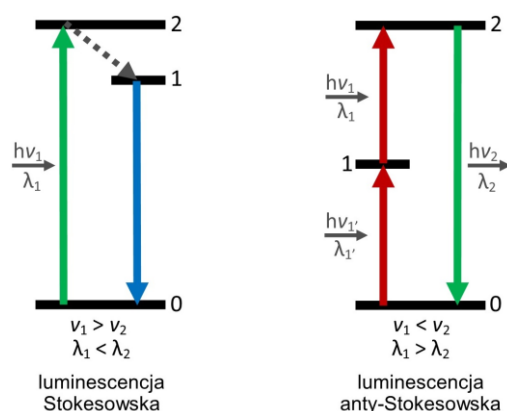
Idea up-konwersji (ang. *up-conversion*, zjawisko określane również jako „konwersja energii w górę”) wywodzi się z koncepcji N. Bloembergena z 1959 roku, dotyczącej kwantowego licznika promieniowania podczerwonego (IRQC, ang. *infrared quantum counter*), służącego do wykrywania fotonów z zakresu podczerwieni przy użyciu fotopowielacza optycznego [17]. W latach 60. rozwój technologii laserowej i światłowodowej umożliwił doświadczalne potwierdzenie tego zjawiska, a dokonali tego niezależnie F. Auzel [1] oraz V.V. Ovsyankin i P.P. Feofilov [18]. W 1966 roku Auzel zaproponował wyjaśnienie mechanizmu up-konwersji materiałów domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Er^{3+} , a także Yb^{3+} i Tm^{3+} w oparciu o procesy transferu energii pomiędzy tymi jonami, znajdującymi się w swoich stanach wzbudzonych, czym udowodnił tezę Bloembergena [19]. Do końca lat 70. opublikowano kilka prac prezentujących właściwości i zastosowania luminoforów up-konwertujących [20-22]. Od tego czasu zjawisko up-konwersji, bazujące na wzbudzeniu promieniowaniem z zakresu podczerwieni (IR, ang. *infrared*) o dużej gęstości mocy, stało się głównym przedmiotem badań nad materiałami zawierającymi jony metali ziem rzadkich (RE, ang. *rare earths*) [19].

Obecnie coraz chętniej prowadzone są doświadczenia nad up-konwersją układów zawierających jony metali przejściowych (elektrony 3d, 4d, 5d), a nawet jony aktynowców (elektrony 5f) przy wzbudzeniu laserami o precyzyjnie określonych długościach fali [1]. Jak dotąd większość doniesień literaturowych dotyczy up-konwersji szkieł bądź kryształów domieszkowanych jonami Ln^{3+} . Materiały te znajdują zastosowania w urządzeniach optycznych, takich jak czujniki temperatury i lasery, jednakże w ciągu pierwszych 30 lat badań nad tym zjawiskiem nie zaproponowano dla nich zastosowań w naukach medycznych bądź pokrewnych. Za sprawą rozpowszechnienia się nanotechnologii pod koniec lat 90. zaczęto otrzymywać nanocząstki up-konwertujące zawierające jony Ln^{3+} , które wywarły istotny wpływ na rozwój biologii i medycy [23].

2.1.2. Wyjaśnienie zjawiska up-konwersji

Zjawisko up-konwersji polega na przekształceniu fotonów o niskiej energii, zazwyczaj z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR), w fotony o wysokiej energii, zwykle z zakresu ultrafioletu (UV) bądź światła widzialnego (vis) [1]. Up-konwersja jest nieliniowym procesem optycznym, ponieważ jej właściwości nie są zależne liniowo od natężenia padającego promieniowania elektromagnetycznego [2]. Zjawisko to jest odpowiedzialne za luminescencję niektórych materiałów, stanowi więc szczególny przypadek emisji promieniowania przez materię, która zachodzi po jej wcześniejszym wzbudzeniu [24].

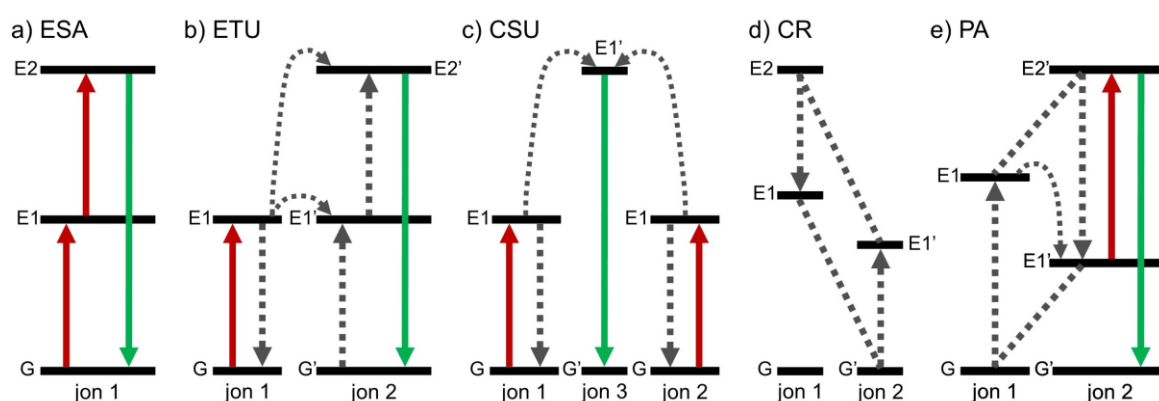
Materiały luminescencyjne można podzielić na tzw. materiały wykazujące emisję Stokesowską i anty-Stokesowską (Rys. 1). Emisja większości luminoforów, wynikająca głównie z procesów fluorescencji i fosforescencji, obserwowana jest przy większych długościach fali niż długość fali zastosowana do ich wzbudzenia. Oznacza to, że energia fotonów wzbudzających taki materiał jest wyższa niż energia fotonów przez nie emitowanych [23]. Zasada ta znana jest jako reguła Stokesa, a przesunięcie w długości fali emisji względem długości fali wzbudzenia nosi nazwę przesunięcia Stokesa [24]. Większość barwników organicznych i kropek kwantowych spełnia tę regułę, stanowią więc one typowe materiały wykazujące emisję Stokesowską [25,26]. Natomiast zjawisko up-konwersji, bazując na sekwencyjnej absorpcji dwóch lub więcej fotonów prowadzącej do emisji energii o długości fali krótszej niż długość fali promieniowania wzbudzającego, jest przykładem emisji anty-Stokesowskiej. Innymi przykładami tego typu luminescencji są procesy jednoczesnej absorpcji dwóch fotonów (STPA, ang. *simultaneous two-photon absorption*) oraz generowania drugiej harmonicznej (SHG, ang. *second-harmonic generation*) [27].



Rys. 1. Schemat luminescencji Stokesowskiej i anty-Stokesowskiej (h – stała Plancka, ν – częstotliwość promieniowania, λ – długość fali promieniowania) [28].

2.1.3. Mechanizmy up-konwersji

Up-konwersja jest złożonym zjawiskiem, które może przebiegać według różnych mechanizmów. W przypadku materiałów nieorganicznych, up-konwersja polega na emisji promieniowania elektromagnetycznego przez uprzednio wzbudzone jony (Rys. 2), głównie jony lantanowców, ale również jony niektórych metali przejściowych czy aktynowców [23]. Mechanizmy up-konwersji związków organicznych i metaloorganicznych bazują na procesach energetycznych zachodzących pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami w obrębie fragmentów tych cząsteczek (grup funkcyjnych czy wiązań chemicznych). Ponadto up-konwersja niektórych luminoforów może być wywołana kilkoma jednoczesnymi procesami energetycznymi, zachodzącymi według różnych mechanizmów [29].



Rys. 2. Schemat podstawowych mechanizmów up-konwersji materiałów zawierających jony Ln^{3+} : absorpcja w stanie wzbudzonym (a), up-konwersyjny transfer energii (b), sensybilizowana kooperatywna up-konwersja (c), relaksacja krzyżowa (d) oraz fotonowy efekt lawinowy (e) (G – poziom podstawowy, E – kolejne poziomy wzbudzone) [7].

Absorpcja w stanie wzbudzonym (ESA, ang. *excited state absorption*) polega na sekwencyjnej absorpcji kolejnych fotonów w obrębie pojedynczego jonu (Rys. 2a). Po absorpcji pierwszego fotonu i wzbudzeniu jonu ze stanu podstawowego G (ang. *ground state*) do pierwszego stanu wzbudzonego E1 (ang. *excited state*) następuje absorpcja kolejnego fotonu, który wzbudza jon z pierwszego stanu wzbudzonego E1 do drugiego stanu wzbudzonego E2, po czym następuje emisja zaabsorbowanej energii. Up-konwersja typu ESA występuje w materiałach zawierających jony charakteryzujące się „drabinkowym” ułożeniem poziomów energetycznych (wiele metastabilnych stanów o niewielkich różnicach energii) np. Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} czy Tm^{3+} [1][23].

Up-konwersyjny transfer energii (ETU, ang. *energy transfer up-conversion*; dawniej APTE, fr. *addition de photon par transferts d'énergie*), również wykorzystuje proces sekwencyjnej absorpcji fotonów, jednakże odbywa się on w obrębie dwóch sąsiednich jonów (Rys. 2b) [1]. Jeżeli różnice w poziomach energetycznych obu jonów odpowiadają energii promieniowania wzbudzającego np. w układach domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Er^{3+} , następuje absorpcja dwóch fotonów, w wyniku której oba jony ulegają wzbudzeniu ze swoich stanów podstawowych G i G' do pierwszych stanów wzbudzonych E1 i E1'. Następnie jeden jon, określany jako sensybilizator (ang. *sensitizer*), przekazuje energię ze swojego pierwszego stanu wzbudzonego E1 do drugiego stanu wzbudzonego E2' drugiego jonu, określanego jako emiter/aktywator (ang. *emitter/activator*). W rezultacie pierwszy jon powraca do stanu podstawowego G, a emisja zaabsorbowanej energii następuje z kolejnego poziomu wzbudzonego E2' drugiego jonu [7][23]. Natomiast w przypadku układów, w których wyłącznie jeden rodzaj jonów jest zdolny do absorpcji promieniowania wzbudzającego, np. jony Yb^{3+} w układach domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} , mechanizm jest nieco odmienny. Jony sensybilizatora absorbują fotony i przekazują zgromadzoną energię do jonów drugiego rodzaju, które tę energię emitują [30]. ETU zachodzi w materiałach domieszkowanych jonami o stosunkowo długich czasach życia stanów wzbudzonych, w szczególności jonów sensybilizatora, co umożliwia efektywny proces sensybilizacji. Ponadto jony współdomieszkujące powinny charakteryzować się zbliżonymi wartościami energii wzbudzenia i znajdować się w niewielkiej odległości od siebie. W przypadku, gdy stany wzbudzone oddziaływujących ze sobą jonów dość znacznie różnią się energią, procesowi ETU towarzyszy tzw. asysta fononów (ang. *phonon assisted up-conversion*) [31]. ETU może również zachodzić w układach, w których ten sam rodzaj jonów pełni zarówno rolę sensybilizatora, jak i emitera, a proces taki nosi nazwę samo-sensybilizacji (ang. *self-sensitization*) [32]. ETU jest jak dotąd najbardziej wydajnym mechanizmem up-konwersji w materiałach zawierających jony Ln^{3+} , w szczególności jony Yb^{3+} i Er^{3+} bądź Yb^{3+} i Tm^{3+} [33].

Kooperatywnie sensybilizowana up-konwersja (CSU, ang. *cooperative sensitization up-conversion* lub CUC, ang. *cooperative up-conversion*) jest procesem polegającym na oddziaływaniu trzech jonów, z których dwa pełnią rolę sensybilizatora, a trzeci emitera (Rys. 2c). W wyniku napromieniowania, dwa jony ulegają wzbudzeniu z poziomów podstawowych G, do swoich stanów wzbudzonych E1 (sensybilizatory). Następnie oba jony przekazują zaabsorbowaną energię kolejnemu jonowi (emiterowi), wracając do stanów

podstawowych G, natomiast trzeci jon ulega wzbudzeniu bezpośrednio do stanu E1', skąd następuje emisja zaabsorbowanej energii [23]. Mechanizm ten zachodzi w materiałach zawierających jony Yb³⁺ oraz jony Ln³⁺, które nie mają długożyjących stanów energetycznych lub stanów pośrednich o energii zbliżonej do energii odpowiadającej stanowi wzbudzonemu jonowi sensybilizującego m.in. Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ i Sm³⁺ [34,35]. Wydajność procesu CSU jest zazwyczaj znacznie niższa niż procesów ESA i ETU [7].

Relaksacja krzyżowa (CR, ang. *cross-relaxation*) jest procesem przenoszenia energii, wynikającym z interakcji pomiędzy jonami, w którym jeden jon przekazuje część zaabsorbowanej energii drugiemu, zazwyczaj uprzednio wzbudzonemu, jonowi: E2 (jon 1) + G' (jon 2) → E1 (jon 1) + E1' (jon 2) (Rys. 2d) [7]. CR może zachodzić pomiędzy jonami jednego bądź różnych rodzajów. Wydajność procesów CR zwiększa się w materiałach zawierających jony Ln³⁺ jednego rodzaju w wysokich stężeniach. Stanowi to główną przyczynę wygaszania up-konwersji poprzez efekt wygaszania stężeniowego (ang. *concentration quenching effect*) [36]. Mechanizm ten może jednak posłużyć dostrojeniu koloru emisji up-konwertującego materiału [23].

Fotonowy efekt lawinowy (PA, ang. *photon avalanche*) jest powtarzającym się procesem efektywnego wzbudzania kolejnych poziomów energetycznych w wyniku wydajnych procesów ESA oraz CR (Rys. 2e). PA inicjowany jest obsadzeniem wzbudzonego poziomu E1 pierwszego jonu nierezonansową absorpcją ze stanu podstawowego G, po której następuje rezonansowy proces ESA, powodujący obsadzenie kolejnego poziomu wzbudzonego E2 tego jonu. Następnie pomiędzy jonami zachodzi CR: E2 (jon 1) + G' (jon 2) → E1 (jon 1) + E1' (jon 2). Dwa jony znajdujące się w pierwszym stanie wzbudzone E1 i E1' przenoszą energię na kolejne poziomy wzbudzone E2 i E2', aby dalej wywoływać CR i wykładniczo zwiększać obsadzenie poziomów wzbudzonych przez ESA oraz ostatecznie spowodować intensywną emisję [37]. Mechanizm PA występuje powyżej pewnego progu mocy promieniowania wzbudzającego. Zaobserwowano go m.in. we włóknach ZBLAN i kryształach LiYF₄ domieszkowanych jonami Er³⁺ [38].

Anihilacja tryplet-tryplet (TTA, ang. *triplet-triplet annihilation*) wykorzystuje stan trypletowy chromoforów jako pośredni stan wzbudzony. Układ taki zawiera zwykle dwa rodzaje cząsteczek barwników molekularnych z dopasowanymi stanami trypletowymi.

Cząsteczki sensybilizatora absorbują energię promieniowania wzbudzającego i przekazują ją cząsteczkom aktywatora, które przechodzą we wzbudzony stan trypletowy. W wyniku oddziaływania dwóch wzbudzonych cząsteczek aktywatora zachodzi proces anihilacji, prowadzący do wzbudzenia jednej cząsteczki do stanu singletowego, skąd następuje emisja zaabsorbowanej energii [39]. Mechanizm TTA zachodzi w cząsteczkach, w których stan trypletowy emitera ma energię porównywalną z energią sensybilizatora, a czas życia jego stanu trypletowego jest odpowiednio długi, aby zapewnić efektywny proces transferu energii [28].

Kooperatywne gromadzenie energii CEP (ang. *cooperative energy pooling*) jest procesem, zachodzącym w określonych związkach organicznych, w którym dwa wzbudzone chromofory sensybilizatora niepromieniście przenoszą zaabsorbowaną energię do wyżej-energetycznego stanu chromoforu akceptorowego. CEP zachodzi poprzez sprzężenie stanów emisyjnych obu sensybilizatorów i akceptora na drodze absorpcji dwufotonowej [40].

2.1.4. Materiały wykazujące up-konwersję

Materiały up-konwertujące stanowią grupę luminoforów zawierających aktywne centra energetyczne w postaci jonów bądź cząsteczek, które dzięki obecności specjalnych poziomów energetycznych umożliwiają zajście procesu up-konwersji. Luminofory zawierające jony Ln^{3+} ze względu na ich unikalne właściwości spektroskopowe stanowią najliczniejszą grupę materiałów up-konwertujących i zostały szczegółowo omówione w dalszej części pracy.

Zjawisko up-konwersji mogą wykazywać także materiały zawierające jony aktywnowców, choć badania w tym zakresie są znacznie ograniczone ze względu na ich właściwości promieniotwórcze. Elektry 5f jonów aktywnowców nie są tak dobrze ekranowane przez elektrony zewnętrzne, jak ma to miejsce w przypadku jonów Ln^{3+} , w związku z czym są bardziej wrażliwe na oddziaływanie pola krystalicznego [42,43]. Jak dotąd zjawisko up-konwersji zbadano dla układów zawierających jony toru, uranu i kiuru [43].

Jony niektórych metali przejściowych (TM, ang. *transition metal*), charakteryzujące się długimi czasami życia stanów wzbudzonych i „drabinkowym” ułożeniem poziomów energetycznych o niewielkich różnicach energii, również mogą wykazywać zjawisko up-konwersji [2]. Właściwości spektroskopowe materiałów zbudowanych z kationów metali przejściowych bądź anionów zawierających metale d-elektronowe są silnie zależne od środowiska chemicznego ze względu na obecność elektronów walencyjnych na zewnętrznych orbitalach d [44]. Z jednej strony wysoka podatność tych jonów na wpływ otoczenia, a także obecność szerokich pasm i wysokie prawdopodobieństwo wystąpienia bezpromienistych przejść energetycznych, powodują znaczne obniżenie wydajności procesów up-konwersji. Z drugiej strony dzięki wrażliwości jonów TM na środowisko zewnętrzne, charakter ich luminescencji może być przestrajany poprzez modyfikację środowiska chemicznego np. pH roztworu czy jego temperatury, a także po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego [23]. Zjawisko up-konwersji jak dotąd zaobserwowano w materiałach domieszkowanych jonami TM takimi jak: Ni^{2+} , Ti^{2+} , Os^{4+} , Mo^{3+} czy Re^{4+} [2][27]. Ponadto badane są również układy up-konwertujące zawierające jony TM, współdomieszkowane jonami Ln^{3+} bądź kropkami kwantowymi, które mogą osiągać lepszą wydajność procesu up-konwersji. Luminescencja takich układów może wynikać zarówno

z sensybilizacji jonów Ln^{3+} i emisji TM, jak również z sensybilizacji jonów TM i emisji Ln^{3+} . Mechanizmy up-konwersji materiałów zawierających jony TM bazują na procesach ETU, jednakże ostatnie odkrycia sugerują możliwość wielofotonowego wzbudzenia poprzez ESA [23].

Up-konwersja nie jest zjawiskiem powszechnie obserwowanym w przypadku związków organicznych. Prawie wszystkie przejścia energetyczne ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego są znacznie bardziej prawdopodobne w materiałach organicznych niż nieorganicznych, przez co czasy życia stanów wzbudzonych tych układów są bardzo krótkie. Krótki czas życia poziomu wzbudzonego ogranicza możliwość absorpcji energii w ilości odpowiedniej do wzbudzenia kolejnych poziomów energetycznych bądź przekazania zaabsorbowanej energii innym cząsteczkom [23]. Jednakże niektóre barwniki organiczne np. jodek trans-4-[p-(pirolidynylo)styrylo]-N-metylopirydyniowy (PSPI), posiadają specyficzne grupy funkcyjne w swoich cząsteczkach, w związku z czym w określonych warunkach mogą wykazywać zjawisko up-konwersji [45].

Znacznie powszechniejsze są badania nad up-konwersją związków zbudowanych z materiałów organicznych, głównie barwników oraz nieorganicznych jonów Ln^{3+} czy TM. Mechanizmy up-konwersji takich struktur są dość złożone, jednakże zazwyczaj bazują na procesach absorpcji energii zarówno przez jony Ln^{3+} lub TM, jak i cząsteczki barwnika, natomiast emisja następuje wyłącznie ze stanów wzbudzonych jonów współdomieszkujących. Zastosowanie takich układów może znacząco poprawić wydajność procesów up-konwersji [39][46].

Ciekawą grupę materiałów up-konwertujących stanowią układy utworzone z połączenia półprzewodników z kropkami kwantowymi (NCs, ang. *semiconductor nanocrystals*). Mechanizm up-konwersji tych materiałów bazuje na procesie TTA, w którym kropki kwantowe pełnią rolę sensybilizatora, a cząsteczki organiczne emitują energię [47]. Wydajny proces up-konwersji zaobserwowano np. dla układów sensybilizowanych kropkami kwantowymi takimi jak CdSe czy PbS, w których cząsteczki kwasu antraceno-9-karboksyłowego (9-ACA) przyjmowały dodatkową funkcję transmittera zaabsorbowanej energii do aktywujących emisję cząsteczek 9,10-difenylo-antracenu (DPA) [48].

Innymi materiałami up-konwertującymi, składającymi się z części organicznej i nieorganicznej, są szkielety metalo-organiczne (MOFs, ang. *metal-organic frameworks*). MOFs to grupa hybrydowych porowatych materiałów krystalicznych, składających się z dwu- lub trójwymiarowych sieci połączonych ze sobą wiązaniami koordynacyjnymi jonów/klastrów metali (rdzeń) i łączników organicznych (powłoka) [49]. Stosując jako rdzeń nanocząstki zawierające jony Ln^{3+} i jako powłokę, np. karboksylan żelaza(III), można otrzymać materiały wykazujące intensywną up-konwersję. Mechanizm takiego układu bazuje na procesach energetycznych zachodzących w obrębie nanocząstek up-konwertujących, powłoka natomiast chroni konstrukcję przed uszkodzeniami, izoluje jony Ln^{3+} od wygaszającego luminescencję otoczenia, ponadto jej struktura może być dostosowana do konkretnych potrzeb aplikacyjnych [50].

2.2. Lantanowce

2.2.1. Ogólna charakterystyka lantanowców

Lantanowce, zgodnie z klasyfikacją IUPAC, są grupą 15 pierwiastków chemicznych szóstego okresu układu okresowego o liczbach atomowych od 57 (lantan) do 71 (lutet) [51]. Według klasyfikacji uwzględniającej położenie elektronów na podpowłokach elektronowych, lantan należy jednak do pierwiastków bloku d i w związku z tym można również przyjąć, że lantanowce zaczynają się od pierwiastka chemicznego o liczbie atomowej 58 (cer). Pierwiastki te występują w przyrodzie w formie mieszanych minerałów, a główny minerał, w którym występują sole lantanu i kilku innych lantanowców stanowi monacyt [52].

Ze względu na duże podobieństwo chemiczne i fizyczne lantanowców (w tym lantanu), a także itru i skandu, pierwiastki te tworzą grupę pierwiastków ziem rzadkich. Ich nazwa ma związek z przeświadczeniem, iż występują one stosunkowo rzadko, obecnie jednak uważa się, że ich minerały są znacznie bardziej rozpowszechnione niż dawniej sądzono. Zazwyczaj RE razem wchodzi w skład bardzo trwałych i odpornych na wietrzenie minerałów (Rys. 3) [52].



Rys. 3. Pierwiastki ziem rzadkich.

Podobieństwo lantanowców wynika z budowy ich atomów, w szczególności ze struktury elektronowej powłoki walencyjnej i objawia się stałą wartością stopnia utlenienia (+III), zbliżonymi długościami promieni atomowych i jonowych oraz właściwościami paramagnetycznymi ich jonów Ln^{3+} .

Konfiguracja elektronowa atomów lantanowców: $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ ($[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ w przypadku ceru, gadolinu i lutetu), związana jest z charakterystycznym dla tych pierwiastków stopniowym obsadzaniem podpowłoki 4f, ekranowej przez wypełnione podpowłoki 5s i 5p. Wszystkie jony lantanowców przyjmują +III stopień utlenienia (utrata dwóch elektronów z podpowłoki 6s i jednego z podpowłoki 5d bądź 4f), mają więc puste

podpowłoki d i s, a liczba elektronów walencyjnych, znajdujących się na podpowłoce f wynosi od 0 dla La^{3+} do 14 dla Lu^{3+} (Tabela 1). Niektóre jony lantanowców mogą przyjmować również stopnie utlenienia +II (np. Nd^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}) lub +IV (Ce^{4+} , Tb^{4+}), co tłumaczy się różnicami stanów energetycznych elektronów na poziomie 4f [53]. Najbardziej stabilnymi strukturami elektronowymi charakteryzują się jony: La^{3+} ze względu na brak elektronów 4f, Gd^{3+} mający połowicznie zapełnioną podpowłokę 4f (7 elektronów) oraz Lu^{3+} z całkowicie zapełnioną podpowłoką 4f (14 elektronów) [3].

Tabela 1. Podstawowe informacje dotyczące lantanowców.

liczba atomowa	nazwa pierwiastka	symbol pierwiastka	konfiguracja elektronowa atomu	konfiguracja elektronowa jonu Ln^{3+}	barwa związków zawierających jony Ln^{3+}
57	lantan	La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0$	bezbarwna
58	cer	Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	bezbarwna
59	prazeodym	Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	żółto-zielona
60	neodym	Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	czerwono-fioletowa
61	promet	Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$	różowa
62	samar	Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$	żółta
63	europ	Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$	jasnoróżowa
64	gadolin	Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$	bezbarwna
65	terb	Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	jasnoróżowa
66	dysproz	Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	żółto-zielona
67	holm	Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	żółta
68	erb	Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	różowa
69	tul	Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	jasnozielona
70	iterb	Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	bezbarwna
71	lutet	Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	bezbarwna

Promienie atomowe i jonowe lantanowców podlegają kontrakcji, tj. zmniejszają się wraz ze wzrostem liczby atomowej kolejnych pierwiastków. Zjawisko to jest rezultatem silniejszego przyciągania elektronów przez jądro atomowe z powodu rosnącej liczby elektronów przy stałej liczbie powłok elektronowych kolejnych lantanowców [41].

Trójdonatnie jony lantanowców (z wyjątkiem La^{3+} i Lu^{3+}) wykazują paramagnetyzm, którego źródłem są niesparowane elektrony 4f. W jonach Ln^{3+} elektrony f są ekranowane przez elektrony zewnętrznych powłok, przez co wpływ oddziałującego na nie pola krystalicznego jest niewielki i w związku z tym jony te wykazują silne właściwości magnetyczne [54].

2.2.2. Właściwości spektroskopowe jonów Ln^{3+}

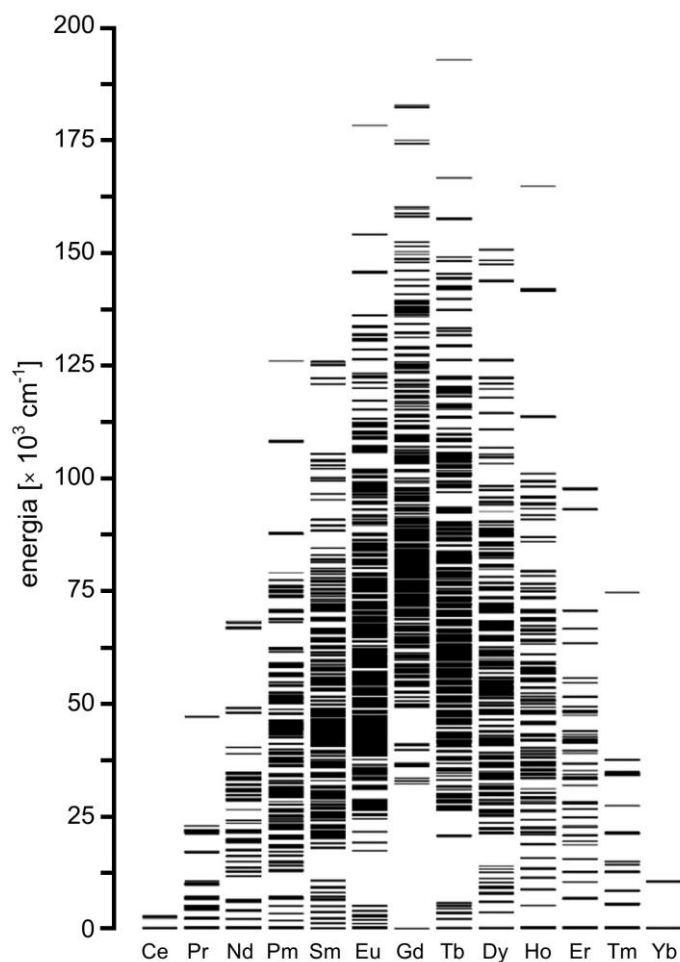
Proces absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o danej długości fali, odpowiadającej określonym przejściom elektronowym w obrębie tego układu, jest zazwyczaj odpowiedzialny za jego barwę. Związki zawierające jony Ln^{3+} wykazują charakterystyczne barwy, które zależą od liczby niesparowanych elektronów (Tabela 1). Jony mające n elektronów 4f mają podobne barwy do jonów zawierających 14– n elektronów. Jony Ln^{3+} (z wyjątkiem La^{3+} i Lu^{3+}) absorbują promieniowanie w zakresie UV i/lub vis, niektóre także w zakresie NIR [41].

Przejścia elektronowe, które są związane z absorpcją i emisją promieniowania elektromagnetycznego przez jony Ln^{3+} , można podzielić na trzy rodzaje [53]:

1. przejścia wewnątrzkonfiguracyjne 4f→4f: wzbronione regułą Laporte'a przejścia zlokalizowane w powłoce f, odpowiedzialne za występowanie dużej liczby słabych, ostrych pasm w zakresie od vis do NIR; przejścia te są najbardziej charakterystyczne dla jonów Ln^{3+} ;
2. przejścia międzykonfiguracyjne 4f→5d: stanowią przejścia dozwolone, odpowiadające promocji elektronu 4f do orbitalu 5d; tworzą dość intensywne i szerokie pasma; obserwowane są m.in. w przypadku jonów Ce^{3+} i Pr^{3+} w zakresie UV, a także jonów lantanowców na +II i +IV stopniu utlenienia;
3. przejścia ligand–orbital f (przejścia z przeniesieniem ładunku): dozwolone przejścia związane z absorpcją fotonów przez ligand (donor) i przekazaniem ich do podpowłoki 4f jonu Ln^{3+} , emitującego zaabsorbowaną energię; przejścia te charakteryzują się wysoką intensywnością i dużą szerokością spektralną w zakresie UV.

W zjawisku up-konwersji najistotniejszą rolę pełnią przejścia 4f→4f jonów Ln^{3+} . W związku z ich wzbronionym charakterem, głównym czynnikiem wpływającym na elektrony jonów Ln^{3+} są oddziaływania elektrostatyczne i w mniejszym stopniu oddziaływania magnetyczne, czego efektem jest sprzężenie spinowych i orbitalnych momentów pędu elektronów noszące nazwę sprzężenia Russella-Saundersa bądź sprzężenia spin–orbita. Sprzężenie to jest związane z rozszczepieniem termów atomowych (określonych stanów energetycznych atomów) na poszczególne multiplety, opisywane następującą zależnością pomiędzy liczbami kwantowymi: $^{2S+1}L_J$, przy czym S to spinowy, L orbitalny, a J całkowity moment pędu elektronów [53]. Pomimo niewielkiego wpływu

otoczenia na jony Ln^{3+} z powodu ekranowania elektronów 4f przez zapełnione podpowłoki 5s i 5p, poszczególne multiplety ulegają rozszczepieniu na tzw. poziomy Starka. Degeneracja tych poziomów jest zależna m.in. od symetrii otoczenia, np. im wyższa symetria sieci krystalicznej matrycy, tym większe rozszczepienie multipletów [55]. Diagram poziomów energetycznych jonów Ln^{3+} (tzw. diagram Dieke'a) uwzględniający opisane efekty zaprezentowano na Rys. 4.



Rys. 4. Diagram poziomów energetycznych jonów Ln^{3+} w LaF_3 [4][56].

2.2.3. Up-konwersja materiałów zawierających jony Ln^{3+}

Ze względu na charakter przejść 4f→4f jonów Ln^{3+} , widma ich luminescencji składają się z ostrych i wąskich pasm, których rozmieszczenie jest charakterystyczne dla danego jonu. Wiele stanów wzbudzonych jonów Ln^{3+} , dzięki niewielkiej wrażliwości na otoczenie, charakteryzuje się wystarczająco długimi czasami życia (rzędu mikro- bądź milisekund) aby umożliwić zajście procesu up-konwersji. Ponadto sporo poziomów energetycznych jonów Ln^{3+} odpowiedzialnych jest za absorpcję i emisję promieniowania

w zakresie od UV poprzez vis po NIR, dzięki czemu można zaobserwować luminescencję tych jonów w szerokim zakresie długości fal, zazwyczaj przy wzbudzeniu promieniowaniem o różnych długościach fali [23].

Chcąc zaobserwować wydajną up-konwersję układu zawierającego jony Ln^{3+} należy właściwie dobrać zarówno matrycę, stanowiącą stabilny materiał odpowiedzialny za rozmieszczenie jonów Ln^{3+} , jak i same jony Ln^{3+} , będące centrami procesów energetycznych zachodzących w układzie. Odpowiedni dobór obu tych komponentów umożliwia modyfikację właściwości spektroskopowych materiału i w konsekwencji pozwala zaprojektować materiały up-konwertujące do konkretnych zastosowań.

Właściwości matrycy i sposób jej oddziaływania z jonami lantanowców mają silny wpływ na proces up-konwersji. Sieć krystaliczna matrycy określa odległości pomiędzy jonami domieszkującymi, ich wzajemne położenie przestrzenne, liczby koordynacyjne tworzonych związków chemicznych oraz rodzaj anionów otaczających jony Ln^{3+} . W związku z tym istotnymi cechami materiałów matrycowych są: niska energia drgań sieci krystalicznej (energia fononów) oraz dobre dopasowanie struktury krystalicznej do rozmiarów jonów domieszkujących [23].

Niska energia fononów matrycy zmniejsza prawdopodobieństwo zajścia procesów relaksacji bezpromienistej, stanowiącej istotny czynnik wygaszania up-konwersji. Niskimi wartościami energii fononów (poniżej 300 cm^{-1}), charakteryzują się aniony cięższych halogenków: chlorki, bromki i jodki, jednakże ze względu na właściwości higroskopijne, ich zastosowania są ograniczone. Tlenki wykazują wysoką stabilność chemiczną, ale wartości energii ich fononów są stosunkowo wysokie (zwykle powyżej 500 cm^{-1}). Natomiast fluorki łączą korzystne cechy obu wymienionych grup, ponieważ charakteryzują się zazwyczaj niskimi wartościami energii fononów (ok. 350 cm^{-1}) oraz wysoką stabilnością fizykochemiczną [10].

Ponadto matryce zbudowane z kationów, których promienie jonowe są bliskie promieniom jonowym jonów Ln^{3+} (np. Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+}) zapobiegają tworzeniu się defektów w kryształach i napięć sieci krystalicznej podczas wymiany jonów budujących matrycę na jony Ln^{3+} , dzięki czemu procesy wygaszania up-konwersji są ograniczane [6].

Istotną cechą matrycy składającej się na materiał up-konwertujący jest również jej układ krystalograficzny, czego dobrym przykładem jest fluorek sodowo-itrowy. NaYF_4 krystalizuje w układzie regularnym (struktura α) oraz heksagonalnym (struktura β), przy

czym w przypadku struktury β obserwuje się nawet 10-krotnie bardziej intensywną luminescencję niż dla struktury α domieszkowanej jonami Ln^{3+} w ten sam sposób. Efekt ten jest związany z mniejszą symetrią pola krystalicznego wokół emitujących jonów Ln^{3+} , co zwiększa prawdopodobieństwo przejść wzbronionych $4f \rightarrow 4f$ jonów Ln^{3+} i w efekcie zwiększa wydajność up-konwersji [2].

W związku z powyższym, za najlepsze matryce dla materiałów up-konwertujących, uznaje się fluorki metali ziem alkalicznych jak np. SrF_2 (zaprezentowany w artykułach P1 i P1) oraz fluorki metali ziem alkalicznych i rzadkich jak np. cieszące się obecnie dużą popularnością $\beta\text{-NaYF}_4$ (przedstawione w publikacji P3) [23].

Jony lantanowców odgrywają kluczową rolę w procesie up-konwersji. Jak już wspomniano, jony Ln^{3+} mają specyficzną budowę elektronową związaną z występowaniem charakterystycznych przejść $4f \rightarrow 4f$. Wzbroniony charakter tych przejść z jednej strony powoduje utworzenie wielu metastabilnych poziomów energetycznych o długich czasach życia, co sprzyja up-konwersji, z drugiej jednak strony zmniejsza prawdopodobieństwo zajścia tych przejść, w związku z czym ogranicza to zjawisko [23]. Domieszkowanie materiałów up-konwertujących kilkoma rodzajami jonów Ln^{3+} w odpowiednich stężeniach umożliwia przygotowanie układów o pożądanym właściwościach spektroskopowych, takich jak barwa emisji, czas życia luminescencji czy wydajność kwantowa.

Większość jonów Ln^{3+} ma wiele wzbudzonych poziomów energetycznych, w szczególności poziomów elektronów f (wyjątki: La^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} i Lu^{3+}), jednakże różnica energii pomiędzy danym poziomem wzbudzonym, a jego niżej położonym poziomem pośrednim, powinna być wystarczająco mała, aby umożliwić procesy absorpcji fotonów promieniowania wzbudzającego i przenoszenia energii pomiędzy poszczególnymi poziomami wzbudzonymi. W związku z tym jedynie część jonów lantanowców wykazuje wydajną up-konwersję. Zazwyczaj jako emiter w procesie up-konwersji stosowane są jony Ho^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} ze względu „drabinkowy” układ poziomów energetycznych z dobrze rozseparowanymi stanami wzbudzonymi i stosunkowo dużymi przerwami energetycznymi, co zmniejsza prawdopodobieństwo bezpromienistych przejść elektronowych [6]. Zakres stężeń jonów emiterów jest zazwyczaj ograniczony ze względu na procesy relaksacji krzyżowej, zachodzące w układach zawierających domieszki jonów Ln^{3+} w wysokich stężeniach, które przyczyniają się do wygaszania up-konwersji. Jednakże niska zawartość domieszki może uniemożliwić efektywną absorpcję promieniowania wzbudzającego, co również skutkuje niską wydajnością procesu up-konwersji [23].

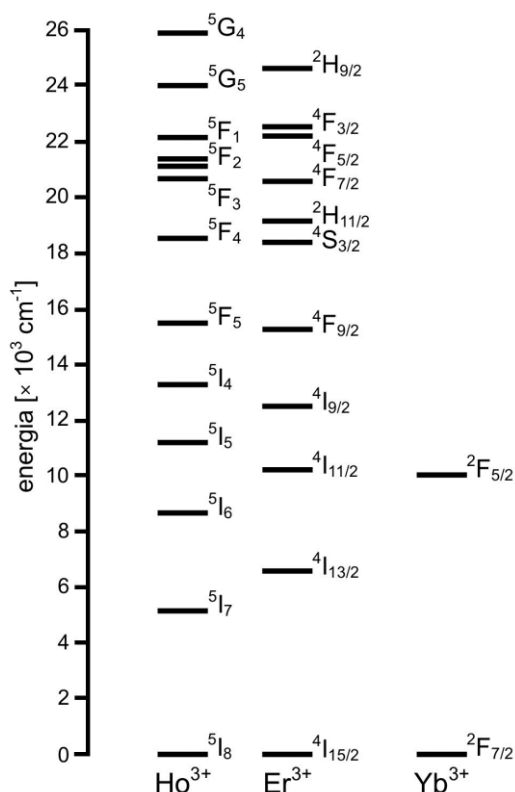
Chcąc zwiększyć wydajność tego zjawiska, materiały zawierające jony Ln^{3+} jednego rodzaju często współdomieszkują się innymi jonami Ln^{3+} , tzw. sensybilizatorami. Jony te charakteryzują się wyższymi wartościami współczynnika absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, w szczególności w zakresie NIR, niż jony emitera. W związku z tym silnie absorbują one promieniowanie wzbudzające i zapewniają efektywny transfer energii do jonów emitera [6].

Najczęściej stosowanym sensybilizatorem są jony Yb^{3+} , ponieważ mają one prosty schemat poziomów energetycznych składający się z jednego, długożyjącego stanu wzbudzonego $^2\text{F}_{5/2}$. Różnica energii pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym jonów Yb^{3+} odpowiada długości fali ~ 975 nm, a wartość ta jest zgodna z różnicami energii pomiędzy poszczególnymi poziomami energetycznymi przede wszystkim jonów Er^{3+} , ale również Tm^{3+} czy Ho^{3+} [7][23]. Ponadto jony Yb^{3+} mają słabszą tendencję do wygaszania stężeniowego, co umożliwia znaczne zwiększenie ich ilości w materiale up-konwertującym. Wysokie stężenie jonów Yb^{3+} w matrycy powoduje wzrost molowego współczynnika absorpcji układu oraz skrócenie odległości pomiędzy jonami sensybilizującymi i emitującymi, usprawniając tym samym transfer energii i zwiększając wydajność procesu up-konwersji [57].

Materiały up-konwertujące zazwyczaj zawierają sensybilizujące jony Yb^{3+} w wysokich stężeniach rzędu 18-20% molowych, natomiast stężenia jonów emitujących, głównie Er^{3+} , Ho^{3+} i Tm^{3+} , są stosunkowo niskie (poniżej 2% molowo). Minimalizuje to straty energii spowodowane efektem wygaszania stężeniowego [33].

Niektóre materiały up-konwertujące domieszkowane są kilkoma rodzajami różnych jonów lantanowców np. Yb^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} czy Yb^{3+} , Er^{3+} i Ho^{3+} w celu uzyskania określonych właściwości spektroskopowych. Zazwyczaj w takich układach jeden rodzaj jonów pełni rolę sensybilizatora (Yb^{3+}), natomiast emiterami są dwa pozostałe jony (Er^{3+} i Tm^{3+} czy Er^{3+} i Ho^{3+}). Widma emisyjne takich materiałów składają się z wielu pasm pochodzących od przejść elektronowych poszczególnych jonów emiterów, a sam mechanizm up-konwersji odpowiedzialny za obserwowaną emisję jest zazwyczaj złożony [58,59]. Ponadto w niektórych układach, np. charakteryzujących się strukturą typu rdzeń@powłoka, domieszkowanych wieloma jonami Ln^{3+} wyłącznie jednego rodzaju, luminescencja może być związana z procesami samo-sensybilizacji [32].

Jak wcześniej wspomniano, jony Er^{3+} i Ho^{3+} ze względu na korzystną budowę poziomów elektronowych (Rys. 5) należą do jonów Ln^{3+} najczęściej stosowanych jako emitery procesów up-konwersji [6].



Rys. 5. Poziomy energetyczne jonów Ho^{3+} , Er^{3+} , a także Yb^{3+} (zakres vis–NIR) [4].

Niewielka różnica energii pomiędzy poziomami podstawowymi jonów Er^{3+} i Ho^{3+} , a ich niskoenergetycznymi poziomami wzbudzonymi umożliwia wzbudzenie materiałów domieszkowanych tymi jonami kilkoma różnymi długościami fali z zakresu NIR (Er^{3+} : 1540, 975 i 800 nm, Ho^{3+} : 1940, 1165, 900 i 755 nm). W wyniku procesu up-konwersji emisję obu tych jonów można zarejestrować w zakresie NIR (jeśli do wzbudzenia zastosowano odpowiednie promieniowanie o niższej energii) oraz w zakresie vis, a nawet UV. Większość poziomów energetycznych jonów Er^{3+} i Ho^{3+} przypada na zakres widzialny, dzięki czemu wiele materiałów zawierających te jony charakteryzuje się czerwoną, zieloną bądź fioletowo-niebieską emisją [4]. Ponadto w widmach emisji materiałów domieszkowanych jonami Ho^{3+} często obserwuje się pasma związane z przejściami elektronowymi z wysokoenergetycznych stanów wzbudzonych do pierwszego bądź drugiego stanu wzbudzonego, np. pasmo z maksimum o długości fali 755 nm może być wynikiem przejść $^5I_4 \rightarrow ^5I_8$ oraz $^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ [60,61].

Standardowe materiały up-konwertujące, zawierające sensybilizujące jony Yb^{3+} , absorbują promieniowanie o długości fali ~ 975 nm, powodując wzbudzenie tych jonów z podstawowego stanu $^2\text{F}_{7/2}$ do ich jedyne go stanu wzbudzonego $^2\text{F}_{5/2}$. Emitujące jony Er^{3+} są zdolne do sprawnego przyjmowania energii od wzbudzonych jonów sensybilizatora, ponieważ poziom energetyczny $^4\text{I}_{11/4}$ jonów Er^{3+} i poziom $^2\text{F}_{5/2}$ jonów Yb^{3+} mają podobną energię. Ponadto różnica energii pomiędzy poziomami $^4\text{I}_{11/2}$ i $^2\text{H}_{11/2}$ jonów Er^{3+} jest zbliżona do wartości energii zaabsorbowanego fotonu, przez co poziom $^2\text{H}_{11/2}$ może być dalej obsadzany w wyniku procesów ESA bądź ETU [62,63]. W przypadku układów zawierających jony Ho^{3+} dopasowanie energetyczne ich poziomu $^5\text{I}_5$ do poziomu $^2\text{F}_{5/2}$ jonów Yb^{3+} nie jest wystarczające i wymaga asysty fononów aby nastąpił transfer energii pomiędzy tymi jonami i w konsekwencji wzbudzenie oraz emisja jonów Ho^{3+} [30][64].

Możliwe jest również uzyskanie wydajnego procesu up-konwersji materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami Er^{3+} bądź Ho^{3+} . Różnice energetyczne pomiędzy niektórymi poziomami wzbudzonymi tych jonów mają odpowiednie wartości, aby umożliwić proces wielofotonowej absorpcji w obrębie jednego jonu, po którym następuje luminescencja. Działanie promieniowania o długości fali ~ 1540 nm na układ zawierający jony Er^{3+} powoduje ich wzbudzenie ze stanu podstawowego $^4\text{I}_{15/2}$ do pierwszego stanu wzbudzonego $^4\text{I}_{13/2}$ na drodze tzw. absorpcji ze stanu podstawowego GSA (ang. *ground state absorption*). Absorpcja kolejnych fotonów o tej samej energii powoduje wzbudzenie do kolejno poziomów: $^4\text{I}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ i $^2\text{H}_{9/2}$ [65]. Natomiast promieniowanie o długości fali ~ 1165 nm umożliwia wzbudzenie materiału domieszkowanego jonami Ho^{3+} z ich poziomu podstawowego $^5\text{I}_8$ do drugiego poziomu wzbudzonego $^5\text{I}_6$, a następnie kolejnego poziomu wzbudzonego $^5\text{I}_4$ [66]. Procesom tym zarówno w przypadku jonów Er^{3+} , jak i Ho^{3+} mogą towarzyszyć inne mechanizmy, jak np. ETU o charakterze samo-sensybilizującym, CR zmieniająca intensywności emisji poszczególnych pasm czy proces ESA zachodzący w obrębie innych poziomów energetycznych i zwykle poprzedzony procesami relaksacji [67,68].

Zazwyczaj materiały up-konwertujące domieszkowane jonami Er^{3+} charakteryzują się bardziej intensywną luminescencją niż materiały zawierające jony Ho^{3+} . Ma to przede wszystkim związek z dłuższymi czasami życia stanów wzbudzonych jonów Er^{3+} niż Ho^{3+} , przez co mogą one zaabsorbować i wyemitować większe ilości energii [69].

2.2.4. Nanocząstki up-konwertujące domieszkowane jonami Ln³⁺

Intensywny rozwój nanotechnologii umożliwił badanie zjawiska up-konwersji w materiałach w skali *nano*, czyli takich, których przynajmniej jeden wymiar mieści się w zakresie od 1 do 100 nm (1 nm = 10⁻⁹ m). Badania te zaowocowały szeregiem obiecujących odkryć naukowych, które otworzyły drogę nanocząstkom up-konwertującym do licznych zastosowań, m.in. w biomedycynie, elektronice czy materiałoznawstwie [6].

Procesy fizyczne, odpowiedzialne za zjawisko up-konwersji w nanomateriałach i materiałach grubokrystalicznych (ang. *bulk materials*) domieszkowanych tymi samymi jonami Ln³⁺ są takie same, jednakże ich wydajność jest inna, ze względu na zróżnicowane rozmiary i w konsekwencji różny stosunek powierzchni do objętości budujących ich cząstek. Nanocząstki charakteryzują się właściwościami optycznymi, elektrycznymi i magnetycznymi zależnymi od ich wielkości. Wysoki stosunek powierzchni do objętości nanocząstek up-konwertujących powoduje, że wiele jonów Ln³⁺ znajduje się na ich powierzchni, przez co są one narażone na procesy dezaktywacji z powodu defektów powierzchniowych oraz wysokich energii fononowych otaczających ligandów i rozpuszczalnika [23]. Ponadto w nanokryształach zazwyczaj przeważają fonony o wysokich częstotliwościach, przez co procesy ETU nie są wspomagane asystą fononów, w układach, które tego wymagają [70]. Dodatkowo w przypadku nanocząstek nasilone są procesy relaksacji bezpromienistej, skracającej czasu życia stanów wzbudzonych, co znacząco ogranicza wydajność procesów up-konwersji [2].

Pomimo zagrożeń związanych z wygaszaniem up-konwersji w strukturach *nano*, up-konwertujące nanocząstki charakteryzują się interesującymi właściwościami, które czynią je atrakcyjnymi materiałami do wielu zastosowań [71]. Jak wcześniej wspomniano, właściwości tych układów są zależne od ich rozmiarów, w związku tym odpowiednia modyfikacja metod ich wytwarzania umożliwi przygotowanie nanocząstek o pożądanej strukturze i morfologii, które wpływają na ich cechy spektroskopowe, np. kolor emisji [23].

Opracowano wiele sposobów syntezy nanocząstek up-konwertujących o określonych strukturach krystalicznych, rozmiarach i kształtach [72]. Obecnie największym zainteresowaniem cieszą się metody typu „od dołu” (ang. *bottom-up*), które polegają na kontrolowanym wzroście nanocząstek atom po atomie. Do takich metod zaliczają się m.in. współstrącanie w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych (ang. *co-precipitation in high-boiling organic solvents*) [73], rozkład termiczny

(ang. *thermal decomposition*) [74], synteza hydro-/solwotermalna (ang. *hydro-/solvothermal synthesis*) [75], proces zol-żel (ang. *sol-gel process*) [76] czy synteza spalenkowa (ang. *combustion synthesis*) [77]. Każda z wymienionych technik ma pewne zalety i wady, np. synteza hydrotermalna umożliwia otrzymanie nanocząstek o właściwościach hydrofilowych, jednakże kontrola rozmiarów i kształtów tworzących się w trakcie takiej syntezy nanocząstek jest ograniczona. Chcąc więc przygotować nanocząstki up-konwertujące o określonych właściwościach należy odpowiednio dobrać i zoptymalizować metodę ich otrzymywania.

Odpowiednia struktura i morfologia nanocząstek zapewniają dobre rozmieszczenie jonów Ln^{3+} w matrycy i/lub oddzielenie ich od wygaszających efektów powierzchniowych i środowiskowych, co prowadzi do zwiększenia wydajności procesów up-konwersji [78]. Niewielkie rozmiary, monodispersyjność i jednolity kształt nanocząstek sprzyjają samoorganizacji i stabilności utworzonych przez nie koloidów, a także umożliwiają ich transport przez membrany, w tym błony biologiczne [79]. Ponadto pożądanym procesem modyfikacji nanocząstek jest funkcjonalizacja ich powierzchni nieaktywnymi powłokami bądź określonymi ligandami, której celem jest często uzyskanie biokompatybilności lub utworzenie nanocząstek do konkretnych zastosowań, głównie medycznych [80].

2.2.5. Wzmacnianie up-konwersji

Mimo, iż zjawisko up-konwersji jest niezwykle ciekawe i znajduje wiele zastosowań, jego wydajność, w szczególności w nanomateriałach up-konwertujących domieszkowanych jonami Ln^{3+} , jest dość niska. Ograniczenia bowiem stanowią zarówno niewielkie współczynniki absorpcji jonów Ln^{3+} , jak i niskie wartości molowego współczynnika absorpcji promieniowania NIR [71]. Ponadto wygaszaniu up-konwersji sprzyjają procesy CR, często występujące w układach zawierających jony domieszkujące w wysokim stężeniu, które w związku z tym znajdują się w niewielkich odległościach od siebie. Ligandy powierzchniowe oraz medium stanowiące środowisko zewnętrzne, bogate w oscylatory np. -OH, -CH, -NH, których energie wibracyjne mają podobne wartości do wartości energii poziomów jonów Ln^{3+} , również są odpowiedzialne za wygaszanie up-konwersji [81]. Nanocząstki up-konwertujące są szczególnie narażone na procesy dezaktywacji bezpromienistej z powodu defektów powierzchniowych oraz wysokich energii fononowych otaczających ligandów i rozpuszczalnika [23].

Jednakże istnieje kilka strategii wzmacniania zjawiska up-konwersji, które opierają się na racjonalnym projektowaniu materiałów, doborze odpowiedniego źródła promieniowania, a także tworzeniu złożonych struktur z innymi materiałami, które nie zawierają jonów Ln^{3+} .

Pierwsza strategia, bazująca na wzmocnieniu procesów up-konwersji poprzez racjonalne projektowanie materiałów, została szczegółowo opisana w części pracy dotyczącej up-konwersji materiałów zawierających jony Ln^{3+} , gdzie skupiono się na opisie sposobu doboru matrycy i jonów Ln^{3+} .

Jednakże wzmocnienie zjawiska up-konwersji może również nastąpić dzięki domieszkowaniu matrycy jonami metali alkalicznych np. Li^+ , Na^+ czy też przejściowych np. Sc^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} . Dodatek tych jonów zmienia charakter przejść elektronowych z powodu mieszania się poziomów 4f jonów Ln^{3+} z poziomami energetycznymi jonów domieszkujących [82,83]. Ponadto wzrost wydajności up-konwersji takich układów może być wynikiem malejącej symetrii struktury krystalicznej, zmniejszenia rozmiarów komórki elementarnej czy zwiększenia sprzężenia elektron–foton [84].

Projektowanie struktur typu rdzeń@powłoka umożliwia wzmocnienie up-konwersji na dwa sposoby. Pokrycie warstwy domieszkowanej jonami Ln^{3+} obojętną warstwą, np. niedomieszkowanymi fluorkami bądź krzemionką, pozwala oddzielić jony luminoforowe od otaczającego je środowiska, a także ogranicza przypadkową migrację energii pomiędzy jonami Ln^{3+} i wygaszaczami znajdującymi się na powierzchni cząstek [85]. Jest to szczególnie istotne w przypadku małych cząstek (poniżej 20 nm), dla których duży stosunek ich powierzchni do objętości skutkuje obecnością wielu jonów Ln^{3+} na powierzchni, które w większym stopniu ulegają wygaszaniu [71]. Ponadto układy o strukturze rdzeń@powłoka mogą podlegać dalszym modyfikacjom uzyskując właściwości hydrofilowe, czy stając się biokompatybilne lub nietoksyczne, co jest niezwykle istotne w zastosowaniach medycznych [86].

W przypadku układów składających się z dwóch warstw, z których obie zawierają różne jony Ln^{3+} , zastosowanie złożonej struktury umożliwia lepsze rozmieszczenie jonów i minimalizuje procesy relaksacji krzyżowej i przejścia bezpromieniste. W związku z tym transfer energii pomiędzy poszczególnymi jonami staje się bardziej efektywny [87]. Mechanizm up-konwersji takich układów bazuje na procesie up-konwersyjnej pośredniej

migracji energii (EMU, ang. *energy migration-mediated up-conversion*), w którym fotony zaabsorbowane przez sensybilizator przechodzą kolejno do jonów akumulujących, skąd przez jony donorowe trafiają do jonów emitera [88]. Zastosowanie aktywnych powłok w układach rdzeń@powłoka umożliwia otrzymywanie relatywnie wydajnych materiałów up-konwertujących zawierających takie jony jak Eu^{3+} , Tb^{3+} czy Dy^{3+} [89].

Projektowane są również struktury wielopowłokowe (ang. *multi-layer core@shell*), domieszkowane jonami Ln^{3+} na różne sposoby, których mechanizmy up-konwersji są zazwyczaj złożone. Układy te charakteryzują się wzmocnioną, przestrajalną luminescencją i możliwością wzbudzenia różnymi długościami fali [90,91].

Druga strategia wzmocnienia procesów up-konwersji opiera się na używaniu odpowiednich laserów jako źródeł promieniowania wzbudzającego. Zastosowanie laserów o dużej mocy (do $5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$) częściowo niweluje wygaszające procesy CR, sprzyjając skutecznemu wzbudzeniu materiałów zawierających jony Ln^{3+} w wysokich stężeniach [92]. Z drugiej strony tak mocne lasery mogą powodować trwałe uszkodzenia próbki.

Wygaszanie up-konwersji jest powszechnie obserwowane w przypadku wodnych koloidów nanocząstek domieszkowanych jonami Ln^{3+} ze względu na stosowanie wzbudzenia promieniowaniem $\sim 975 \text{ nm}$ (sensybilizacja jonami Yb^{3+}), silnie absorbowanego przez wodę [23]. W celu wzmocnienia zjawiska up-konwersji można zastosować równoczesne wzbudzenie materiału dwoma długościami fali np. 975 i 1532 nm, w przypadku układów domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Er^{3+} [93]. Ponadto przesunięcie długości fali wzbudzenia w kierunku fal dłuższych sprzyja zastosowaniom medycznym ze względu na możliwość głębszej penetracji tkanki. Jednakże wiąże się to z przygotowaniem odpowiednich nanocząstek up-konwertujących, których luminescencja bazuje na sensybilizacji innymi jonami Ln^{3+} niż Yb^{3+} np. Er^{3+} czy Ho^{3+} .

Trzecia strategia zwiększania wydajności procesów up-konwersji obejmuje tworzenie złożonych struktur składających się z materiałów domieszkowanych jonami Ln^{3+} , a także innych, nieorganicznych materiałów, które nie wykazują up-konwersji.

Plazmony powierzchniowe (ang. *surface plasmons*) są oscylującymi, powierzchniowymi elektronami walencyjnymi, wytwarzanymi przez niektóre metale (np. złoto czy srebro) oraz przewodniki w wyniku ich naświetlania. Zwiększają one intensywność absorbowanego promieniowania dzięki zjawisku powierzchniowego

rezonansu plazmonowego (SPR, ang. *surface plasmon resonances*). Połączenie nanocząstek up-konwertujących z materiałami zdolnymi do SPR sprzyja wzmocnieniu intensywności procesów up-konwersji [94].

Kryształy fotoniczne stanowią nanostruktury o periodycznie zmieniającym się współczynniku załamania światła, które w połączeniu z nanocząstkami up-konwertującymi mogą zmieniać dostępność stanów energetycznych dla fotonów w otoczeniu nanocząstek. W związku z czym kryształy fotoniczne wpływają na długość fali emisji, ich kierunek oraz intensywności. Najczęściej w celu wzmocnienia zjawiska up-konwersji stosuje się kryształy na bazie odwróconego opalu, krzemionki czy siarczku kadmu [95].

Barwniki organiczne są chromoforami zawierającymi w swojej strukturze układy sprzężonych wiązań π , przez co charakteryzują się wysokim współczynnikiem absorpcji promieniowania. W połączeniu z up-konwertującymi nanocząstkami zawierającymi jony Ln^{3+} umożliwiają one efektywniejszą absorpcję fotonów i w związku z tym sprzyjają wzmocnieniu luminescencji [96].

2.3. Zastosowania materiałów up-konwertujących

W ostatnich latach materiały up-konwertujące cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich szczególne właściwości spektroskopowe [2]. Układy wykazujące up-konwersję domieszkowane jonami Ln^{3+} są od dawna stosowane do produkcji wyświetlaczy i laserów [8]. Za sprawą intensywnego rozwoju nowych metod syntezy struktur o nanometrycznych rozmiarach, nanomateriały up-konwertujące zyskały ogromną popularność i zaczynają znajdować zastosowania m.in. w naukach biologicznych i medycznych [97].

2.3.1. Wyświetlacze

Up-konwersja oferuje wiele obiecujących możliwości w nowoczesnej technologii wyświetlania obrazu. Wyświetlacze wykorzystujące to zjawisko charakteryzują się bardzo dużą jasnością i nasyceniem kolorów bez pogorszenia jakości materiałów świecących [8]. Do rozpowszechnienia się materiałów up-konwertujących w tej dziedzinie przyczyniła się możliwość ich dyspersji w polimerach np. nanokompozyt $\text{NaYF}_4:\text{Er}(\text{Tm}),\text{Yb}$ -PMMA otrzymany przez fotopolimeryzację, który wytwarza białe, niebieskie i zielone światło [98]. Ostatnie badania pokazują, że materiały wykazujące up-konwersję można stosować w wyświetlaczach 3D, a także modulować barwę ich emisji poprzez kontrolowanie czasu trwania impulsu wzbudzającego [99].

2.3.2. Fotowoltaika

Jedną z głównych wad ogniw słonecznych jest utrata energii w ramach przerwy pasmowej przypadającej na zakres NIR. Koncepcję poprawy efektywności konwersji energii słonecznej ogniw fotowoltaicznych stanowi możliwość wykorzystania zjawiska up-konwersji. Pierwsze doświadczenia, polegające na oświetlaniu materiału zbudowanego z ogniwa GaAs umieszczonego na wtroceramice domieszkowanej jonami Yb^{3+} i Er^{3+} laserem podczerwonym o długości fali 891 nm, umożliwiły poprawę wydajności konwersji energii rzędu 2,5% [100]. Obecnie prowadzone są badania nad możliwością zwiększenia wydajności konwersji energii słonecznej w układach, w których luminescencja jest wzmacniana plazmonowo [8].

2.3.3. Fotokataliza

Ciekawym pomysłem jest zastosowanie materiałów up-konwertujących w fotokatalizie, stanowiącej przyjazną dla środowiska metodę eliminacji toksycznych substancji z powietrza i wody przy wykorzystaniu reakcji inicjowanych promieniowaniem. Po raz pierwszy aktywność fotokatalityczną wykazano na przykładzie rozkładu błękitu metylenowego, który przeprowadzono przy użyciu nanocząstek typu rdzeń@powłoka $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}@\text{TiO}_2$ pod wpływem lasera o długości fali 980 nm i promieniowania NIR światła słonecznego (>700 nm). Up-konwertujące nanocząstki absorbowały energię z zakresu NIR i przenosiły ją do TiO_2 w celu wygenerowania dziur oksydacyjnych i redukujących elektronów, odpowiedzialnych za proces fotokatalizy [101]. Rozwiązanie to ma jednak pewne wady, takie jak niska wydajność i ograniczony zakres absorpcji energii, w związku z tym obecnie opracowywane są nowe rozwiązania zwiększające wydajność tych procesów.

2.3.4. Termometria

Wykorzystując widma luminescencji materiałów up-konwertujących zawierających jony Ln^{3+} można zebrać informacje na temat temperatury obiektu czy środowiska. Najczęściej stosowana metoda wykrywania temperatury opiera się na podejściu ratiometrycznym, obejmującym zależną od temperatury zmianę stosunku intensywności emisji z dwóch sprzężonych termicznie poziomów energetycznych [102]. Zazwyczaj w termometrii luminescencyjnej wykorzystywane są materiały up-konwertujące domieszkowane jonami Er^{3+} , ze względu na ich dobrze znane sprzężone termicznie poziomy ${}^2\text{H}_{11/2}$ i ${}^4\text{S}_{3/2}$, odpowiedzialne za zieloną emisję [103]. Jednakże zastosowanie domieszek w postaci różnych jonów Ln^{3+} , np. Er^{3+} i Ho^{3+} , których właściwości termometryczne można wyznaczać na podstawie zmian intensywności emisji ze stanów niesprzężonych termicznie różnych jonów, otwiera nowe możliwości w dziedzinie termometrii.

2.3.5. Analityka chemiczna

Materiały up-konwertujące mogą być również stosowane w analityce m.in. do wykrywania kationów metali, wolnych rodników czy związków organicznych. Zazwyczaj detekcja wykorzystująca zjawisko up-konwersji opiera się na procesie luminescencyjnego rezonansowego transferu energii (LRET, ang. *luminescence resonance energy transfer*),

w którym donorowe nanocząstki up-konwertujące przekazują zaabsorbowaną energię odpowiednim akceptorowym substancjom np. wybranym barwnikom organicznym. Widmo absorpcji takiego układu ulega zmianom w związku z obecnością określonego analitu. Charakter tych zmian można wykorzystać do ilościowego oznaczenia zawartości analitu w badanej próbce [104].

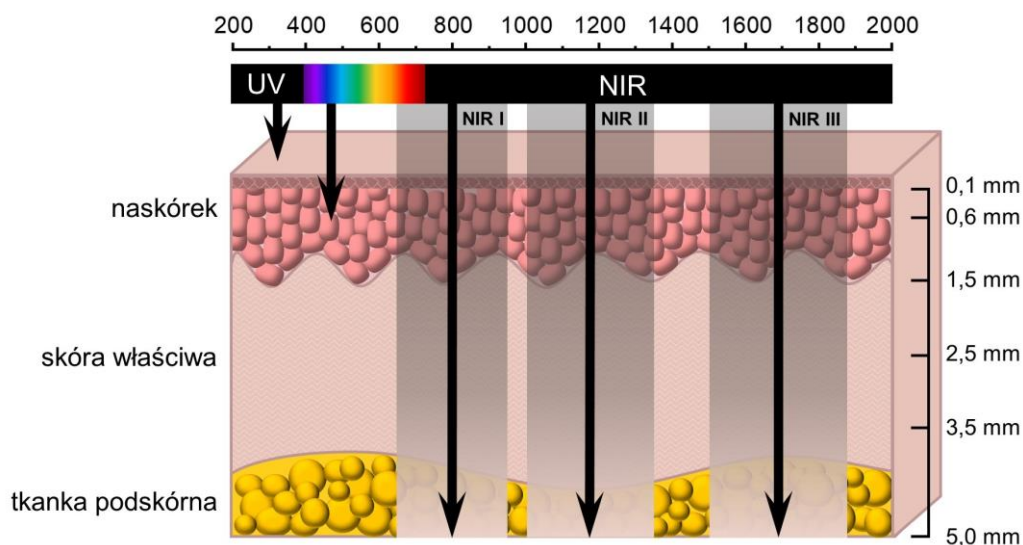
2.3.6. Zabezpieczenia papierów wartościowych

Unikalne właściwości materiałów up-konwertujących czynią je przydatnymi w zastosowaniach związanych z zabezpieczeniami, np. banknotów i dokumentów, czy też przy ujawnianiu odcisków palców. Wiele nanocząstek wykazujących up-konwersję łatwo dysperguje w popularnych rozpuszczalnikach (woda, etanol), co umożliwia ich nadrukowanie lub powlekanie na różnych powierzchniach w celu późniejszej identyfikacji. Przejrzysta, wielokolorowa luminescencja, wynikająca ze wzbudzenia promieniowaniem z zakresu NIR, jest przydatna w przypadku złożonych wzorców zabezpieczeń. Jak dotąd zaproponowano wiele technik wykrywania odcisków palców, jednak mają one pewne ograniczenia przy uzyskiwaniu obrazu o dobrym kontraście z powierzchni o różnej porowatości [105].

2.3.7. Medycyna i nauki pokrewne

Zastosowanie nanocząstek up-konwertujących w medycynie ma duży potencjał i stanowi obszar intensywnych badań naukowych, ponieważ ich unikalne właściwości mogą przynieść wiele innowacyjnych rozwiązań w tej dziedzinie.

Odpowiednio zaprojektowane nanocząstki up-konwertujące mogą absorbować energię w rejonie tzw. okien biologicznych (ang. *biological windows*). Okna te stanowią zakres długości fali, w których promieniowanie może skutecznie przenikać do tkanek biologicznych (Rys. 6). Wyróżnia się trzy obszary okien biologicznych: pierwszy NIR I: 650 – 950 nm, drugi NIR II: 1000 – 1350 nm i trzeci NIR III: 1500 – 1870 nm [106]. W przypadku materiałów up-konwertujących domieszkowanych jonami Ln^{3+} najczęściej stosuje się wzbudzenie długością fali ~ 975 nm ze względu na obecność sensybilizujących jonów Yb^{3+} , co odpowiada zakresowi bliskiemu NIR I. Obecnie prowadzone są badania nad możliwością wzbudzania takich układów w zakresach NIR II i NIR III, które zapewniają lepszą penetrację tkanek, większy kontrast obrazu czy zmniejszają fototoksyczność.



Rys. 6. Schemat przenikania promieniowania elektromagnetycznego w głąb tkanki [107].

Bioobrazowanie oparte na nanocząstkach up-konwertujących jest szeroko wykorzystywane do obserwacji komórek, tkanek, czy guzów ze względu na wysoki kontrast, brak auto-fluorescencji i fotostabilność [108]. Luminescencja jest zazwyczaj wystarczająco intensywna, aby umożliwić obrazowanie pojedynczych cząsteczek przy umiarkowanej mocy promieniowania wzbudzającego. Jak dotąd nanocząstki wykazujące zjawisko up-konwersji, domieszkowane jonami Ln^{3+} zastosowano do obrazowania *in vitro* komórek raka okrężnicy, jajnika, piersi i komórek HeLa, a także żywych organizmów (niciansi czy małych ssaków) [8].

Nanocząstki up-konwertujące są również wykorzystywane w terapii fotodynamicznej (PDT, ang. *photodynamic therapy*) i teranostyce do niszczenia komórek nowotworowych. W PDT up-konwertujące nanocząstki są odpowiedzialne za absorpcję niskoenergetycznego promieniowania z zakresu NIR, które zostaje przekształcone w promieniowanie o wyższej energii, umożliwiające wygenerowanie reaktywnych form tlenu przez cząsteczki fotouczulacza, co uszkadza komórki rakowe [9]. Zastosowanie nanocząstek wykazujących up-konwersję w teranostyce, będącej połączeniem spersonalizowanej diagnostyki i terapii, umożliwia leczenie różnych chorób i schorzeń na poziomie komórkowym, przy jednoczesnej minimalizacji działań niepożądanych [7]. Ponadto sfunkcjonalizowane nanocząstki mogą umożliwić identyfikację i monitorowanie zmian patologicznych w żywych organizmach.

Nowoczesne systemy dostarczania leków do konkretnych obszarów organizmu także wykorzystują właściwości nanocząstek up-konwertujących. Nanocząstki te mogą umożliwiać transport i uwalnianie określonych leków hydrofobowych, np. kapsułkowana

na ich powierzchni dokсорubicyna, która jest uwalniana pod wpływem zmiany pH środowiska. Pokryte krzemionką mezoporowate nanocząstki up-konwertujące pozwalają uwalniać leki przechowywane w ich porowatej powierzchni. Ponadto niektóre leki można również kapsułkować i przenosić w pustej otoczce z tych nanocząstek [7].

Nanocząstki up-konwertujące domieszkowane jonami Ln^{3+} mają szerokie możliwości aplikacyjne w medycynie i naukach pokrewnych, jednakże przy ich stosowaniu należy rozważyć także ich wpływ na organizmy żywe oraz środowisko naturalne. Badania toksyczności nanomateriałów umożliwiają optymalizację parametrów takich jak skład chemiczny, rozmiar i kształt, co może minimalizować ich ewentualne szkodliwe działanie. Badania *in vitro* oraz *in vivo* obejmujące ocenę wpływu nanocząstek na komórki, tkanki i całe organizmy pozwalają ocenić biodostępność nanocząstek oraz określić stopień ich ewentualnej akumulacji w różnych narządach organizmu. Wykorzystanie modeli zwierzęcych umożliwia zbadanie odpowiedzi immunologicznej organizmów na nanomateriały. Dotychczasowe badania wskazują na niską toksyczność takich układów, jednakże istnieje potrzeba prowadzenia dalszych testów, w tym również długoterminowych, aby zrozumieć ewentualne skutki uboczne stosowania nanocząstek up-konwertujących przez dłuższy okres [109].

3. Część eksperymentalna

3.1. Metody syntezy nanomateriałów, wykorzystane w pracy doktorskiej

W celu zbadania sensybilizacji zjawiska up-konwersji jonami Er^{3+} lub Ho^{3+} przygotowano nanocząstki, których matryce stanowiły fluorki metali ziem alkalicznych i rzadkich.

Fluorki strontu (SrF_2) domieszkowane jonami Er^{3+} : $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (P1) lub Ho^{3+} : $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ (P2) zostały otrzymane metodą hydrotermalną, która polega na prowadzeniu odpowiednich reakcji chemicznych w środowisku wodnym w podwyższonej temperaturze (do 300°C) i pod wysokim ciśnieniem (do 250 MPa), w specjalnym autoklawie, zapewniającym utrzymanie zadanych parametrów [110]. W warunkach hydrotermalnych trudno rozpuszczalne prekursory przechodzą do roztworu w postaci związków kompleksowych przy udziale samego rozpuszczalnika bądź dodatkowych reagentów pełniących rolę środków stabilizujących, dyspergujących lub antykoagulacyjnych [111]. Tworzące się zarodki krystalizacji na skutek konwekcji przemieszczają się z dna ku górze autoklawu, gdzie w wyniku ochłodzenia przesyconego roztworu następuje krystalizacja produktu. Synteza hydrotermalna, dzięki zastosowaniu odpowiednich warunków reakcji oraz rodzaju i stosunku reagentów, umożliwia otrzymanie nanocząstek o wysokim stopniu krystalizacji, małym rozmiarze i właściwościach hydrofilowych [112]. Metoda ta jest prosta, bezpieczna i przede wszystkim przyjazna dla środowiska, jednakże wymaga optymalizacji w celu uzyskania materiałów o określonej strukturze i morfologii.

Chcąc przygotować nanocząstki $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ oraz $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ o pożądanym właściwościach fizykochemicznych i spektroskopowych, przeprowadzono szereg syntez optymalizujących procedury ich otrzymywania. Przeanalizowano takie parametry jak ilość i stosunek reagentów, temperatura i czas reakcji oraz sposób oczyszczania próbek. Szczególnie istotne okazało się stężenie substratów, ponieważ w znaczący sposób wpływało na rozmiar nanomateriałów. Niższe stężenia pozwalały otrzymywać mniejsze nanocząstki, jednak uniemożliwiały uzyskanie optymalnych ilości produktów. Stosunek poszczególnych reagentów, zwłaszcza ilości fluorku amonu (NH_4F), stanowiącego źródło jonów F^- , budujących matrycę SrF_2 , wpływał natomiast na kształt tworzących się nanocząstek. Zastosowanie NH_4F w stosunku bliskim stosunkowi stechiometrycznemu

umożliwiało otrzymywanie struktur kulistych i owalnych, natomiast wzrost stężenia tego substratu w mieszaninie reakcyjnej sprzyjał tworzeniu się struktur o kubicznym kształcie. Dzięki optymalizacji preparatyki nanocząstek SrF₂ możliwe było zaprojektowanie układów o pożądanych właściwościach strukturalnych i morfologicznych. W celu zbadania sensybilizacji zjawiska up-konwersji jonami Er³⁺ i Ho³⁺, przygotowano możliwie niewielkie matryce SrF₂ zawierające jony Er³⁺, natomiast jony Ho³⁺, ze względu na spodziewaną mniej intensywną luminescencję niż jonów Er³⁺, wprowadzono do matryc o większych rozmiarach. Przeprowadzono syntezy nanocząstek SrF₂:Er³⁺ w temperaturze 200°C przez 24 godziny (stężenie substratów: 1,5 mmola) oraz SrF₂:Ho³⁺ w 300°C przez 12 godzin (stężenie substratów: 3,5 mmola).

Fluorki sodowo-itrowe (NaYF₄) otrzymano metodą współstrącania w wysoko-wrzących rozpuszczalnikach organicznych. Przygotowano układy o strukturze typu rdzeń@powłoka, w których warstwa niedomieszkowanego fluorku sodowo-itrowego pokrywała warstwę fluorku sodowo-itrowego zawierającą jony Ho³⁺: NaYF₄:7.5%Ho³⁺@NaYF₄ (w skrócie NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄) lub Ho³⁺ i Er³⁺: NaYF₄:7.5%Ho³⁺,7.5%Er³⁺@NaYF₄ (w skrócie NaYF₄:Ho³⁺Er³⁺@NaYF₄) (P3). Zastosowana metoda otrzymywania heksagonalnych nanokryształów NaYF₄ bazuje na procesie formowania zarodków krystalizacji w dość niskiej temperaturze, z substratów zmieszanych ze sobą w stosunku bliskim stosunkowi stechiometrycznemu. Po tym etapie mieszaninę reakcyjną podgrzewa się, aby ułatwić proces dojrzewania Ostwaldowskiego tworzących się nanocząstek, w wyniku czego następuje ich wzrost i poprawa homogeniczności [113,114]. Współstrącanie jest jednym z najczęściej stosowanych sposobów syntezy nanoluminoforów domieszkowanych jonami Ln³⁺ [115,116]. Technika ta umożliwia szybką produkcję jednofazowych nanocząstek o kontrolowanym rozmiarze i jednorodności, jednakże nanocząstki te często wymagają dalszych modyfikacji strukturalnych, głównie ze względu na właściwości hydrofobowe wynikające z obecności na ich powierzchni organicznych ligandów np. reszt kwasu oleinowego [6].

Do syntezy nanocząstek NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ i NaYF₄:Ho³⁺,Er³⁺@NaYF₄ zastosowano wcześniej zoptymalizowaną, kilkuetapową procedurę. W pierwszym etapie przygotowano nanocząstki rdzenia domieszkowanego jonami Ln³⁺, który krystalizował w układzie regularnym (α -NaYF₄:Ln³⁺). Następnie nanocząstki te ogrzewano otrzymując struktury heksagonalne (β -NaYF₄:Ln³⁺). Zastosowanie dwuetapowego procesu miało na

celu uzyskanie czystych, wyłącznie jednofazowych, struktur. Kolejny etap stanowiła synteza regularnych nanocząstek niedomieszkowanej powłoki (α -NaYF₄). Finalnie struktury β -rdzenia i α -powłoki ogrzewano w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach, uzyskując nanocząstki o strukturze rdzeń@powłoka. Istotnym elementem każdego etapu syntezy był proces odgazowywania mieszaniny reakcyjnej prowadzony pod próżnią ($\sim 10^{-2}$ bara), umożliwiający usunięcie cząsteczek wody, które mogłyby niekorzystnie wpłynąć na proces formowania się nanocząstek i ich właściwości. Po odgazowaniu reakcje były prowadzone w środowisku gazu obojętnego – azotu. Struktury α otrzymywano w temperaturze 200°C, natomiast struktury β w 300°C. Czas syntezy był zależny od prowadzonego etapu. Zastosowanie określonych parametrów preparatyki umożliwiło otrzymanie nanocząstek o zbliżonych strukturach i morfologii, które następnie zbadano pod kątem sensybilizacji zjawiska up-konwersji jonami Ho³⁺.

3.2. Metody charakterystyki nanomateriałów otrzymanych w pracy doktorskiej

Otrzymane nanocząstki poddane zostały szczegółowej charakterystyce w celu określenia ich właściwości strukturalnych i morfologicznych oraz spektroskopowych.

3.2.1. Strukturalne i morfologiczne metody charakterystyki

Dyfrakcja rentgenowska (XRD, ang. *X-ray diffraction*) jest powszechnie wykorzystywana do badania właściwości fizykochemicznych stałych materiałów, m. in. nanocząstek. Metoda ta polega na tworzeniu charakterystycznego wzorca badanej próbki na podstawie charakteru rozpraszania padającego na jej atomy promieniowania rentgenowskiego [12]. Analiza kątów oraz intensywności refleksów dyfrakcyjnych umożliwia określenie struktury krystalograficznej, wyznaczenie parametrów komórki elementarnej, a także, przy pomocy równania Scherrera, oszacowanie rozmiaru krystalitów bądź, w przypadku nanomateriałów, wielkości nanocząstek [117]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

gdzie:

D – średni rozmiar krystalitów [nm]

K – współczynnik kształtu krystalitów ($K = 0,9$ dla nanocząstek sferycznych)

λ – długość fali promieniowania [nm]

β – szerokość refleksu w połowie jego maksymalnej intensywności (FWHM, ang. *full width at half maximum*)

θ – kąt dyfrakcji [rad]

Pomiary XRD pozwalają również zbadać stopień jednorodności próbek (identyfikacja faz krystalicznych i amorficznych), stwierdzić obecność defektów krystalicznych oraz ewentualnych zmian strukturalnych spowodowanych np. obróbką poreakcyjną czy zmianą warunków środowiskowych. W związku z tym, XRD stanowi istotne narzędzie do badania właściwości materiałów i znajduje zastosowanie w takich dziedzinach jak nanotechnologia, materiałoznawstwo czy nauki przyrodnicze.

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, ang. *transmission electron microscopy*) jest rodzajem mikroskopii, wykorzystującym do obserwacji i charakterystyki badanego układu przechodzącą przez niego wysokoenergetyczną wiązkę elektronów [13].

Metodą TEM rejestruje się szczegółowe obrazy struktury wewnętrznej próbek na poziomie atomowym, co pozwala na bezpośrednią obserwację nanocząstek wraz z analizą ich kształtu, rozmiaru i morfologii, w tym również defektów czy struktur powierzchniowych. Ponadto, połączenie TEM z innymi technikami umożliwia identyfikację struktur krystalograficznych (SAED – selektywna dyfrakcja elektronów), czy przeprowadzanie analiz chemicznych (EDXS – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii) [118]. Dzięki wysokiej rozdzielczości, TEM jest niezastąpionym narzędziem do badania nanomateriałów, stosowanym w różnych gałęziach nauki i technologii.

Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDXS, ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), używana wraz z transmisyjną mikroskopią elektronową (TEM) lub skaningową mikroskopią elektronową (SEM), umożliwia zbadanie składu chemicznego materiałów. Metoda ta polega na detekcji i analizie promieniowania rentgenowskiego, które jest emitowane przez dany materiał w wyniku oddziaływania z wiązką elektronów [119]. Na podstawie charakterystycznych linii promieni X można zidentyfikować poszczególne pierwiastki wchodzące w skład próbki, określić ich stężenia i ocenić czystość materiału. EDXS umożliwia wygenerowanie map stanowiących graficzną reprezentację rozkładu i koncentracji pierwiastków na powierzchni próbki. Metoda ta jest pomocna w badaniu nanocząstek o różnych kształtach, morfologiach i składzie chemicznym, ponieważ pozwala na ich analizę na poziomie mikroskopowym.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR, ang. *Fourier-transform infrared spectroscopy*) wykorzystuje zjawisko absorpcji promieniowania podczerwonego przez materię. W metodzie FT-IR rejestruje się charakterystyczne pasma absorpcji w zakresie IR, które są efektem ruchów oscylacyjnych i rotacyjnych wiązań chemicznych obecnych w cząsteczkach grup funkcyjnych. Wyniki te zostają przekształcone przy użyciu transformacji Fouriera w widmo FT-IR [15]. FT-IR jest ważnym narzędziem w charakterystyce materiałów, w tym nanocząstek, ponieważ dostarcza informacji o składzie chemicznym, strukturze cząsteczkowej i interakcjach z otoczeniem. Metoda ta jest powszechnie stosowana w przemyśle, badaniach naukowych i kontroli jakości m.in. do analizy surowców, biomolekuł, czy monitorowania środowiska. Wykorzystanie jej w nanotechnologii pozwala lepiej zrozumieć właściwości nanocząstek w różnych zastosowaniach.

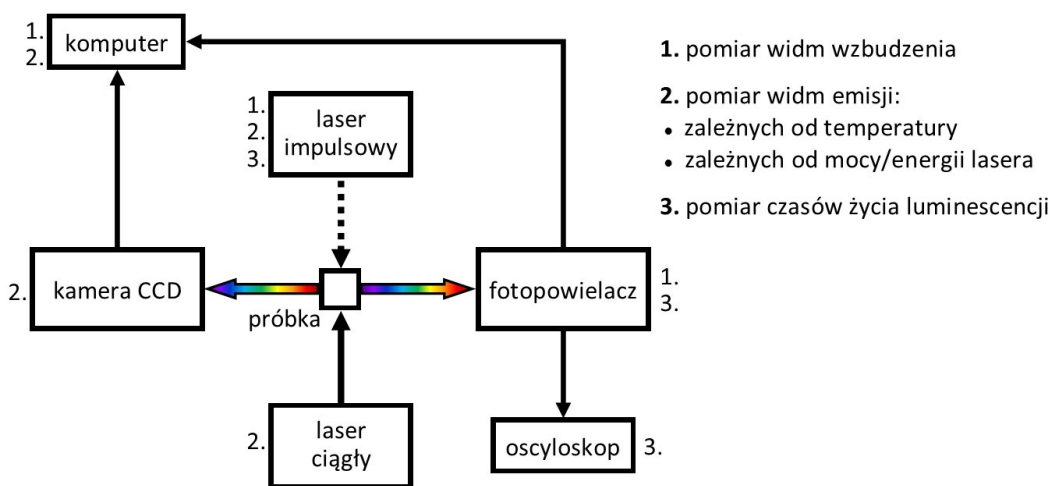
Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS, ang. *dynamic light scattering*) jest powszechnie stosowaną metodą określania rozmiaru cząstek zdyspergowanych w cieczy (promienia hydrodynamicznego). Metoda DLS polega na analizie zmian w intensywności światła rozpraszanego w roztworze przez poruszające się ruchami Browna cząstki [14]. Na podstawie tych fluktuacji można określić rozmiar cząstek i rozkład ich wielkości. Potencjał zeta (ang. *zeta potential*) jest wskaźnikiem elektrokinetycznym, który mierzy różnicę potencjałów elektrycznych pomiędzy powierzchnią cząstki, a otaczającym ją roztworem, po przyłożeniu pola elektrycznego [14]. Jest on używany do oceny stabilności koloidu – wysoka wartość potencjału zeta zazwyczaj wskazuje na dobrą stabilność cząsteczek w roztworze ze względu na ich elektrostatyczne odpychanie, zapobiegające agregacji. DLS oraz potencjał zeta są niezwykle przydatne w charakterystyce koloidów utworzonych przez nanocząstki, ponieważ umożliwiają pozyskanie informacji na temat ich rozmiaru, ładunku powierzchniowego i stabilności. Metody te są wykorzystywane w badaniach nanotechnologicznych, przemyśle farmaceutycznym i elektronice.

Analiza termogravimetryczna (TGA, ang. *thermogravimetric analysis*) polega na pomiarze zmian masy analizowanej substancji w funkcji temperatury lub czasu. Metoda ta dostarcza informacji na temat właściwości termicznych materiałów, takich jak: temperatura rozkładu, stabilność termiczna, zawartość wody lub innych lotnych substancji [15]. Ponadto TGA znajduje zastosowanie przy monitorowaniu procesów syntezy nanocząstek, pomagając w optymalizacji warunków reakcji w celu otrzymywania nanomateriałów o pożądanymi właściwościami. Metoda ta jest istotnym narzędziem w badaniach naukowych oraz przemyśle.

3.2.2. Spektroskopowe metody charakterystyki

Właściwości spektroskopowe otrzymanych nanocząstek zawierających jony Ho^{3+} i Er^{3+} zbadano metodami spektroskopii promieniowania elektromagnetycznego, która zajmuje się badaniem oddziaływań pomiędzy materią, a promieniowaniem elektromagnetycznym w różnych zakresach długości fal. Na oddziaływania te składają się procesy absorpcji (pochłaniania), emisji (wysyłania) bądź rozpraszania energii przez dany obiekt. Metoda ta umożliwia identyfikację, analizę i zrozumienie różnych cech badanego układu, m.in. stanu elektronowego, na podstawie interpretacji charakterystycznych widm otrzymanych w wyniku interakcji próbki z promieniowaniem [15].

Spektroskopia promieniowania elektromagnetycznego, a w szczególności spektroskopia optyczna, jest wykorzystywana do badania właściwości materiałów up-konwertujących ze względu na możliwość ich wzbudzenia w zakresie NIR i emisji w zakresie od UV, poprzez vis, do NIR. Up-konwersja jest zjawiskiem złożonym, którego analiza obejmuje m.in. pomiary widm wzbudzenia, emisji czy czasów życia luminescencji (Rys. 7).



Rys. 7. Schemat układu do pomiarów właściwości spektroskopowych otrzymanych nanocząstek.

Widmo wzbudzenia przedstawia zależność intensywności emisji od długości fali wzbudzenia. Na widmie tym obserwuje się charakterystyczne pasma, które odpowiadają określonym przejściom energetycznym luminoforu [120]. W przypadku materiałów up-konwertujących domieszkowanych jonami Ln^{3+} pomiar widm wzbudzenia umożliwia wyznaczenie zakresów długości fal promieniowania absorbowanego przez próbkę, które mogą zostać wykorzystane do jej wzbudzenia i obserwacji widma emisji.

W niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono pomiary widm wzbudzenia nanocząstek domieszkowanych jonami Er^{3+} w zakresie od 950 do 1600 nm, rejestrując maksima przy 970 i 1532 nm (P1), a także nanocząstek zawierających jony Ho^{3+} w zakresie od 1125 do 1225 nm wraz z maksimum przy ~ 1155 nm (P2, P3). Pomiary tych widm przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru wyposażonego w przestrajalny laser impulsowy jako źródło promieniowania wzbudzającego oraz odpowiedni fotopowielacz pełniący rolę detektora.

Widmo emisji przedstawia zależność intensywności promieniowania emitowanego przez próbkę od długości fali przy wzbudzeniu promieniowaniem o określonej energii. Widmo to dostarcza informacji o charakterystycznych przejściach energetycznych, strukturze elektronowej i właściwościach luminescencyjnych wzbudzanego materiału [120]. Pomiar widm emisji standardowych luminoforów oraz luminoforów wykazujących zjawisko up-konwersji różni się długością fali wzbudzenia oraz zakresem długości fal emisji w stosunku do długości fali promieniowania wzbudzającego. W porównaniu z klasycznymi pomiarami emisyjnymi, do obserwacji widm emisji materiałów up-konwertujących stosuje się wzbudzenie promieniowaniem o niższej energii, zazwyczaj w zakresie podczerwieni, a rejestrowane jest promieniowanie o wyższej energii np. ultrafiolet czy światło widzialne. Ponadto widma emisji materiałów zawierających jony Ln^{3+} charakteryzują się oddzielnymi, ostrymi pasmami emisyjnymi, odpowiadającymi określonym przejściom energetycznym tych jonów, w przeciwieństwie do standardowych luminoforów np. barwników organicznych, których widma są zwykle ciągłe i obejmują szerokie pasma [1]. Długość fali i intensywność poszczególnych pasm luminescencji dostarczają informacji na temat zachodzącego w układzie procesu up-konwersji. Widma emisji materiałów domieszkowanych jonami Ln^{3+} odzwierciedlają więc zachodzące w nich procesy energetyczne.

W przeprowadzanych badaniach widma emisji otrzymanych nanocząstek sensybilizowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} mierzono przy użyciu lasera pracy ciągłej (CW, ang. *continuous wave*) o długościach fali 975 i 1532 nm (P1) oraz przestrajalnych laserów impulsowych (ang. *pulsed laser*) ustawionych na długości fali 1156 nm (P2) i 1151 nm (P3) jako źródeł promieniowania wzbudzającego, natomiast jako detektory zastosowano kamery cyfrowe (CCD, ang. *chargé-coupled device*) wyposażone w spektrografy.

Widma luminescencji dostarczają informacji o ilości energii emitowanej przez dany materiał przy różnych długościach fali. Dane te można przekształcić w sposób zrozumiały dla percepcji kolorów przez ludzkie oko przy pomocy wykresu chromatyczności np. CIE 1931 (fr. *Commission Internationale de l'Eclairage* – komisja odpowiedzialna za stworzenie przestrzeni barw) [121]. W przeprowadzonych doświadczeniach na podstawie zarejestrowanych widm emisji przygotowano wykresy chromatyczności CIE 1931 wszystkich przygotowanych próbek.

Termometria luminescencyjna jest metodą bezkontaktowego pomiaru temperatury, wykorzystującą zmiany luminescencji termometru do określania temperatury badanego obiektu. Metoda ta bazuje na możliwości niektórych luminoforów do zmiany struktury energetycznej w zależności od temperatury, co może się przejawiać w postaci m.in. wzrostu lub spadku intensywności pasm emisji, przesunięcia położenia tych pasm czy skrócenia bądź wydłużenia emisyjnych czasów życia [122]. W termometrii luminescencyjnej zastosowanie znajdują materiały up-konwertujące zawierające jony Ln^{3+} ze względu na możliwość bezinwazyjnej i precyzyjnej detekcji temperatury. Powszechnie badany rodzaj termometrii luminescencyjnej wykorzystuje podejście ratiometryczne oparte na zmianach intensywności emisji dwóch pasm jonów Ln^{3+} [16]. Zazwyczaj podejście to stosuje się w przypadku materiałów, których jony Ln^{3+} mają sprzężone termicznie poziomy energetyczne np. poziomy $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$ jonów Er^{3+} , odpowiedzialne za zieloną emisję [123]. Jednakże pojawiają się doniesienia dotyczące zastosowania w nanotermometrii luminescencyjnej materiałów domieszkowanych różnymi jonami Ln^{3+} , których emisja nie jest związana z termicznie sprzężonymi stanami wzbudzonymi [124].

W podejściu ratiometrycznym termometrii luminescencyjnej stosuje się pojęcie stosunku intensywności luminescencji *LIR* (ang. *luminescence intensity ratio*), który stanowi stosunek intensywności emisji z górnego, wyżej-energetycznego I_U (ang. *upper*) i dolnego, niżej-energetycznego I_L (ang. *lower*) stanu elektronowego [16]:

$$LIR = \frac{I_U}{I_L} \quad (2)$$

Zasadniczo, termicznie sprzężone poziomy energetyczne jony Ln^{3+} są obsadzone zgodnie z prawem rozkładu Boltzmanna [125]:

$$LIR = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3)$$

gdzie A to stała materiałowa, ΔE wartość przerwy energetycznej między sprzężonymi termicznie poziomami, k_B to stała Boltzmana, a T temperatura bezwzględna. Równanie to pomija pewne efekty m.in. przyciągania międzyjonowego i w związku z tym spełnione jest jedynie dla materiałów up-konwertujących domieszkowanych jonami Ln^{3+} wyłącznie w niskich stężeniach.

Ponadto w przypadku niektórych materiałów up-konwertujących współczynnik LIR określa się dla niesprzężonych termicznie poziomów energetycznych danego jonu Ln^{3+} , z których obserwuje się emisję przy różnych długościach fali. Współczynnik ten można również wyznaczyć dla układów up-konwertujących domieszkowanych kilkoma różnymi jonami Ln^{3+} , których emisja jest wzajemnie powiązana określonym mechanizmem. Ze względu na to, że widmo luminescencji takich materiałów jest wynikiem nałożenia się pasm pochodzących z emisji kilku rodzajów jonów Ln^{3+} , współczynnik LIR oblicza się jako stosunek intensywności pasm przy krótszej I_s (ang. *shorter*) i dłuższej I_l (ang. *longer*) długości fali:

$$LIR = \frac{I_s}{I_l} \quad (4)$$

Najważniejszym parametrem związanym z luminescencją zależną od temperatury, zwłaszcza przy wykorzystaniu danego materiału jako optycznego czujnika temperatury, jest jego względna czułość na zmianę temperatury S_R , wyrażana jako szybkość zmian współczynnika LIR w zależności od temperatury [126]:

$$S_R = \frac{1}{LIR} \frac{d(LIR)}{dT} 100\% \quad (5)$$

Wartość niepewności temperaturowej ΔT wyznacza się eksperymentalnie na podstawie rozkładu odczytów temperatury próbki, gdy znajduje się ona w określonej temperaturze odniesienia. Temperaturę odpowiadającą każdemu widmu emisji określa się za pomocą krzywej kalibracyjnej, a odchylenie standardowe otrzymanego histogramu temperatury jest eksperymentalną wartością ΔT termometru luminescencyjnego [122].

W niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono zależne od temperatury pomiary widm luminescencji próbek $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ w zakresie temperatury od 273 do 373 K (P1) oraz $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ i $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ w zakres temperatury od 295 do 378 K (P3). W przypadku nanocząstek opisanych w P1 badano zmianę intensywności emisji z poziomów sprzężonych termicznie $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$ (emisja przy długościach fali 525 i 544 nm), dla których parametr LIR wyznaczono na podstawie wzorów 2 i 3. Ponadto analizie poddano także niesprzężone poziomy $^4\text{I}_{9/2}$ i $^4\text{I}_{11/2}$ (emisja przy długościach fali 800

i 972 nm) obliczając parametr LIR w oparciu o wzór 2. Parametr ten dla nanocząstek zaprezentowanych w P3 wyznaczono bazując na wzorach 2 i 4, a w obliczeniach uwzględniono pasma emisji przy długościach fali 489 i 544 nm, 648 i 898 nm oraz 898 i 970 nm dla próbki domieszkowanej wyłącznie jonami Ho^{3+} a także 489 i 523+544 nm, 648+672 i 898 nm oraz 898 i 970+982 nm dla próbki zawierającej jony Ho^{3+} i Er^{3+} . Dla wszystkich otrzymanych nanocząstek up-konwertujących określono względne czułości temperaturowe stosując wzór 5, a wartość najmniejszej niepewności temperaturowej wyznaczono w P3 dla próbki charakteryzującej się najwyższą czułością.

Kluczowe znaczenie dla wyjaśnienia mechanizmu up-konwersji ma określenie fotonowości procesu up-konwersji, czyli liczby fotonów biorących udział w zapełnianiu poszczególnych stanów wzbudzonych jonów Ln^{3+} , z których zachodzi emisja. Liczbę fotonów zaangażowanych w dany proces up-konwersji (określaną dalej jako współczynnik n) oblicza się jako współczynnik kierunkowy równania liniowego, dopasowanego do podwójnie zlogarytmowanej zależności intensywności luminescencji I_{UC} od gęstości mocy lasera P przy wzbudzeniu laserem ciągłym bądź od energii lasera E przy wzbudzeniu laserem impulsowym [127]:

$$I_{UC} \propto P^n \propto E^n \quad (6)$$

W przeprowadzonych doświadczeniach współczynnik n wyznaczono dla wszystkich otrzymanych nanocząstek. Kolejne widma emisji nanocząstek rejestrowano automatycznie regulując moc lasera ciągłego w przypadku próbek domieszkowanych jonami Er^{3+} (P1), bądź stosując filtry neutralne, które modyfikowały energię lasera impulsowego w przypadku próbek zawierających jony Ho^{3+} (P2, P3) lub Ho^{3+} i Er^{3+} (P3).

Emisyjny czas życia (czas życia luminescencji) luminoforu jest ważnym parametrem charakteryzującym jego właściwości spektroskopowe. Czas ten jest szczególnie istotny dla materiałów up-konwertujących zawierających jony Ln^{3+} , ponieważ informuje o kinetyce procesu up-konwersji. Długość trwania czasów życia luminescencji może się znacząco różnić w zależności od rodzaju materiału up-konwertującego, w szczególności jonów domieszkujących Ln^{3+} , przyjmując wartości od mikrosekund do sekund [23]. Kinetyka czasu życia danego luminoforu zazwyczaj składa się z narostu R (ang. *rise*) oraz zaniku D (ang. *decay*). Dla materiałów wykazujących zjawisko up-konwersji zawierających jony Ln^{3+} wartości czasów życia można wyznaczyć przy użyciu funkcji Kohlrauscha [128]:

$$I(t) = A_R \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_R} \right)^{\beta_R} \right] + A_D \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{\beta_D} \right] \quad (7)$$

gdzie A jest stałą oscylacyjną, β stopniem niewykładniczym, a τ czasem narostu bądź zaniku luminescencji. W niektórych przypadkach np. gdy dany luminoфор charakteryzuje się czasem życia luminescencji o bardzo krótkim naroście i użycie powyższej funkcji nie jest możliwe, emisyjne czasy życia można obliczyć uwzględniając intensywność I procesu jako efektywny czas narostu τ_{eff_R} , efektywny czas zaniku τ_{eff_D} bądź całkowity efektywny czas życia τ_{eff} (t_p – czas, w którym zmienia się trend luminescencyjnego czasu życia z narostu na zanik) [129]:

$$\tau_{eff_R} = \frac{\int_0^{t_p} tI(t)dt}{\int_0^{t_p} I(t)dt} \quad \tau_{eff_D} = \frac{\int_{t_p}^{\infty} tI(t)dt}{\int_{t_p}^{\infty} I(t)dt} \quad (8)$$

$$\tau_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} \quad (9)$$

W prezentowanej pracy doktorskiej czasy narostu i zaniku luminescencji zmierzono dla wybranych pasm emisji jonów Er^{3+} i Ho^{3+} otrzymanych nanocząstek. Źródło promieniowania wzbudzającego stanowił przestrajalny laser impulsowy o długości fali dopasowanej do rodzaju domieszkującego jonu Ln^{3+} (1532 nm – P1, 1156 nm – P2 lub 1151 nm – P3), a czasy życia badano przy użyciu spektrofotometru wyposażonego w fotopowielacz oraz oscyloskopu.

3.3. Zestawienie metod syntezy i charakterystyki

Poniższa tabela stanowi zestawienie informacji dotyczących nanocząstek przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej: metod ich syntezy oraz charakterystyki fizykochemicznej i spektroskopowej, w odniesieniu do prezentowanych publikacji naukowych.

Tabela 2. Zestawienie informacji dotyczących części eksperymentalnej pracy doktorskiej.

matryca	domieszka	metoda syntezy	charakterystyka fizykochemiczna	charakterystyka spektroskopowa	artykuł
SrF ₂	2,1%Er ³⁺ 4,7%Er ³⁺ 7,2%Er ³⁺ 11,7%Er ³⁺ 21,5%Er ³⁺ 29,0%Er ³⁺	synteza hydrotermalna	<ul style="list-style-type: none"> • EDXS • XRD • TEM 	<ul style="list-style-type: none"> • wzbudzenie • emisja $\lambda_{exc} = 1532 \text{ nm}$ (273 – 373 K) • diagram CIE • współczynnik n • czasy życia 	P1
SrF ₂	4,9%Ho ³⁺ 7,1%Ho ³⁺ 10,0%Ho ³⁺ 14,1%Ho ³⁺ 18,7%Ho ³⁺ 22,5%Ho ³⁺	synteza hydrotermalna	<ul style="list-style-type: none"> • EDXS • FT-IR • XRD • DLS • potencjał zeta • TEM 	<ul style="list-style-type: none"> • wzbudzenie • emisja $\lambda_{exc} = 1156 \text{ nm}$ (293 K) • diagram CIE • współczynnik n • czasy życia 	P2
NaYF ₄	rdzeń: 7,5%Ho ³⁺ 7,5%Ho ³⁺ , 7,5%Er ³⁺ powłoka – niedomieszkowana	współstrącanie w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych	<ul style="list-style-type: none"> • TGA • XRD • TEM 	<ul style="list-style-type: none"> • wzbudzenie • emisja $\lambda_{exc} = 1151 \text{ nm}$ (295 – 378 K) • diagram CIE • współczynnik n • czasy życia 	P3

4. Omówienie otrzymanych wyników

P1 Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensors

W artykule **P1** zaprezentowano właściwości morfologiczne i strukturalne oraz spektroskopowe nanocząstek SrF₂ zawierających jony Er³⁺ w stężeniach: 2,1; 4,7; 7,2; 11,7; 21,5 i 29,0% mol. Próbki SrF₂:Er³⁺ zsyntetyzowano zoptymalizowaną metodą hydrotermalną.

Otrzymano jednofazowe nanocząstki, które wykrywały w układzie regularnym, w grupie przestrzennej Fm $\bar{3}$ m. Próbki charakteryzowały się nieregularnymi kształtami i rozmiarami utworzonych nanocząstek nie większymi niż 18 nm.

Przygotowane nanomateriały wykazywały luminescencję w zakresie vis oraz NIR pod wpływem promieniowania o długościach fali 975 i 1532 nm, przy czym najintensywniejszą emisją charakteryzowały się układy domieszkowane jonami Er³⁺ w 11,7% (wzbudzenie 975 nm) oraz 4,7% (wzbudzenie 1532 nm). Zarejestrowano szczególnie intensywną luminescencję w obszarze NIR, związaną z przejściami elektronowymi $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (pasmo 800 nm) oraz $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (pasmo 972 nm, obserwowane przy wzbudzeniu długością fali 1532 nm), a stosunek intensywności tych pasm był zależny od stężenia domieszki jonów Er³⁺. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów zależności intensywności emisji poszczególnych przejść elektronowych jonów Er³⁺ od gęstości mocy lasera, a także czasów życia luminescencji, zaproponowano mechanizmy odpowiedzialne za obserwowane zjawisko up-konwersji, będące efektem procesów samo-sensybilizacji jonów Er³⁺. Emisja próbek SrF₂:Er³⁺ wzbudzonych promieniowaniem 975 nm była spowodowana 2 bądź 3-fotonowymi procesami absorpcji ze stanu podstawowego i wzbudzonego (GSA, ESA) oraz przeniesienia energii (ETU), przy czym procesy te w przypadku próbek domieszkowanych jonami Er³⁺ w wysokich stężeniach były najpewniej poprzedzone relaksacją bezpromienistą. Natomiast promieniowanie 1532 nm wyzwalало w otrzymanych nanocząstkach złożone procesy wielofotonowe, z których proces relaksacji krzyżowej: $\{^4I_{13/2} + ^4S_{3/2}\} \rightarrow \{^4I_{11/2} + ^4F_{9/2}\}$ był odpowiedzialny za intensywną emisję w zakresie NIR. Świadczą o tym stosunkowo długie czasy narostów luminescencji z poziomów $^4F_{9/2}$ (667 nm) oraz $^4I_{11/2}$ (972 nm), a także znaczny spadek wartości współczynnika *n* przejścia $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ z jednoczesnym wzrostem wartości tego współczynnika w przypadku przejścia $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ obserwowany dla kolejnych, coraz bardziej domieszkowanych jonami Er³⁺, nanocząstek.

Przeprowadzono pomiary luminescencji w temperaturze od 273 do 373 K, przy wzbudzeniu 1532 nm, na podstawie których obliczono parametry termometrii luminescencyjnej. Parametry te zostały wyznaczone dla poziomów termicznie sprzężonych $^2H_{11/2}$ i $^4S_{3/2}$, odpowiedzialnych za zieloną emisję, jak również, po raz pierwszy, dla niesprzężonych termicznie poziomów w rejonie NIR: $^4I_{9/2}$ i $^4I_{11/2}$. Zaobserwowano spadek intensywności emisji z poziomu $^4S_{3/2}$ (544 nm) przy stałej intensywności emisji z poziomu $^2H_{11/2}$ (525 nm), co było związane z termicznym sprzężeniem tych poziomów. Najlepszą czułością, określoną na podstawie zmian intensywności pasm odpowiedzialnych za zieloną emisję, charakteryzowała się próbka $SrF_2:4,7\%Er^{3+}$ (1,32%/K w 273 K). W rejonie NIR zaobserwowano interesującą zależność spadku intensywności luminescencji z poziomu $^4I_{9/2}$ (800 nm), przy jednoczesnym wzroście intensywności luminescencji z poziomu $^4I_{11/2}$ (972 nm), wywołaną wzrostem temperatury. Zjawisko to było spowodowane temperaturową intensyfikacją procesów bezpromienistej relaksacji, które skutkowały obsadzeniem niżej energetycznego stanu $^4I_{11/2}$ kosztem depopulacji wyżej energetycznego stanu $^4I_{9/2}$. Nanocząstki SrF_2 domieszkowane jonami Er^{3+} w niskich stężeniach charakteryzowały się stałą wartością względnej czułości temperaturowej około 0,65%/K, określoną dla pasm związanych z emisją w zakresie NIR, natomiast w przypadku nanocząstek domieszkowanych jonami Er^{3+} w wysokich stężeniach zaobserwowano wzrost wartości S_R , dochodzący do 0,93%/K przy 373 K (próbka zawierająca 21,5% jonów Er^{3+}).

Publikacja **P1** ukazuje właściwości nanocząstek $SrF_2:Er^{3+}$. Przedstawione w niej badania skupiają się na luminescencji spowodowanej naświetlaniem promieniowaniem o długościach fali 975 i 1532 nm układów domieszkowanych wyłącznie jonami Er^{3+} w różnych stężeniach. Mechanizm up-konwersji wyjaśniono w oparciu o procesy samo-sensybilizacji jonów Er^{3+} . Ponadto przeprowadzono pomiary emisji w zależności od temperatury, wyznaczając wartości względnych czułości pasm w zakresie *vis* oraz, jak dotąd niezbadanych, pasm w zakresie NIR, co otwiera nową drogę do różnych zastosowań otrzymanych nanomateriałów np. w diagnostyce medycznej, inżynierii materiałowej czy elektronice.

P2 NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of SrF₂:Ho³⁺ nanoparticles under 1156 nm excitation

W publikacji **P2** przedstawiono właściwości strukturalne, morfologiczne i spektroskopowe nanocząstek SrF₂ domieszkowanych jonami Ho³⁺ o stężeniach: 4,9; 7,1; 10,0; 14,1; 18,7 oraz 22,5% mol., które otrzymano zoptymalizowaną metodą hydrotermalną.

Zsyntetyzowano jednofazowe, regularne nanocząstki (grupa przestrzenna Fm $\bar{3}$ m), tworzące stabilne w wodzie koloidy. Próbki charakteryzowały się okrągłymi kształtami i rozmiarami malejącymi wraz ze wzrostem stężenia domieszki jonów Ho³⁺ (SrF₂:4,5%Ho³⁺ – 82,3 nm, SrF₂:22,5%Ho³⁺ – 16,4 nm).

Otrzymane nanomateriały przejawiały emisję w zakresie vis i NIR przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 1156 nm, a najintensywniejszą luminescencję wykazywała próbka SrF₂:10,0%Ho³⁺. Stosunek intensywności emisji czerwonej przy 653 nm i NIR przy 900 nm malał wraz ze wzrostem stężenia jonów Ho³⁺ kolejnych nanocząstek, co sugerowało zmienny mechanizm up-konwersji. Mechanizm ten wyjaśniono przeprowadzając pomiary emisyjnych czasów życia i zależności intensywności emisji wybranych przejść elektronowych jonów Ho³⁺ od energii wzbudzenia. Luminescencja przygotowanych nanocząstek bazowała na procesach absorpcji ze stanu podstawowego i wzbudzonego (GSA, ESA), poprzedzonych, w przypadku części pasm, procesami relaksacji bezpromienistej. Ponadto emisja przy długości fali 653 nm była również wynikiem procesów samo-sensybilizacji jonów Ho³⁺. Jony Ho³⁺ znajdujące się w stanie wzbudzonym ⁵I₇ pełniły rolę rezerwuaru energii, z którego następowało przekazywanie zaabsorbowanej energii innym wzbudzonym jonom Ho³⁺ poprzez procesy up-konwersyjnego transferu energii (ETU) np. {⁵I₅+⁵I₇} → {⁵F₅+⁵I₈}. Za tym mechanizmem przemawiały długie czasy narostu luminescencji poziomu odpowiedzialnego za czerwoną emisję, które ulegały gwałtownemu skróceniu wraz ze wzrostem stężenia jonów Ho³⁺ w kolejnych nanocząstkach. Natomiast w przypadku luminescencji przy długości fali 900 nm zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia domieszki jonów Ho³⁺ w próbkach, rosła wartość współczynnika *n*. Podobny trend w materiałach up-konwertujących tłumaczy się tym, że wraz ze wzrostem ilości jonów Ln³⁺ w matrycy zmniejsza się odległość pomiędzy nimi, co zwiększa efektywność przekazywania energii i przyczynia się do zwiększenia wydajności procesu up-konwersji. Ponadto trend ten może być również wynikiem zwiększenia szybkości procesów wygaszania i relaksacji krzyżowej skutkujących potrzebą szybszej absorpcji bądź przeniesienia kolejnych fotonów pomiędzy

jonami Ho^{3+} . Natomiast wzrost zawartości jonów Ho^{3+} w kolejnych próbkach objawiał się skróceniem emisyjnych czasów życia na skutek procesów wygaszania stężeniowego, które zmniejszały efektywność up-konwersji.

Publikacja **P2** przedstawia właściwości nanocząstek $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$. Zaprezentowano w niej wyniki badań dotyczących emisji spowodowanej promieniowaniem o długości fali 1156 nm w przypadku materiałów zawierających wyłącznie jony Ho^{3+} w różnych stężeniach. Mechanizm up-konwersji opisano w oparciu o procesy samo-sensybilizacji jonów Ho^{3+} , zwiększające intensywność luminescencji oraz procesy wygaszania stężeniowego, które tę intensywność zmniejszały. Otrzymane próbki $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ są jednymi z pierwszych nanomateriałów, dla których uzyskano luminescencję w zakresie vis i NIR wywołaną wzbudzeniem promieniowaniem o długości fali 1156 nm.

P3 Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho³⁺-Sensitized Nanoparticles

W artykule **P3** zaprezentowano właściwości strukturalne, morfologiczne i spektroskopowe nanocząstek o strukturze typu rdzeń@powłoka, bazujących na fluorkach sodowo-itrowych, domieszkowanych jonami Ho³⁺: NaYF₄:7,5%Ho³⁺@NaYF₄, bądź jonami Ho³⁺ i Er³⁺: NaYF₄:7,5%Ho³⁺,7,5%Er³⁺@NaYF₄, które otrzymano metodą współstrącania w wysokowrzęcych rozpuszczalnikach organicznych.

Utworzone jednofazowe nanocząstki wykrywały w układzie heksagonalnym, w grupie przestrzennej P $\bar{6}$. Próbki charakteryzowały się owalnymi kształtami i uzyskiwały rozmiary ~22 nm.

Przygotowane nanocząstki pod wpływem promieniowania o długości fali 1151 nm wykazywały emisję w zakresie vis i NIR pochodzącą od jonów Ho³⁺. Próbka NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ charakteryzowała się czerwoną barwą luminescencji w związku z obecnością intensywnego pasma przy długości fali 648 nm, związanego z przejściem ⁵F₅→⁵I₈. Natomiast w widmie luminescencji próbki współdomieszkowanej jonami Ho³⁺ i Er³⁺ zarejestrowano również pasma charakterystyczne dla jonów Er³⁺ przy długościach fali 523, 672 i 982 nm, a barwa emisji zmieniła się na żółto-pomarańczową.

W publikacji **P3** skupiono się na temperaturowo-zależnej luminescencji otrzymanych nanocząstek, bazującej na wzbudzeniu jonów Ho³⁺ i transferze energii pomiędzy jonami Ho³⁺ bądź Ho³⁺ i Er³⁺. Po przeprowadzeniu pomiarów w zakresie temperatury od 295 do 378 K zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury intensywność emisji próbki NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ malała, natomiast próbki NaYF₄:Ho³⁺,Er³⁺@NaYF₄ rosła, przy czym charakter tych zmian był bardziej widoczny dla pasm emisji jonów Er³⁺, szczególnie przy długości fali 982 nm (⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2}), niż jonów Ho³⁺. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono parametry termometrii luminescencyjnej dla otrzymanych nanotermometrów. W przypadku nanocząstek domieszkowanych wyłącznie jonami Ho³⁺ parametry te wyznaczono odpowiednio dla pasm emisji przy długościach fali: 489 i 544 nm, 648 i 898 nm oraz 898 i 970 nm. Natomiast dla nanocząstek up-konwertujących zawierających jony Ho³⁺ i Er³⁺ uwzględnione zostały również dodatkowe pasma emisji jonów Er³⁺, występujące przy zbliżonych długościach fali: 489 i 523+544 nm, 648+672 i 898 nm oraz 898 i 970+982 nm. Próbka NaYF₄:Ho³⁺,Er³⁺@NaYF₄ charakteryzowała się stosunkowo wysokimi wartościami względnych czułości temperaturowych z maksimum równym 1,80 %/K (378 K)

w przypadku pasm NIR, natomiast próbka $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ nie wykazywała właściwości termoczułych. Wyznaczona wartość minimalnej niepewności temperaturowej wynosiła 1,08 K.

Chcąc wyjaśnić mechanizm zjawiska up-konwersji zachodzącego w otrzymanych nanocząstkach, przeprowadzono pomiary zależności intensywności emisji wybranych przejść elektronowych jonów Ho^{3+} bądź Ho^{3+} i Er^{3+} od energii lasera oraz zmierzono emisyjne czasy życia. Luminescencja próbki $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ bazowała na samo-sensybilizujących procesach transferu energii pomiędzy wstępnie wzbudzonymi do poziomu $^5\text{I}_6$ jonami Ho^{3+} , o czym świadczą względnie długie czasy narostu luminescencji oraz wysokie wartości współczynników n (bliskie 3). W przypadku nanocząstek $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ większość energii zaabsorbowanej przez jony Ho^{3+} była przekazywana jonom Er^{3+} . W wyniku tego procesu jony Er^{3+} uległy wzbudzeniu do poziomu $^4\text{F}_{9/2}$, skąd zarejestrowano pasma emisji przy długościach fali 672 nm, a także po uprzedniej bezpromienistej relaksacji, przy 982 nm. Emisja jonów Ho^{3+} przy długościach fali 890 i 743 nm w głównej mierze wynikała ze zwrotnego procesu transferu energii z jonów Er^{3+} do Ho^{3+} i była słabsza niż w przypadku nanocząstek zawierających wyłącznie jony Ho^{3+} . Za tym mechanizmem przemawiała inna kinetyka emisyjnych czasów życia i spadek wartości współczynników n próbki zawierającej jony Ho^{3+} i Er^{3+} w porównaniu z próbką domieszkowaną wyłącznie jonami Ho^{3+} .

Artykuł **P3** prezentuje właściwości otrzymanych nanocząstek $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ oraz $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$. Przedstawione w nim wyniki opisują luminescencję wywołaną promieniowaniem o długości fali 1151 nm, ze szczególnym uwzględnieniem termometrii optycznej, bazującej na niesprężonych termicznie poziomach energetycznych różnych jonów Ln^{3+} . W przypadku nanocząstek domieszkowanych jonami Ho^{3+} i Er^{3+} zaobserwowano nietypową zależność wzrostu intensywności emisji spowodowaną wzrostem temperatury. Względna czułość temperaturowa wyznaczona dla tej próbki osiągnęła maksymalną wartość dla pasm w zakresie NIR równą 1,80%/K przy 378 K. Przedstawione wyniki świadczą o tym, że współdomieszkowanie jonami Er^{3+} materiału bazującego na jonach Ho^{3+} znacząco poprawia jego termometryczne właściwości. Mechanizm up-konwersji odpowiedzialny za obserwowaną luminescencję otrzymanych materiałów wyjaśniono w oparciu o procesy samo-sensybilizacji jonów Ho^{3+} obecnych w nanocząstkach $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ oraz transferu energii w nanocząstkach $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$, w których jony Ho^{3+} pełniły rolę sensybilizatora, a jony Er^{3+}

emitera. Niewielkie rozmiary, jednofazowa struktura oraz możliwość wzbudzenia przygotowanych nanomateriałów w zakresie drugiego okna biologicznego i detekcji emitowanego przez nie promieniowania w zakresie bliskim pierwszemu oknu biologicznemu sprawia, że przedstawione up-konwertujące nanocząstki są obiecującymi kandydatami do zastosowań biomedycznych.

5. Podsumowanie

W niniejszej pracy doktorskiej zaprezentowano wyniki badań dotyczących zjawiska up-konwersji nanocząstek sensybilizowanych jonami Er^{3+} i Ho^{3+} .

Nanocząstki stanowiące przedmiot rozprawy zsyntetyzowano dwoma zoptymalizowanymi metodami. Fluorki strontu domieszkowane jonami Er^{3+} (P1) bądź Ho^{3+} (P2) w różnych stężeniach otrzymano stosunkowo prostą, a jednocześnie dającą dobre rezultaty metodą hydrotermalną. Fluorki sodowo-itrowe o budowanie typu rdzeń@powłoka, domieszkowane w wewnętrznej warstwie jonami Ho^{3+} bądź Ho^{3+} oraz Er^{3+} (P3) zsyntetyzowano metodą współstrącania w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych, która umożliwiła otrzymanie nanomateriałów o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych.

Przygotowane próbki charakteryzowały się pożądanymi właściwościami morfologicznymi i strukturalnymi. Jednofazowe struktury wykryły w układzie regularnym (SrF_2) bądź heksagonalnym (NaYF_4). Otrzymane nanocząstki miały niewielkie rozmiary: najmniejsze okazały się nanocząstki $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ o rozmiarach poniżej 18 nm, największe były nanocząstki $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$, których rozmiary były silnie zależne od stężenia domieszkujących jonów Ho^{3+} i wynosiły od 16,4 nm (22,5% Ho^{3+}) do 82,3 nm (4,9% Ho^{3+}). Układy o strukturze rdzeń@powłoka, bazujące na matrycy NaYF_4 domieszkowane jonami Ho^{3+} bądź Ho^{3+} i Er^{3+} przyjmowały rozmiary rzędu ~22 nm.

Zsyntetyzowane nanomateriały wykazywały interesujące właściwości spektroskopowe. W wyniku absorpcji promieniowania z zakresu NIR o długościach fali 975 i 1532 nm ($\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$) bądź ~1155 nm ($\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ oraz $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ i $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$) otrzymane próbki przejawiały zjawisko up-konwersji, emitując promieniowanie w zakresie vis oraz NIR. Chcąc wyjaśnić mechanizm tego zjawiska zbadano zależność intensywności luminescencji otrzymanych układów od mocy bądź energii lasera, wyznaczając liczby fotonów biorących udział w zapełnianiu poszczególnych poziomów energetycznych jonów Ln^{3+} , z których następowała emisja. Dodatkowych informacji dotyczących mechanizmu up-konwersji dostarczyły pomiary emisyjnych czasów życia jonów Ln^{3+} . Mechanizm up-konwersji przygotowanych nanocząstek bazował na zjawisku samo-sensybilizacji jonów Er^{3+} bądź Ho^{3+} , pełniących rolę zarówno sensybilizatorów, jak i emiterów. Ponadto w przypadku próbki zawierającej zarówno jony Ho^{3+} jak i Er^{3+} , na mechanizm up-konwersji składały się procesy transferu

energii z sensybilizujących jonów Ho^{3+} do emitujących jonów Er^{3+} . Luminescencję części przygotowanych układów zmierzono w różnej temperaturze, określając ich właściwości jako sensory temperatury. Ze względu na intensywną emisję w zakresie NIR nanocząstek $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$, wyznaczono parametry termometryczne w oparciu o temperaturowe zmiany intensywności pasm emisji przy długościach fali 800 i 972 nm, które były wynikiem procesów promienistych z niesprzężonych termicznie poziomów energetycznych. Ponadto, w przypadku nanocząstek $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$, właściwości termometryczne określono bazując na pasmach emisji pochodzących z przejść energetycznych jonów Ho^{3+} i Er^{3+} . Wykazano, że próbka ta charakteryzowała się wysoką względną czułością temperaturową równą 1,80 %/K (378 K) obliczoną na podstawie pasm zarówno jonów Ho^{3+} , jak i Er^{3+} w zakresie NIR.

Przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej badania umożliwiły zrealizowanie postawionego celu. Zsyntetyzowane nanocząstki charakteryzowały się pożądanymi właściwościami fizykochemicznymi i wykazywały zjawisko up-konwersji dzięki właściwościom sensybilizującym jonów Er^{3+} i Ho^{3+} . Otrzymane nanomateriały stanowią ciekawą alternatywę dla standardowych układów sensybilizowanych jonami Yb^{3+} ze względu na możliwość wzbudzenia i obserwowania emisji w zakresie drugiego i trzeciego okna biologicznego, co może okazać się przydatne w zastosowaniach medycznych. Ponadto, wyznaczone zależności intensywności luminescencji od zmian temperatury stanowią istotny wkład w rozwój dziedziny dotyczącej badań nad nanotermometrią optyczną.

W poniższej tabeli przedstawiono podsumowanie informacji dotyczących właściwości przygotowanych nanomateriałów.

Tabela 3. Podsumowanie informacji dotyczących właściwości otrzymanych nanocząstek.

nanocząstki	właściwości fizyko-chemiczne	właściwości spektroskopowe	nowatorstwo	artykuł
$\text{SrF}_2:\text{x}\%\text{Er}^{3+}$ (x = 2,1 4,7; 7,2; 11,7; 21,5; 29,0%)	<ul style="list-style-type: none"> • jednofazowe struktury • nieregularne kształty • rozmiary nie większe niż 18 nm 	<ul style="list-style-type: none"> • zjawisko up-konwersji przy wzbudzeniu 975 i 1532 nm • mechanizm będący wynikiem procesów ESA bądź ETU: samo-sensybilizacja 	<ul style="list-style-type: none"> • emisja nanocząstek $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ wywołana promieniowaniem 1532 nm • wyznaczenie parametrów termometrycznych w oparciu o temperaturowe zmiany intensywności pasm emisji przy długościach fali 800 i 972 nm (emisja z niesprzężonych termicznie poziomów energetycznych) 	P1
$\text{SrF}_2:\text{x}\%\text{Ho}^{3+}$ (x = 4,9; 7,1; 10,0; 14,1; 18,7; 22,5%)	<ul style="list-style-type: none"> • jednofazowe struktury • owalne kształty • rozmiary od 16,4 nm (22,5%Ho^{3+}) do 82,3 nm (4,9%Ho^{3+}) 	<ul style="list-style-type: none"> • zjawisko up-konwersji przy wzbudzeniu 1156 nm • mechanizm będący wynikiem procesów ETU: samo-sensybilizacja 	<ul style="list-style-type: none"> • nanocząstki zawierające jony Ho^{3+}, wykazujące zjawisko up-konwersji pod wpływem promieniowania z zakresu NIR • samo-sensybilizujący charakter jonów Ho^{3+} 	P2
$\text{NaYF}_4:\text{x}\%\text{Ho}^{3+}$ pokryty NaYF_4 $\text{NaYF}_4:\text{x}\%\text{Ho}^{3+},\text{x}\%\text{Er}^{3+}$ pokryty NaYF_4 (x = 7,5%)	<ul style="list-style-type: none"> • jednofazowe struktury • owalne kształty • rozmiary ~22 nm • budowa typu rdzeń@powłoka 	<ul style="list-style-type: none"> • zjawisko up-konwersji przy wzbudzeniu 1151 nm • mechanizm będący wynikiem procesów ETU pomiędzy jonami Ho^{3+} lub Ho^{3+} i Er^{3+} 	<ul style="list-style-type: none"> • nanocząstki zawierające jony Ho^{3+}, wykazujące zjawisko up-konwersji pod wpływem promieniowania z zakresu NIR • up-konwersja bazująca na przeniesieniu energii z jonów Ho^{3+} do Er^{3+} • wyznaczenie parametrów termometrycznych w oparciu o temperaturowe zmiany intensywności pasm emisji pochodzących od różnych jonów Ln^{3+} $S_R = 1,80 \text{ %/K}$, 378 K 	P3

6. Bibliografia

- [1] F. Auzel „Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 139–173, 2004, doi: 10.1021/cr020357g.
- [2] M. Haase, H. Schäfer „Upconverting Nanoparticles” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 26, pp. 5808–5829, 2011, doi: 10.1002/anie.201005159.
- [3] S. Cotton „Lanthanide and Actinide Chemistry” *Lanthan. Actin. Chem.*, pp. 1–263, 2006, doi: 10.1002/0470010088.
- [4] W. Carnall, H. Crosswhite, H. Crosswhite *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃*. Argonne, IL (United States), 1978.
- [5] F. Pini, L. Francés-Soriano, V. Andriago, M. Natile, N. Hildebrandt „Optimizing Upconversion Nanoparticles for FRET Biosensing” *ACS Nano*, vol. 17, no. 5, pp. 4971–4984, 2023, doi: 10.1021/acsnano.2c12523.
- [6] F. Wang, X. Liu „Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 4, pp. 976–989, 2009, doi: 10.1039/b809132n.
- [7] G. Chen, H. Qiu, P. Prasad, X. Chen „Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 10, pp. 5161–5214, 2014, doi: 10.1021/cr400425h.
- [8] M. Mahata, H. Hofsäss, U. Vetter „Photon-Upconverting Materials: Advances and Prospects for Various Emerging Applications” *Lumin. - An Outlook Phenom. their Appl.*, 2016, doi: 10.5772/65118.
- [9] Y. Gong, W. Yuan, P. Zhang, K. Zheng, Q. Zhang, C. Ding „A tumor targeted antifouling upconversion nanoplatform for fluorescence imaging and precise photodynamic therapy triggered by NIR laser” *Anal. Chim. Acta*, vol. 1274, p. 341561, 2023, doi: 10.1016/j.aca.2023.341561.
- [10] J. Suyver, J. Grimm, M. Van Veen, D. Biner, K. Krämer, H. Güdel „Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺” *J. Lumin.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–12, 2006, doi: 10.1016/j.jlumin.2005.03.011.
- [11] J. Ding, H. Liao, L. Pang, D. Wang, S. Ye „Improved up-conversion behaviors and temperature sensitivity based on Stark sublevels of Er³⁺ in β-NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ and β-NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@NaGdF₄” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 128, p. 112304, 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112304.
- [12] H. Khan, A. Yerramilli, A. Oliveira, G. Patience, D. Boffito „Experimental methods in chemical engineering : X-ray diffraction spectroscopy — XRD” pp. 1255–1266, 2020, doi: 10.1002/cjce.23747.
- [13] T. Andrian, Y. Muela, L. Delgado, L. Albertazzi, S. Pujals „A super-resolution and transmission electron microscopy correlative approach to study intracellular trafficking of nanoparticles” *Nanoscale*, vol. 15, no. 35, pp. 14615–14627, 2023, doi: 10.1039/D3NR02838K.
- [14] S. Bhattacharjee „DLS and zeta potential - What they are and what they are not?” *J. Control. Release*, vol. 235, pp. 337–351, 2016, doi: 10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- [15] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
- [16] A. Bednarkiewicz, L. Marciniak, L. Carlos, D. Jaque „Standardizing luminescence nanothermometry for biomedical applications” *Nanoscale*, vol. 12, no. 27, pp. 14405–14421, 2020, doi: 10.1039/d0nr03568h.
- [17] N. Bloembergen „Solid state infrared quantum counters” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 84–85, 1959, doi: 10.1103/PhysRevLett.2.84.

- [18] V. Ovsyankin, P. Feofilov „Mechanism of Summation of Electronic Excitations in Activated Crystals” *JELTP Letters*, vol. 14, no. 10. p. 377, 1966.
- [19] F. Auzel „History of upconversion discovery and its evolution” *J. Lumin.*, vol. 223, p. 116900, 2020, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116900.
- [20] N. Menyuk, K. Dwight, J. Pierce „NaYF₄:Yb,Er — An efficient upconversion phosphor” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 21, no. 4, pp. 159–161, 1972, doi: 10.1063/1.1654325.
- [21] J. Wright „Up-conversion and excited state energy transfer in rare-earth doped materials” in *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1976, pp. 239–295.
- [22] G. Garlick „Infrared to visible light conversion” *Contemp. Phys.*, vol. 17, no. 2, pp. 127–144, 1976, doi: 10.1080/00107517608210848.
- [23] F. Zhang, *Photon Upconversion Nanomaterials*, vol. 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [24] S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1992.
- [25] A. Arora, K. Sharma, S. Tripathi „Impact of luminescent MoSe₂ quantum dots on activity of trypsin under different pH environment” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 302, p. 122958, 2023, doi: 10.1016/j.saa.2023.122958.
- [26] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista „Absorption and fluorescence properties of fluorescein” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 51, no. 6, 1995, doi: 10.1016/0584-8539(95)01421-P.
- [27] D. Gamelin, H. Güdel „Design of luminescent inorganic materials: New photo-physical processes studied by optical spectroscopy” *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, no. 4, pp. 235–242, 2000, doi: 10.1021/ar990102y.
- [28] X. Zhu, Q. Su, W. Feng, F. Li „Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 4, pp. 1025–1039, 2017, doi: 10.1039/c6cs00415f.
- [29] S. Ray, B. Joshi, S. Ramani, S. Park, J. Hur „Morphology modulation and near infrared to visible upconversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺-doped α -NiMoO₄ nanoparticles” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 14, pp. 20659–20668, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.076.
- [30] J. Zmojda, M. Kochanowicz, P. Miluski, J. Dorosz, J. Pisarska, W. Pisarski „Investigation of upconversion luminescence in antimony–germanate double-clad two cores optical fiber co-doped with Yb³⁺/Tm³⁺ and Yb³⁺/Ho³⁺ ions” *J. Lumin.*, vol. 170, pp. 795–800, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.09.036.
- [31] S. Jakka, M. Soares, M. Graça, A. Neves, P. Nagajyothi, K. Pavani „Thermal sensing in NIR to visible upconversion of Ho³⁺ and Yb³⁺ doped yttrium oxyfluoride phosphor” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 129, p. 112442, 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112442.
- [32] L. Yan *et al.*, „Self-sensitization induced upconversion of Er³⁺ in core-shell nanoparticles” *Nanoscale*, vol. 10, no. 37, pp. 17949–17957, 2018, doi: 10.1039/c8nr04816a.
- [33] D. Przybylska, A. Ekner-Grzyb, B. Grześkowiak, T. Grzyb „Upconverting SrF₂ nanoparticles doped with Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺ ions – optimisation of synthesis method, structural, spectroscopic and cytotoxicity studies” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-45025-1.
- [34] M. Kochanowicz, J. Zmojda, P. Miluski, M. Sitarz, J. Pisarska, W. Pisarski, D. Dorosz „Analysis of upconversion luminescence in germanate glass and optical fiber codoped with Yb³⁺/Tb³⁺” *Appl. Opt.*, vol. 55, no. 9, p. 2370, 2016, doi: 10.1364/AO.55.002370.

- [35] R. Knighton *et al.*, „Cooperative Luminescence and Cooperative Sensitisation Upconversion of Lanthanide Complexes in Solution” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 61, no. 4, 2022, doi: 10.1002/anie.202113114.
- [36] G. Chen, C. Yang, P. Prasad „Nanophotonics and Nanochemistry: Controlling the Excitation Dynamics for Frequency Up- and Down-Conversion in Lanthanide-Doped Nanoparticles” *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 7, pp. 1474–1486, 2013, doi: 10.1021/ar300270y.
- [37] A. Kumar, A. Bahadur „Intense green upconversion emission by photon avalanche process from Er³⁺/Yb³⁺ co-doped NaBi(WO₄)₂ phosphor” *J. Alloys Compd.*, vol. 857, p. 158196, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158196.
- [38] A. Shalav, B. Richards, M. Green „Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 9, pp. 829–842, 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.02.007.
- [39] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li „Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 1, pp. 395–465, 2015, doi: 10.1021/cr400478f.
- [40] D. Weingarten, M. Lacount, J. Van De Lagemaat, G. Rumbles, M. Lusk, S. Shaheen „Experimental demonstration of photon upconversion via cooperative energy pooling” *Nat. Commun.*, vol. 8, pp. 4–10, 2017, doi: 10.1038/ncomms14808.
- [41] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej Tom 2*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.
- [42] P. Deren, J. Krupa, M. Yin, M. Joubert, W. Strek „Green emission of LaCl₃:U³⁺ produced by red laser pulse” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 54, no. 13, pp. 2105–2108, 1998, doi: 10.1016/S1386-1425(98)00125-5.
- [43] S. Hubert, C. Song, M. Genet, F. Auzel „Up conversion process in U⁴⁺ doped ThBr₄ and ThCl₄” *J. Solid State Chem.*, vol. 61, no. 2, pp. 252–259, 1986, doi: 10.1016/0022-4596(86)90029-0.
- [44] S. Ye, E. Song, Q. Zhang „Transition metal-involved photon upconversion” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 12, 2016, doi: 10.1002/adv.201600302.
- [45] G. Zhou, D. Wang, X. Wang, Z. Shao, M. Jiang „Two-photon absorption and excited state absorption properties of an organic dye PSP1” *Opt. Commun.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 215–219, 2004, doi: 10.1016/j.optcom.2004.06.059.
- [46] L. Huang, E. Kakadiaris, T. Vaneckova, K. Huang, M. Vaculovicova, G. Han „Designing next generation of photon upconversion: Recent advances in organic triplet-triplet annihilation upconversion nanoparticles” *Biomaterials*, vol. 201, pp. 77–86, 2019, doi: 10.1016/j.biomaterials.2019.02.008.
- [47] N. Nishimura, J. R. Allardice, J. Xiao, Q. Gu, V. Gray, A. Rao „Photon upconversion utilizing energy beyond the band gap of crystalline silicon with a hybrid TES-ADT/PbS quantum dots system” *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 18, pp. 4750–4760, 2019, doi: 10.1039/c9sc00821g.
- [48] Z. Huang, M. Lee Tang „Semiconductor Nanocrystal Light Absorbers for Photon Upconversion” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 21, pp. 6198–6206, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02154.
- [49] Y. Zhao, X. Jiang, X. Liu, X. Liu, Z. Liu, X. Liu „Application of photo-responsive metal-organic framework in cancer therapy and bioimaging” *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 10, pp. 1–9, 2022, doi: 10.3389/fbioe.2022.1031986.
- [50] H. Zhao, C. Serre, E. Dumas, N. Steunou, *Functional MOFs as theranostics*. Elsevier Inc., 2020.
- [51] <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>
- [52] A. Chakmouradian, F. Wall „Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more)” *Elements*, vol. 8, no. 5, pp. 333–340, 2012, doi: 10.2113/gselements.8.5.333.

- [53] S. Kettle, *Fizyczna chemia nieorganiczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [54] W. Brzyska, *Lantanowce i aktynowce*. Wydawnictwo WNT, Warszawa, 1996.
- [55] J.-C. Bünzli S. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*. pp. 1–45, 2010, Springer Series on Fluorescence, vol 7. Springer, Berlin, Heidelberg doi: 10.1007/4243_2010_3.
- [56] P. Peijzel, A. Meijerink, R. Wegh, M. Reid, G. Burdick „A complete energy level diagram for all trivalent lanthanide ions” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 2, pp. 448–453, 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2004.07.046.
- [57] J. Wang *et al.*, „Enhancing multiphoton upconversion through energy clustering at sublattice level” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 2, pp. 157–162, 2014, doi: 10.1038/nmat3804.
- [58] J. Chen *et al.*, „Upconversion luminescence enhancement and color modulation in Yb³⁺/Er³⁺/Ln³⁺ (Ln = Tm, Ho) tri-doped YF₃ microrods” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 140, p. 113839, 2023, doi: 10.1016/j.optmat.2023.113839.
- [59] Y. Shi, J. Li, W. Cui, Y. Peng, Y. Huang, L. Chen „Solvothetical synthesis and upconversion properties in Yb³⁺/Ln³⁺ (Ln³⁺=Er³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺) codoped In₂O₃ nanoparticles with fine stability” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 121, p. 111601, 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111601.
- [60] J. Zhou *et al.*, „Up-conversion luminescence in LaF₃:Ho³⁺ via two-wavelength excitation for use in solar cells” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 48, p. 8023, 2013, doi: 10.1039/c3tc31581a.
- [61] P. Chen, M. Xu, L. Li, B. Peng „Modulated single band red upconversion luminescence from Ho³⁺ doped nanoparticles with two-wavelength excitation” *J. Alloys Compd.*, vol. 727, pp. 1083–1088, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.214.
- [62] N. Ramadevi *et al.*, „Visible upconverted and NIR luminescence properties of Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺-doped Lu₃Sc₂Ga₃O₁₂ nanocrystals” *J. Lumin.*, vol. 263, p. 120130, 2023, doi: 10.1016/j.jlumin.2023.120130.
- [63] W. Gao *et al.*, „Enhancing upconversion emission of Er³⁺ in single β-NaYF₄ micro-rod through constructing different inert and active shells with doping Yb³⁺ ions” *J. Alloys Compd.*, vol. 857, p. 157578, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157578.
- [64] A. Gouveia-Neto, E. da Costa, L. Bueno, S. Ribeiro „Intense red upconversion emission in infrared excited holmium-doped PbGeO₃–PbF₂–CdF₂ transparent glass ceramic” *J. Lumin.*, vol. 110, no. 1–2, pp. 79–84, 2004, doi: 10.1016/j.jlumin.2004.04.005.
- [65] W. Hu, T. Li, X. Liu, D. Dastan, K. Ji, P. Zhao „1550 nm pumped upconversion chromaticity modulation in Er³⁺ doped double perovskite LiYMgWO₆ for anti-counterfeiting” *J. Alloys Compd.*, vol. 818, p. 152933, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152933.
- [66] A. Lyapin, P. Ryabochkina, A. Chabushkin, S. Ushakov, P. Fedorov „Investigation of the mechanisms of upconversion luminescence in Ho³⁺ doped CaF₂ crystals and ceramics upon excitation of ⁵I₇ level” *J. Lumin.*, vol. 167, pp. 120–125, 2015, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.06.011.
- [67] B. Xu *et al.*, „Luminescence properties related to energy transfer process and cross relaxation process of Y₂O₃:Yb³⁺/Er³⁺ thin films doped with K⁺ ion” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 118, p. 111290, 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111290.
- [68] H. Jia *et al.*, „Upconversion Luminescence from Ln³⁺ (Ho³⁺,Pr³⁺) Ion-Doped BaCl₂ Particles via NIR Light of Sun Excitation” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 17, pp. 9606–9610, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b02434.
- [69] A. Nadort, J. Zhao, E. Goldys „Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties” *Nanoscale*, vol. 8, no. 27, pp. 13099–13130, 2016, doi: 10.1039/C5NR08477F.

- [70] G. Liu „Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 6, pp. 1635–1652, 2015, doi: 10.1039/C4CS00187G.
- [71] S. Wilhelm „Perspectives for Upconverting Nanoparticles” *ACS Nano*, vol. 11, no. 11, pp. 10644–10653, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b07120.
- [72] E. Palo *et al.*, „Highly uniform up-converting nanoparticles: Why you should control your synthesis even more” *J. Lumin.*, vol. 185, pp. 125–131, 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.12.051.
- [73] H. Güdel „Blue, Green, and Red Upconversion Emission from Lanthanide-Doped LuPO₄ and YbPO₄ Nanocrystals in a Transparent Colloidal Solution” pp. 3179–3182, 2003, doi: 10.1002/anie.200351091.
- [74] H. Li, X. Shi, X. Li, L. Zong „Size-tunable β-NaYF₄:Yb/Er up-converting nanoparticles with a strong green emission synthesized by thermal decomposition” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 108, p. 110144, 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110144.
- [75] D. Przybylska, T. Grzyb „Synthesis and up-conversion of core/shell SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺@SrF₂:Yb³⁺,Nd³⁺ nanoparticles under 808, 975, 1532 nm excitation wavelengths” *J. Alloys Compd.*, vol. 831, p. 154797, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154797
- [76] M.-J. Monks, C. Würth, E. Kemnitz, U. Resch-Genger „Dopant ion concentration-dependent upconversion luminescence of cubic SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺ nanocrystals prepared by a fluorolytic sol–gel method” *Nanoscale*, vol. 14, no. 32, pp. 11590–11599, 2022, doi: 10.1039/D2NR02337G.
- [77] A. Sangeetha, K. Sathish, B. Nagabhushana, Chikkahanumantharayappa, C. Jayasankar „Red, Green, Blue and IR emitting zirconium Titanate nanocomposite co-doped with Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ synthesized by combustion synthesis” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 121, p. 111534, 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111534.
- [78] X. Du, X. Wang, L. Meng, Y. Bu, X. Yan „Enhance the Er³⁺ Upconversion Luminescence by Constructing NaGdF₄:Er³⁺@NaGdF₄:Er³⁺ Active-Core/Active-Shell Nanocrystals” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 163, 2017, doi: 10.1186/s11671-017-1929-8.
- [79] M. Yamanaka, H. Niioka, T. Furukawa, N. Nishizawa „Excitation of erbium-doped nanoparticles in 1550-nm wavelength region for deep tissue imaging with reduced degradation of spatial resolution” *J. Biomed. Opt.*, vol. 24, no. 07, p. 1, 2019, doi: 10.1117/1.JBO.24.7.070501.
- [80] Z. Li, H. Guo, H. Qian, Y. Hu „Facile microemulsion route to coat carbonized glucose on upconversion nanocrystals as high luminescence and biocompatible cell-imaging probes” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 31, p. 315105, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/31/315105.
- [81] A. Beeby *et al.*, „Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 3, pp. 493–504, 1999, doi: 10.1039/a808692c.
- [82] D. Li *et al.*, „Enhanced upconversion emission and magnetization in Yb³⁺-Er³⁺/Ho³⁺ codoped Gd₂O₃ nanocrystals by introducing Zn²⁺ ions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 675, pp. 31–36, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.110.
- [83] C. Lim, A. Aleksandrovsky, M. Molokeyev, A. Oreshonkov, V. Atuchin „Structural and spectroscopic effects of Li⁺ substitution for Na⁺ in Li_xNa_{1-x}CaGd_{0.5}Ho_{0.05}Yb_{0.45}(MoO₄)₃ scheelite-type upconversion phosphors” *Molecules*, vol. 26, no. 23, pp. 1–19, 2021, doi: 10.3390/molecules26237357.
- [84] L. Lyu *et al.*, „Near-infrared light-mediated rare-earth nanocrystals: recent advances in improving photon conversion and alleviating the thermal effect” *NPG Asia Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 685–702, 2018, doi: 10.1038/s41427-018-0065-y.

- [85] Z. Zhou *et al.*, „Effects of inert shell on the upconversion intensity and color of Na(Er/Yb)F₄ nanocrystals” *AIP Adv.*, vol. 11, no. 10, 2021, doi: 10.1063/5.0064745.
- [86] L. Sun, R. Wei, J. Feng, H. Zhang „Tailored lanthanide-doped upconversion nanoparticles and their promising bioapplication prospects” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 364, pp. 10–32, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2018.03.007.
- [87] M. Y. Ding *et al.*, „Nd³⁺/Yb³⁺ cascade-sensitized single-band red upconversion emission in active-core/active-shell nanocrystals” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 34, p. 345704, 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aaca76.
- [88] Y. Liu *et al.*, „Single band red emission of Er³⁺ ions heavily doped upconversion nanoparticles realized by active-core/active-shell structure” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 13, pp. 18824–18830, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.220.
- [89] L. Tu, X. Liu, F. Wu, H. Zhang „Excitation energy migration dynamics in upconversion nanomaterials” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 1331–1345, 2015, doi: 10.1039/C4CS00168K.
- [90] H. Lin *et al.*, „Constructing a small core-multishell nanostructure for Ho-based red upconversion emission” *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, no. 12, pp. 4385–4392, 2021, doi: 10.1039/d1tc00115a.
- [91] D. Hudry *et al.*, „Interface disorder in large single- and multi-shell upconverting nanocrystals” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 5, pp. 1164–1172, 2019, doi: 10.1039/c8tc05130e.
- [92] Y. Liu *et al.*, „Amplified stimulated emission in upconversion nanoparticles for super-resolution nanoscopy” *Nature*, vol. 543, no. 7644, pp. 229–233, 2017, doi: 10.1038/nature21366.
- [93] J. Ke *et al.*, „A Strategy of NIR Dual-Excitation Upconversion for Ratiometric Intracellular Detection” *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 22, 2019, doi: 10.1002/advs.201901874.
- [94] M. Yu *et al.*, „Plasmon-enhanced upconversion luminescence in (mCu_{2-x}S, NaYF₄:Er/Yb)@ porous silica composites” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 11, pp. 16700–16706, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.02.031.
- [95] B. Liu, Z. Meng, S. Wu, Y. Wu, S. Zhang, „Separating and enhancing the green and red emissions of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ by sandwiching them into photonic crystals with different bandgaps” *Nanoscale Horizons*, vol. 3, no. 6, pp. 616–623, 2018, doi: 10.1039/C8NH00136G.
- [96] D. Wang *et al.*, „Enhanced dye-sensitized up-conversion luminescence of neodymium-sensitized multi-shell nanostructures” *Chinese Opt.*, vol. 14, no. 2, pp. 418–430, 2021, doi: 10.37188/CO.2020-0097.
- [97] S. Tiwari, A. Kumar, K. Kumar, *Upconversion Phosphor Materials For Beginners: Synthesis And Applications*, Research Frontiers in Sciences, 2016.
- [98] J. Boyer, N. Johnson, F. van Veggel „Upconverting Lanthanide-Doped NaYF₄–PMMA Polymer Composites Prepared by in Situ Polymerization” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 10, pp. 2010–2012, 2009, doi: 10.1021/cm900756h.
- [99] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. Macfarlane „A Three-Color, Solid-State, Three-Dimensional Display” *Science*, vol. 273, no. 5279, pp. 1185–1189, 1996, doi: 10.1126/science.273.5279.1185.
- [100] P. Gibart, F. Auzel, J.-C. Guillaume, K. Zahraman „Below Band-Gap IR Response of Substrate-Free GaAs Solar Cells Using Two-Photon Up-Conversion” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 8R, p. 4401, 1996, doi: 10.1143/JJAP.35.4401.
- [101] W. Qin, D. Zhang, D. Zhao, L. Wang, K. Zheng „Near-infrared photocatalysis based on YF₃:Yb³⁺,Tm³⁺/TiO₂ core/shell nanoparticles” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 13, p. 2304, 2010, doi: 10.1039/b924052g.
- [102] A. Bednarkiewicz, L. Marciniak, L. Carlos, D. Jaque „Standardizing luminescence nanothermometry for biomedical applications” *Nanoscale*, vol. 12, no. 27, pp. 14405–14421, 2020, doi: 10.1039/D0NR03568H.

- [103] D. Sevic, M. Rabasovic, J. Križan, S. Savic-Sevic, B. Marinkovic, M. Nikolic, „Luminescence thermometry based on $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er,Yb}$ nanophosphor” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 54, no. 8, p. 523, 2022, doi: 10.1007/s11082-022-03885-4.
- [104] C. Chen, C. Li, Z. Shi „Current Advances in Lanthanide-Doped Upconversion Nanostructures for Detection and Bioapplication” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 10, p. 1600029, 2016, doi: 10.1002/advs.201600029.
- [105] Z. Tian *et al.*, „Luminescence properties, and anti-counterfeiting application of one-dimensional electrospun $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{:Ho/Yb}$ nanostructures” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 19, pp. 27836–27848, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.06.086.
- [106] A. Smith, M. Mancini, S. Nie „Second window for in vivo imaging” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 11, pp. 710–711, 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.326.
- [107] J. Wang, G. Liu, K. Leung, R. Loffroy, P.-X. Lu, Y. Wang „Opportunities and Challenges of Fluorescent Carbon Dots in Translational Optical Imaging” *Curr. Pharm. Des.*, vol. 21, no. 37, pp. 5401–5416, 2015, doi: 10.2174/1381612821666150917093232.
- [108] E. Hemmer *et al.*, „Upconverting and NIR emitting rare earth based nanostructures for NIR-bioimaging” *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, p. 11339, 2013, doi: 10.1039/c3nr02286b.
- [109] Y. Wang, C. Ji, Y. Tan, L. Xiang, J. Hou „Construction of multifunctional lanthanide-based nanoparticles $\text{Ba}_2\text{LuF}_7\text{:Yb/Er/Ho}$ for in vivo dual-modal tumor imaging” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 128, p. 112369, 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112369.
- [110] A. Rabenau, „The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 24, no. 12, pp. 1026–1040, 1985, doi: 10.1002/anie.198510261.
- [111] P. Cortelletti *et al.*, „Luminescence of Eu^{3+} Activated CaF_2 and SrF_2 Nanoparticles: Effect of the Particle Size and Codoping with Alkaline Ions” *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, no. 2, pp. 686–694, 2018, doi: 10.1021/acs.cgd.7b01050.
- [112] C. Yan, H. Zhao, D. Perepichka, F. Rosei „Lanthanide Ion Doped Upconverting Nanoparticles: Synthesis, Structure and Properties” *Small*, pp. 3888–3907, 2016, doi: 10.1002/smll.201601565.
- [113] Z. Li, Y. Zhang, „An efficient and user-friendly method for the synthesis of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er/Tm}$ nanocrystals with controllable shape and upconversion fluorescence” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 34, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/34/345606.
- [114] Y. Jiao *et al.*, „Controllable Synthesis of Upconversion Nanophosphors toward Scale-Up Productions” *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 37, no. 9, 2020, doi: 10.1002/ppsc.202000129.
- [115] K. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. Güdel, M. Hehlen, S. Lüthi „Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 1244–1251, 2004, doi: 10.1021/cm031124o.
- [116] Y. Ermakova *et al.*, „Synthesis of $\text{SrF}_2\text{:Yb:Er}$ ceramic precursor powder by coprecipitation from aqueous solution with different fluorinating media: NaF , KF and NH_4F ” *Dalt. Trans.*, vol. 51, no. 14, pp. 5448–5456, 2022, doi: 10.1039/D2DT00304J.
- [117] P. Scherrer „Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen” in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, vol. 277, no. 1916, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, pp. 387–409.
- [118] M. Gemmi *et al.*, „3D electron diffraction: The nanocrystallography revolution” *ACS Cent. Sci.*, vol. 5, no. 8, pp. 1315–1329, 2019, doi: 10.1021/acscentsci.9b00394.

- [119] X. Pan, W. Kaplan, M. Rühle, R. Newnham „Quantitative comparison of transmission electron microscopy techniques for the study of localized ordering on a nanoscale” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 3, pp. 597–605, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02379.x.
- [120] W. Horrocks „Luminescence Spectroscopy” *Methods Enzymol.*, vol. 226, pp. 495–538, 1993, doi: 10.1016/0076-6879(93)26023-3.
- [121] J. Guild „The colorimetric properties of the spectrum” *Philos. Trans. Royal. Soc.*, vol. 230, no. 681–693, pp. 149–187, 1931, doi: 10.1098/rsta.1932.0005.
- [122] C. Brites, A. Millán, L. Carlos „Lanthanides in Luminescent Thermometry”, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 49, 2016, pp. 339–427.
- [123] P. Du, A. Deng, L. Luo, J. Yu „Simultaneous phase and size manipulation in NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ upconverting nanoparticles for a non-invasion optical thermometer” *New J. Chem.*, vol. 41, no. 22, pp. 13855–13861, 2017, doi: 10.1039/c7nj03165c.
- [124] L. Shao, Y. Zhao, X. Wang, Y. Li „Up-conversion luminescence and temperature sensing properties of Ho³⁺/Gd³⁺ co-doped YbNbO₄ phosphors” *Mater. Res. Bull.*, vol. 144, p. 111495, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111495.
- [125] M. Shinn, W. Sibley, M. Drexhage, R. Brown „Optical transitions of Er³⁺ ions in fluorozirconate glass” *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 11, pp. 6635–6648, 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.27.6635.
- [126] P. Solanki, S. Balabhadra, M. Reid, V. Golovko, J. Wells „Upconversion Thermometry Using Yb³⁺/Er³⁺Co-Doped KY₃F₁₀ Nanoparticles” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 5696–5706, 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c00353.
- [127] M. Pollnau, D. Gamelin, S. Lüthi, H. Güdel, M. Hehlen „Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 5, pp. 3337–3346, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.3337.
- [128] L. Sun, R. Gao, T. Pan, X.-C. Ai, L. Fu, J.-P. Zhang „Concentration-regulated photon upconversion and quenching in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanocrystals: nonexponentiality revisited” *Nanoscale*, vol. 11, no. 39, pp. 18150–18158, 2019, doi: 10.1039/C9NR06521K.
- [129] J. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Third Edition. Boston, Springer US, 2006.

Życiorys naukowy

mgr Sylwia Ryszczyńska

Zakład Ziem Rzadkich

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wykształcenie

2018 – obecnie	Studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii, Wydział Chemii, Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
2015 – 2017	Studia magisterskie na kierunku chemia spec. chemia ogólna, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Uzupełniające studia pedagogiczne, uprawniające do wykonywania zawodu nauczyciela chemii w gimnazjum i szkole ponadgimnazjalnej
2012 – 2015	Studia licencjackie na kierunku chemia spec. chemia ogólna, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Staż

10.2021 – 01.2022	staż naukowy, Uniwersytet w Weronie, Wydział Biotechnologii, Włochy (opiekun naukowy prof. Adolfo Speghini)
08.2014	staż zawodowy, Destylacje Polskie Sp. z o. o., Oborniki

Projekty badawcze

- *Nowe spojrzenie na zjawisko up-konwersji w nanocząstkach domieszkowanych jonami lantanowców: synteza struktur typu rdzeń/powłoka oraz badania emisji pod wpływem promieniowania z zakresu drugiego i trzeciego okna biologicznego*, Sonata-Bis, Narodowe Centrum Nauki, ul. Królewska 57, 30-081 Kraków, stypendysta
- *Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii*, PO WER, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, ul. Nowogrodzka 47a, 00-695 Warszawa, wykonawca
- *Determination of the structure of selected core-shell nanoparticles containing lanthanide ions, showing up-conversion phenomenon under excitation at the second and third biological windows*, Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF), kierownik

Publikacje naukowe

- S. Ryszczyńska, I. R. Martín, T. Grzyb, *Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho³⁺-Sensitized Nanoparticles*, Scientific Reports, **2023**, 13-14819, doi: 10.1038/s41598-023-42034-z
- N. Jurga, S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *Designing photon upconversion nanoparticles capable of intense emission in whole human blood*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **303**, **2023**, 123220, doi: 10.1016/j.saa.2023.123220.
- S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *NIR-to-NIR and NIR-to-VIS up-conversion of SrF₂:Ho³⁺ nanoparticles under 1156 nm excitation*, Methods Appl. Fluoresc. **10**, **2022**, 024001, doi: 10.1088/2050-6120/ac4999
- S. Ryszczyńska, K. Trejgis, Ł. Marciniak, T. Grzyb, *Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensing*, ACS Appl. Nano Mater., **2021**, **4**, 10438–10448, doi: 10.1021/acsanm.1c01964

Konferencje naukowe

- S. Ryszczyńska, N. Gumulak-Wołoszyn, M. Urbaniak, Ł. Stępień, A. Waśkiewicz, *Evaluation of antifungal properties of rowanberries (Sorbus aucuparia L.) extracts against Fusarium spp.*, ICYR, 2023, Kraków, Polska (poster)
- S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *Temperature-dependent up-conversion luminescence in core/shell nanoparticles doped with Ho³⁺ and Er³⁺ ions upon 1151 nm excitation*, Shift'22, 2022, San Cristobal de La Laguna, Hiszpania (poster)
- S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *Up-converting water-soluble core/shell nanoparticles doped with erbium ions for optical temperature sensing*, 21st ISCB & XIX ISLS, 2022, Gijon, Hiszpania (poster)
- S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *Temperature-dependent up-conversion luminescence in water soluble core@shell nanoparticles containing erbium ions upon 1532 nm excitation*, NanoTechPoland 2021, Poznań, Polska, konferencja online (prezentacja)
- S. Ryszczyńska, K. Trejgis, Ł. Marciniak, T. Grzyb, *Temperature-dependent near-infrared up-conversion luminescence in strontium fluoride nanoparticles doped with erbium ions upon 1532 nm excitation*, UPCONline, 2021, Compiègne, Francja, konferencja online (poster)
- S. Wasilewska, T. Grzyb *Up-conversion emission in strontium fluoride doped with erbium ions upon 1532 nm excitation*, Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices, 2019, Nicea, Francja (poster)

- S. Wasilewska, T. Grzyb *Development and optimization of synthesis of selected core-shell nanostructures containing lanthanide ions*, NanoTech Poland 2019, Poznań, Polska (poster)
- S. Wasilewska, M. Waligórska, A. Molski, T. Grzyb *Synthesis and properties of cadmium selenide quantum dots*, NanoTech Poland 2018, Poznań, Polska (poster)

Osiągnięcia

- stypendium naukowe UAM 2022/2023
- stypendium projakościowe Wydziału Chemii UAM 2021/2022 oraz 2020/2021
- stypendium motywacyjne w ramach projektu „Warto poczuć chemię – zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu”, 2013/2014 i 2012/2013

Szkolenia i certyfikaty

- ukończenie *School on Science Management for Scientists and Engineers* (ocena dobry+/bardzo dobry)
- certyfikat kursu *metrologia chemiczna* (zorganizowanego w ramach projektu europejskiego TrainMic)
- certyfikat *auditor wewnętrzny systemów zarządzania w laboratorium badawczym wg PN-EN ISO/IEC 17025:2005*

Kopie oświadczeń współautorów



UNIwersYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU
Wydział Chemii

Sylwia Ryszczyńska
Zakład Ziem Rzadkich
Wydział Chemii UAM

Poznań, 02.10.2023 r.

Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój udział w publikacjach:

S. Ryszczyńska, I. R. Martín, T. Grzyb, *Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho³⁺-Sensitized Nanoparticles*, Scientific Reports, **2023**, 13-14819, doi: 10.1038/s41598-023-42034-z

S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *NIR-to-NIR and NIR-to-VIS up-conversion of SrF₂:Ho³⁺ nanoparticles under 1156 nm excitation*, Methods Appl. Fluoresc. **10**, **2022**, 024001, doi: 10.1088/2050-6120/ac4999

S. Ryszczyńska, K. Trejgis, Ł. Marciniak, T. Grzyb, *Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensing*, ACS Appl. Nano Mater., **2021**, **4**, 10438–10448, doi: 10.1021/acsnm.1c01964

Mój wkład w postanie powyższych prac polegał na określeniu ich koncepcji, syntezie badanych nanocząstek, ich charakterystyce strukturalnej i morfologicznej, wykonaniu pomiarów spektroskopowych (widm wzbudzenia, emisji, czasów życia luminescencji) i analizie otrzymanych wyników, opracowaniu manuskryptu, przygotowaniu grafik, a także udzielaniu odpowiedzi na pytania recenzentów.

N. Jurga, S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *Designing photon upconversion nanoparticles capable of intense emission in whole human blood*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **303**, **2023**, 123220, doi: 10.1016/j.saa.2023.123220.

Mój wkład w postanie tej pracy polegał na syntezie badanych nanocząstek, ich charakterystyce strukturalnej i morfologicznej, opracowaniu manuskryptu (części dotyczącej metodologii i charakterystyki fizyko-chemicznej), a także współdziałanie w redagowaniu manuskryptu.

Ryszczyńska

Niniejszym oświadczam, że przedstawione oświadczenie o współautorstwie powyższych publikacji przez Panią Sylwię Ryszczyńską jest zgodne z prawdą.

Tomasz Grzyb

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, tel. +48 61 829 1553
Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Ul. Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań, tel. +48 61 829 67 04

www.amu.edu.pl / www.chemia.amu.edu.pl



Prof. dr hab. Tomasz Grzyb
Zakład Ziem Rzadkich
Wydział Chemii UAM

Poznań, 02.10.2023 r.

Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój udział w publikacjach:

S. Ryszczyńska, I. R. Martin, T. Grzyb, *Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho³⁺-Sensitized Nanoparticles*, Scientific Reports, **2023**, 13-14819, doi: 10.1038/s41598-023-42034-z

N. Jurga, S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *Designing photon upconversion nanoparticles capable of intense emission in whole human blood*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 303, **2023**, 123220, doi: 10.1016/j.saa.2023.123220.

S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *NIR-to-NIR and NIR-to-VIS up-conversion of SrF₂:Ho³⁺ nanoparticles under 1156 nm excitation*, Methods Appl. Fluoresc. 10, **2022**, 024001, doi: 10.1088/2050-6120/ac4999

S. Ryszczyńska, K. Trejgis, Ł. Marciniak, T. Grzyb, *Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensing*, ACS Appl. Nano Mater., **2021**, 4, 10438–10448, doi: 10.1021/acsanm.1c01964

Mój wkład w postanie wszystkich prac polegał na określeniu ich koncepcji, współudziale w wykonywaniu pomiarów spektroskopowych, analizie i dyskusji wyników, współredagowaniu manuskryptów, korespondencji z edytorami czasopism.

Prof. Inocencio R. Martín
Department of Physics
Universidad de La Laguna

Santa Cruz de Tenerife, 29th, 09.2023

Statement of contribution

I hereby declare that my contribution to the paper listed below is as follows:

S. Ryszczyńska, I. R. Martín, T. Grzyb, *Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho³⁺-Sensitized Nanoparticles*, Scientific Reports, **2023**, 13-14819, doi: 10.1038/s41598-023-42034-z

Contribution: discuss the results, corrections, and consultation on reviewer questions.



Dr. Inocencio Rafael Martín Benenzuela
Email: imartin@ull.es
Facultad de Ciencias
Universidad de La Laguna.
Departamento de Física.
Apartado 456
38200 San Cristobal de La Laguna.
S/C de Tenerife.
Spain



Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego **we Wrocławiu**

Adres Instytutu: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław
Adres pocztowy: P Nr 1410, 50-950 Wrocław 2

Tel.: +48 71 343 5021
Faks: +48 71 344 1029

E-mail: intibs@intibs.pl
Internet: <http://intibs.pl>

prof. dr hab. Łukasz Marciniak
Oddział Fizykochemii Biomedycznej
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

Wrocław, 28.09.2023 r.

Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój udział w publikacji:

S. Ryszczyńska, K. Trejgis, Ł. Marciniak, T. Grzyb, *Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensing*, ACS Appl. Nano Mater., **2021**, 4, 10438–10448, doi: 10.1021/acsanm.1c01964.

Mój wkład w postanie pracy: badania (opracowanie pomiarów luminescencji zależnej od temperatury), pisanie, odpowiadanie na pytania recenzentów, edycja.

dr Karolina Kaczmarczyk (Trejgis)
Oddział Fizykochemii Biomedycznej
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

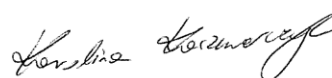
Wrocław, 02.10.2023 r.

Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój udział w publikacji:

S. Ryszczyńska, K. Trejgis, Ł. Marciniak, T. Grzyb, *Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensing*, ACS Appl. Nano Mater., **2021**, 4, 10438–10448, doi: 10.1021/acsnm.1c01964.

Mój wkład w postanie pracy: badania (wykonanie i opracowanie wyników pomiarów luminescencji zależnej od temperatury), edycja manuskryptu.





Natalia Jurga
Zakład Ziem Rzadkich
Wydział Chemii UAM

Poznań, 28.09.2023 r.

Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój udział w publikacji:

N. Jurga, S. Ryszczyńska, T. Grzyb, *Designing photon upconversion nanoparticles capable of intense emission in whole human blood*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 303, **2023**, 123220, doi: 10.1016/j.saa.2023.123220.

Mój wkład w postanie pracy: konceptualizacja, metodologia, badania, pisanie oryginalnej pracy, odpowiedzi na pytania recenzentów, edycja, wizualizacja

Natalia Jurga

Kopie publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej

P1 Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensors

P2 NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of SrF₂:Ho³⁺ nanoparticles under 1156 nm excitation

P3 Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho³⁺-Sensitized Nanoparticles

P1

Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensors

Sylwia Ryszczynska, Karolina Trejgis, Łukasz Marciniak, and Tomasz Grzyb*

Cite This: *ACS Appl. Nano Mater.* 2021, 4, 10438–10448

Read Online

ACCESS |



Metrics & More



Article Recommendations

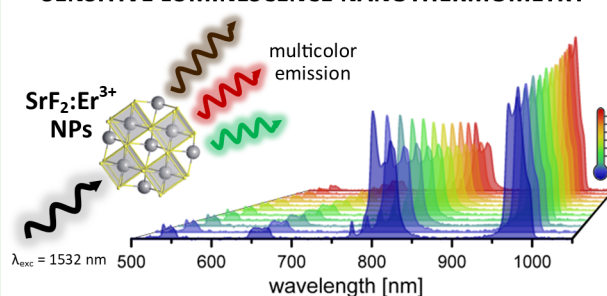


Supporting Information

ABSTRACT: The upconversion (UC) phenomenon is one of the most frequently investigated in lanthanide ions (Ln³⁺)-doped phosphors. Usually, to obtain UC luminescence, two types of dopants are used: one is a sensitizer, and the other one is an activator, e.g., Yb³⁺/Er³⁺. Exceptional UC luminescence can also be presented by systems doped with one type of Ln³⁺ ions, which are characterized by self-sensitization properties, for instance, Er³⁺ ions. Herein, the structural and spectroscopic properties of SrF₂ nanoparticles (NPs) doped with Er³⁺ ions in concentration from 2.1 to 29.0% were investigated. The SrF₂:Er³⁺ samples, synthesized using the hydrothermal method, were characterized by the crystalline structure and sizes of their formed NPs below 18 nm. The UC emission under 975 and 1532 nm excitations was observed, wherein the most intense luminescence was registered for SrF₂:11.7% Er³⁺ NPs under 975 nm excitation and for SrF₂:4.7%Er³⁺ NPs under 1532 nm excitation. The UC mechanisms were proposed on the basis of the measured dependencies of integral luminescence intensities on the laser power densities and luminescence lifetimes. The thermometric properties of ratiometric luminescent thermometers based on luminescence intensity ratios (LIRs) from ²H_{11/2} and ⁴S_{3/2} thermally coupled levels in SrF₂:Er³⁺ were evaluated in the 273–373 K temperature range. The interesting temperature dependencies of the UC emission from ⁴I_{9/2} and ⁴I_{11/2} states were registered; these have not been previously reported.

KEYWORDS: nanoparticles, hydrothermal synthesis, erbium ions, upconversion, biological windows, temperature sensors

SENSITIVE LUMINESCENCE NANOTHERMOMETRY



INTRODUCTION

Recently, materials exhibiting the upconversion (UC) phenomenon, which is a conversion of low-energy photons, usually from the near-infrared (NIR) range, to high-energy ones, from the ultraviolet (UV) to the visible (vis) range have attracted considerable attention because of the multitude of potential applications.¹ In particular, UC systems based on lanthanide ions (Ln³⁺) have been the subject of many research studies owing to their unique properties. The Ln³⁺ optical properties result from the 4f electronic structure, particularly from the large number of well-defined energy levels, narrow absorption and emission bands, the large energy difference between the absorption and the emission maximum, and the long luminescence lifetimes.² The unique properties of upconverting Ln³⁺-doped materials have resulted in the use of these materials in many areas such as solar cells,³ displays,⁴ lasers,⁵ pressure or temperature sensors,^{6,7} security markers,⁸ and fingerprint identification.⁹ Furthermore, the development of nanotechnology has enabled the sequent applications of new UC materials, particularly in medicine. Because of their small sizes, susceptibility to surface modification and functionalization, and ability to absorb energy in the range of biological windows, upconverting nanoparticles (UCNPs) are utilized in

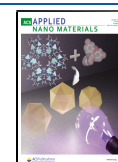
bioimaging,¹⁰ drug delivery,¹¹ phototherapy, and cancer theranostics.¹²

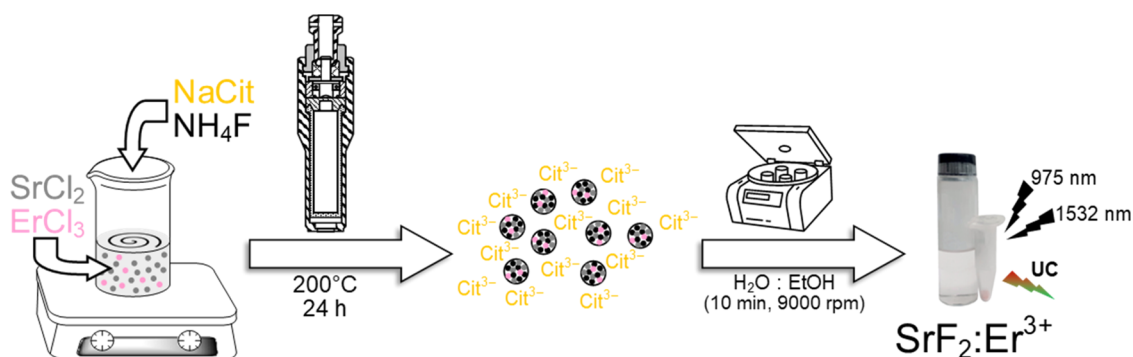
In the last few years, UC systems doped with Yb³⁺ ions have been the most often investigated. They can efficiently absorb light in the 900–1000 nm spectral range via the ⁴F_{7/2} → ⁴F_{5/2} Yb³⁺ electronic transition, and because of the long lifetime of the ²F_{5/2} state, they act as sensitizers, which transfer energy to other Ln³⁺ ions, mainly Er³⁺, Ho³⁺, or Tm³⁺ ions, playing the role of activators.^{13,14} There also exist some known UC materials that can be excited by wavelengths other than around 975 nm, such as those based on the properties of Nd³⁺ ions with the possibility to be excited at around 800 nm,⁴ Ho³⁺ ions, which effectively absorb excitation wavelengths at around 1150 nm,¹⁵ Tm³⁺ ions which are capable of UC under 1200 nm radiation,¹⁶ and the most frequently studied ones, Er³⁺ ions, showing UC when excited by NIR wavelengths at around 1500 nm.^{16,17}

Received: July 14, 2021

Accepted: September 8, 2021

Published: September 20, 2021



Scheme 1. Synthesis Procedure of $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ NPs via a Hydrothermal Method

The final UC luminescence depends not only on the type of Ln^{3+} involved but also on the properties of compounds forming the host for dopant ions. Usually, the most convenient and frequently used matrices for Ln^{3+} ions are fluorides. They are characterized by a low phonon energy (e.g., 286 cm^{-1} for SrF_2),¹⁸ which reduces the nonradiative processes of luminescence quenching and are transparent in the wide range.¹⁹ A good example of a fluoride host for Ln^{3+} ions is SrF_2 , known for its good optical properties and possibility to be obtained as NPs.⁴ Furthermore, this matrix is thermally stable and is characterized by a high thermal conductivity.¹⁹ Thus far, several reports showing the UC luminescence of SrF_2 -containing Er^{3+} ions have been published; however, they are focused on the materials codoped with Yb^{3+} ions in bulk^{20–25} and nano^{20,26} scale, excited at around 975 nm. The UC properties of the systems doped only with Er^{3+} ions were investigated only for oxyfluoride glasses, ceramics, or glass–ceramics containing $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ NPs excited by the 980 nm wavelength,^{27–29} or bulk materials excitable via 975^{30,31} and 1530^{32–34} nm wavelengths.

In the majority of the reported research concerning UCNPs, materials are synthesized by decomposition or precipitation reactions in high-boiling solvents, such as octadecene, oleic acid, or oleylamine. These methods are perfect for the synthesis of UCNPs with core@shell or even a more complex multishell structure.^{17,35,36} However, a multistep procedure, low reaction yield, hydrophobic properties of the products, or the necessity for the use of organic solvents may be considered to be the disadvantages of the abovementioned methods.^{17,37,38} Therefore, a hydrothermal method characterized by simplicity and high adaptability can be applied as the perfect alternative. Moreover, we have proven that core@shell NPs can also be synthesized using this method.⁴

Materials containing only one type of Ln^{3+} ions can be characterized by the unique and important optical properties. In these compounds, nonradiative quenching³⁹ competes with self-sensitization processes improving the UC intensity.^{38,40} The single-doped UCNPs are significant alternatives for the $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ doped ones because, among others, dopant ions may be excited by the radiation with a wavelength other than 975–980 nm. For instance, from a biomedical point of view, it would be appropriate to shift the excitation from 980 nm to a more biocompatible wavelength of 800 or 1500 nm because of the considerably lower absorption cross-section of water. Unlike codoped UC materials, in the case of UC materials doped with a single type of Ln^{3+} ions, parasitic effects associated with the inhomogeneously distributed sensitizers and activators are eliminated.

The UC luminescence of single-doped NPs can be enhanced by the appropriate concentration of Ln^{3+} ions,⁴¹ preparation of core@shell structures,^{4,37} and surface modifications.⁴² Er^{3+} ions, being the subject of this research, have unique properties as they can be excited in the 790–810, 970–985, or 1450–1650 nm range, while their emission bands cover the UV-to-NIR range.¹⁶ In particular, NPs doped only with Er^{3+} ions make a significant contribution to the development of photovoltaics because of the absorption of sunlight radiation in the NIR range, usually not absorbed by solar cells.⁴³ NPs doped with Er^{3+} ions can also be applied in medicine because of the absorption of radiation in the second and third biological windows.⁴⁴ Moreover, temperature sensors based on the Er^{3+} emission under excitation within the 1450–1650 nm range have thus far been reported only a few times and only in bulk materials.^{45–48}

In this paper, we present the UC properties of SrF_2 NPs doped with different concentrations of Er^{3+} ions, characterized by average sizes below 18 nm. The prepared samples were synthesized using a simple, safe, and environment-friendly hydrothermal method. The UC emission of the prepared $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ NPs was observed under 975 nm and not the previously reported 1532 nm excitation. The mechanisms responsible for the observed luminescence were determined, and the processes of the self-sensitization of Er^{3+} ions as well as the concentration quenching effects were investigated. For the first time, measurements of temperature-dependent luminescence in the vis and NIR region resulting from the 1532 nm excitation in the range from 273 K to 373 K were carried out.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Erbium oxide (Er_2O_3) (99.99%, Stanford Materials) was dissolved in hydrochloric acid (HCl) (ultrapure, POCh S.A., Poland) to obtain a 1 M solution of erbium chloride (ErCl_3), which was used as a source of Er^{3+} ions. Strontium chloride 6-hydrate ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99\%$, Acros Organics, Poland) and ammonium fluoride (NH_4F) ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, Poland) were used as the sources of Sr^{2+} and F^- ions, respectively. Trisodium citrate 5.5-hydrate ($\text{NaCit} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Poland) was used as the capping agent. All of the substrates were used as received, without further purification. The reaction was carried out in deionized water. A mixture of ethanol (99.8% POCh S.A., Poland) and deionized water (1:1) was used to purify the reaction products.

Synthesis. To obtain $\text{SrF}_2:x\text{Er}^{3+}$ ($x = 2.5, 5, 7.5, 10, 15$, or 20%) NPs (Scheme 1), 5 mL of SrCl_2 and ErCl_3 solutions containing in total 1.5 mmol Sr^{2+} and Er^{3+} ions (SrCl_2 : 1.4625, 1.4250, 1.3875, 1.350, 1.2750, and 1.2000 mmol and ErCl_3 : 0.0375, 0.0750, 0.1125, 0.1500, 0.2250, and 0.3000 mmol) were prepared. Next, 5 mL of the 1 M NaCit solution was added to each mixture containing Sr^{2+} and Er^{3+} ions and mixed together for 30 min, and then, 20 mL of the 0.2250 M

Table 1. SrF₂:Er³⁺ Sample Composition Based on EDX Measurements and Comparison of Nanocrystal Sizes Calculated Using Various Methods

dopant Er ³⁺ ion concentration [%]		synthesis yield [%]	determined content of Er ³⁺ ions × synthesis yield [%]	NP diameters evaluated using Scherrer's equation [nm]	NP diameters calculated using TEM images [nm]
nominal	determined				
2.5	2.1 ± 0.1	98.0	2.1	19.3	17.6 ± 4.5
5.0	4.7 ± 0.1	98.2	4.6	16.8	
7.5	7.2 ± 0.1	97.7	7.0	16.3	16.6 ± 4.6
10.0	11.7 ± 0.1	85.8	10.0	15.4	
15.0	21.5 ± 0.1	74.7	16.1	14.2	11.3 ± 2.7
20.0	29.0 ± 0.3	64.4	18.7	12.7	

NH₄F solution (1.5 excess in comparison to the stoichiometric amount) was added dropwise to each mixture and mixed for the following 30 min. The pH of the final mixtures ranged from 7.25 to 6.70 (the pH value decreased with an increase in the Er³⁺ ion concentration). The as-prepared mixtures were transferred into a 50 mL Teflon vessel and hydrothermally treated at 200 °C for 24 h (Berghof DAB-2). The postreaction mixtures were centrifuged (15 min, 9000 rpm), and the precipitates were purified three times with the mixture of ethanol and deionized water by dissolution and centrifugation (10 min, 9000 rpm). The obtained products were dissolved in deionized water (one-third of each sample) and dried in a desiccator for 24 h (two-third of each sample).

Characterization. The composition of SrF₂:Er³⁺ samples was specified by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) on the high-resolution environment scanning electron microscope (SEM) Quanta 250 FEG, FEI (resolution: 124.2 eV, amplification time: 3.84 μs). The crystalline structures of the synthesized materials were identified by X-ray powder diffraction (XRD) measurements on a Bruker AXS D8 Advance Diffractometer equipped with a Johansson monochromator (λ_{Cu} K_{α1} = 1.5406 Å) and a LynxEye strip detector (step: 0.05° 2θ, step time: 1 s, angular range: 20–100° 2θ). The reference data were taken from Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). The images of the obtained products, on the basis of which the average sizes and size distributions were determined, were recorded on the transmission electron microscope (TEM) Jeol 1400 (accelerating voltage: 100 kV).

The luminescence characteristics were carried out for solid SrF₂:Er³⁺ samples (powders) at room temperature. The emission spectra of SrF₂:Er³⁺ NPs and the dependencies of the intensity of the energy transitions on the laser power densities were measured using CNI multiwavelength 2 W continuous diode-pumped solid-state laser (DPSS) with 975 and 1532 nm wavelengths, coupled with a 200 μm optical fiber and collimator as the excitation sources and a PIXIS:256E digital CCD camera, equipped with an SP-2156 imaging spectrograph (Princeton Instruments) as a detector. The excitation spectra and luminescence decay lifetimes of the prepared samples were measured on a QuantaMaster 40 spectrophotometer equipped with an Opolette 355LD UVDM tunable pulsed laser (with a repetition rate of 20 Hz, pulse width <7 ns, and pulse energy 24.6 mJ/cm²) and a Hamamatsu R928 photomultiplier used as the detector.

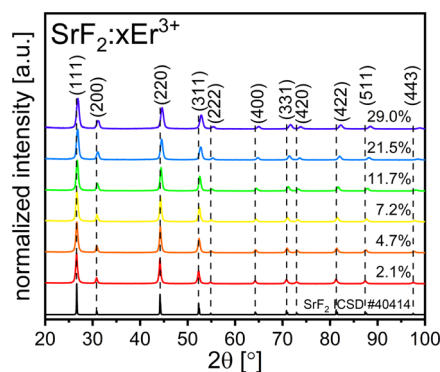
The temperature-dependent emission spectra were measured using a 1532 nm excitation line from the laser diode to CNI lasers and Silver-Nova Super Range TEC Spectrometer from Stellarnet (spectral resolution: 1 nm) as the detector. During the experiments, the temperature of the sample was controlled using a THMS 600 heating-cooling stage from Linkam (temperature stability: 0.1 °C; set point resolution: 0.1 °C). The temperature-dependent luminescence measurements were carried out for solid SrF₂:Er³⁺ samples (powders).

RESULTS AND DISCUSSION

Structural and Morphological Properties. The low-doped SrF₂:Er³⁺ samples (assumed Er³⁺ ion concentration: ≤7.5%) were characterized by the concentration of Er³⁺ ions as expected (Table 1, Figure S1), wherein the contents of Er³⁺ ions in highly doped SrF₂:Er³⁺ samples (assumed Er³⁺ ion

concentration: ≥10%) were higher than intended. The observed differences were related to the lower solubility of erbium fluoride ($K_{SP} = 2.95 \times 10^{-15}$)⁴⁹ than that of strontium fluoride ($K_{SP} = 4.37 \times 10^{-9}$).⁵⁰ During the synthesis, the crystallization nuclei appearing in the solution were probably doped with Er³⁺ ions to a greater extent than assumed. Moreover, when the concentration of Er³⁺ ions was high in the reaction mixture, the resulting NPs, with the concentration of Er³⁺ higher than that assumed, “consumed” the F⁻ ions available in the reaction, thereby lowering their concentration to a level insufficient to precipitate Sr²⁺ ions (and synthesis yield).

The SrF₂:Er³⁺ samples showed crystalline, single-phase structures with the *Fm* $\bar{3}$ *m* space group (Figure 1). In

**Figure 1.** XRD patterns of SrF₂ NPs doped with various amounts of Er³⁺ ions.

comparison to the reference pattern (SrF₂ ICSD No. 40414), a shift of diffraction peaks in registered XRD patterns toward higher 2θ angles was observed. The effect resulted from a decrease in unit cell parameters (Table S1, Figure S2), connected with the substitution of larger Sr²⁺ ions ($r_{Sr^{2+}} = 1.40$ Å) by smaller Er³⁺ ions ($r_{Er^{3+}} = 1.114$ Å) in the crystal structure.⁵¹ The sizes of the synthesized SrF₂:Er³⁺ crystallites, determined using Scherrer's equation,⁵² decreased with an increase in the contents of the Er³⁺ ions in the subsequent samples, and the received values varied from 19.3 nm (SrF₂:2.1%Er³⁺) to 12.7 nm (SrF₂:29.0%Er³⁺) (Table 1, Figure S2).

The prepared SrF₂:Er³⁺ NPs had irregular shapes, as presented in TEM images (Figure 2). The low-doped samples were characterized by oval or square shapes and had an average size of around 16–17 nm and a broad size distribution (Table 1, Figure 2a), while highly doped samples had oval or spherical shapes and an average size of around 11 nm, but the size

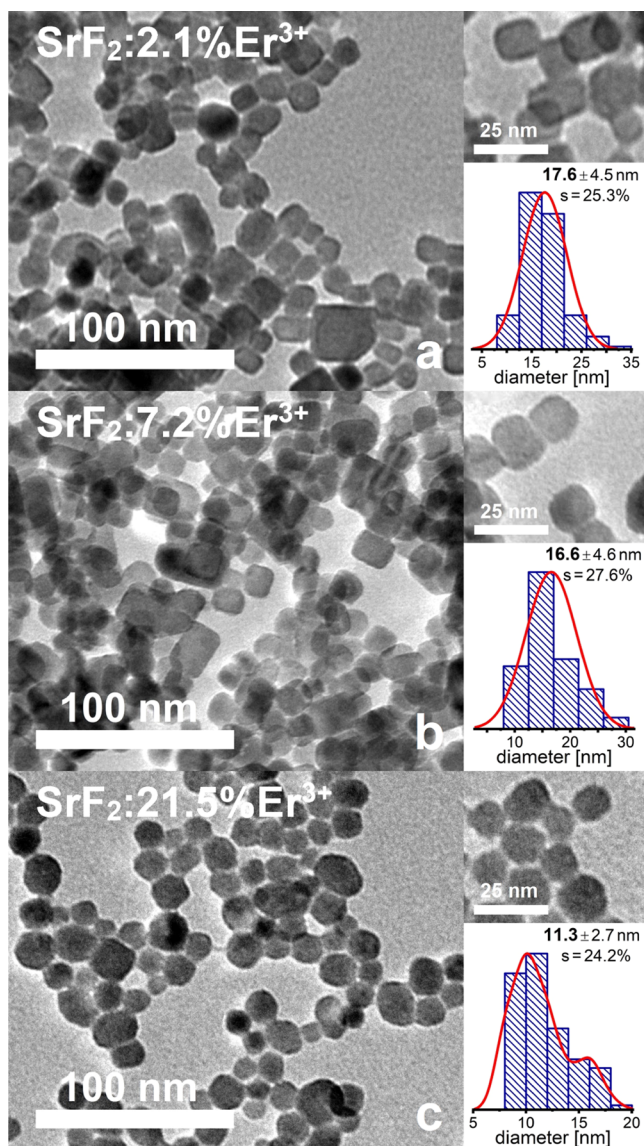


Figure 2. TEM images with the corresponding size distributions histograms of SrF₂ doped with Er³⁺ ions: SrF₂:2.1%Er³⁺ (a), SrF₂:7.2%Er³⁺ (b), and SrF₂:21.5%Er³⁺ (c).

distribution was concentrated around 10 and 16 nm (Table 1, Figure 2c).

Spectroscopic Properties. The spectroscopic properties of SrF₂:Er³⁺ NPs were studied, revealing the unique properties of the prepared systems. In the excitation spectra (Figure 3a), registered using a pulsed laser, two NIR bands in the range from 960 to 1010 nm ($\lambda_{\max} = 970$ nm) and from 1465 to 1585 nm ($\lambda_{\max} = 1513, 1532, 1548$ nm), connected with $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ and $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ Er³⁺ transitions, respectively, were observed. The 1513 nm band was 20 times more intense than the 970 nm one in the sample containing 21.5% of Er³⁺ ions.

According to the registered excitation spectra, the emissions of the prepared SrF₂:Er³⁺ NPs were measured under 975 and 1532 nm radiation (Figure 3b,c).

The 975 nm excitation resulted in UC emission at 524, 543, 667, and 804 nm (Figure 3b), connected with the $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}, ^4F_{9/2}$, and $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Er³⁺ transitions, respectively. SrF₂ NPs containing 11.7% Er³⁺ ions were characterized by the brightest luminescence under 975 nm excitation. The most intense UC luminescence band was registered at 804 nm, although the emission in the vis region was also intense.

The 1532 nm excitation resulted in the UC emission bands at 410, 525, 544, 667, 800, and 972 nm (Figure 3c), which corresponded to $^2H_{9/2}, ^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}, ^4F_{9/2}, ^4I_{9/2}$, and $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Er³⁺ transitions, respectively. The SrF₂ sample doped with 4.7% of Er³⁺ ions was characterized by the brightest luminescence under 1532 nm excitation. The most intense UC emission was observed in the NIR region, and the 972 nm band was from 0.7 to 2.2 times more intense than the 800 nm emission band (the higher the Er³⁺ dopant concentration was, the lower was the recorded intensity ratio of these bands), whereas the UC emission in the vis region was significantly weaker than that in the NIR region (the 410 nm peak was even vestigial). Thus far, only one report, which presents a system doped with Er³⁺ ions, characterized by the intense UC luminescence in the NIR region connected with both $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and the $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transitions caused by the excitation in the 1450–1650 nm range has been published.⁵³ It is worth underlining that the intense UC emission of the prepared SrF₂:Er³⁺ NPs appearing in the range of the first biological window can be used in medical applications. The observed difference between the most intensively emitting samples under 975 and 1532 nm may be due to the difference in excitation mechanisms when irradiated with these wavelengths.

Additionally, CIE chromaticity indexes related to the luminescence color of SrF₂:Er³⁺ samples were calculated on

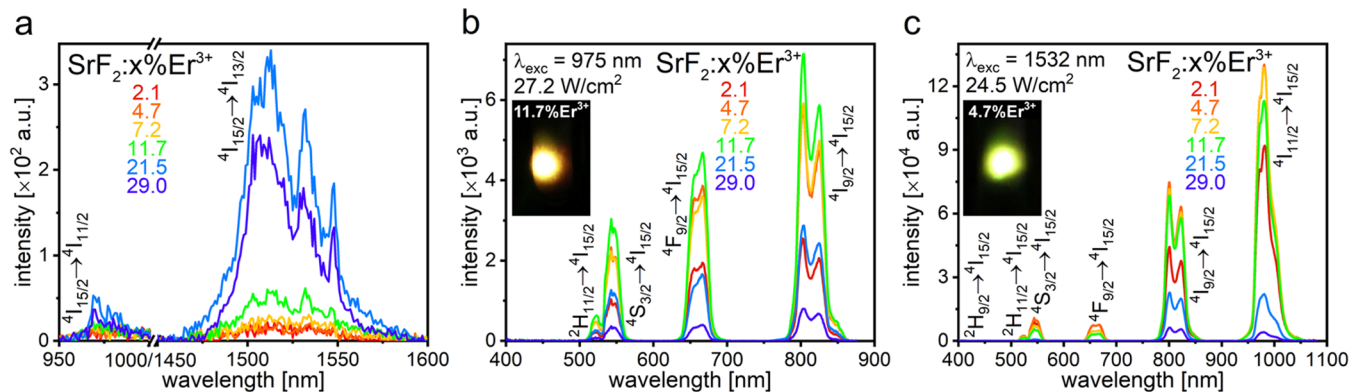


Figure 3. Excitation spectra recorded with an observation of the 667 nm luminescence band of synthesized SrF₂:Er³⁺ NPs (a) and their emission spectra obtained under 975 nm (b) and 1532 nm (c) excitation wavelengths.

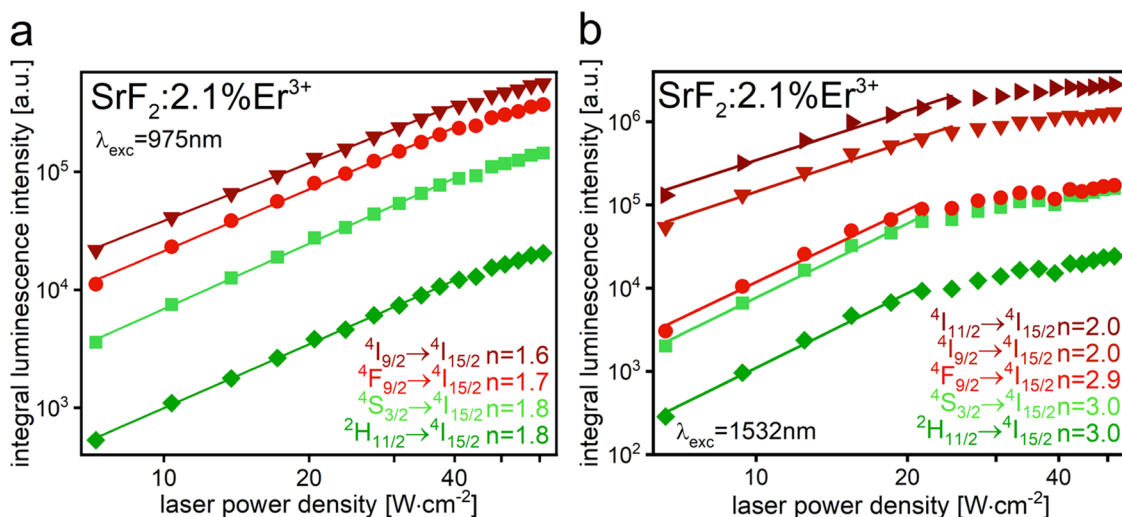


Figure 4. Dependencies of the integral luminescence intensities of Er^{3+} bands on laser power densities under 975 nm (a) and 1532 nm (b) excitation for the $\text{SrF}_2:2.1\%\text{Er}^{3+}$ sample.

Table 2. Number of Photons Determined for $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ Nanoparticles under 975 and 1532 nm Excitations for Particular Emission Bands (Experimental Results—Figures S5 and S6, Measurement Error ≤ 0.18)

sample	n									
	$\lambda_{\text{exc}} = 975 \text{ nm}$					$\lambda_{\text{exc}} = 1532 \text{ nm}$				
	${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$
$\text{SrF}_2:2.1\%\text{Er}^{3+}$	1.8	1.8	1.7	1.6	3.0	3.0	2.9	2.0	2.0	2.0
$\text{SrF}_2:4.7\%\text{Er}^{3+}$	2.0	1.9	1.9	1.7	2.9	2.8	2.9	2.0	2.1	2.1
$\text{SrF}_2:7.2\%\text{Er}^{3+}$	2.0	1.9	1.9	1.7	2.6	2.5	2.7	1.9	2.2	2.2
$\text{SrF}_2:11.7\%\text{Er}^{3+}$	2.1	2.0	2.0	1.8	2.5	2.4	2.6	1.8	2.2	2.2
$\text{SrF}_2:21.5\%\text{Er}^{3+}$	2.3	2.2	2.2	1.8	2.5	2.1	2.3	1.8	2.2	2.2
$\text{SrF}_2:29.0\%\text{Er}^{3+}$	2.4	2.2	2.2	1.9	2.4	2.0	1.6	1.7	2.6	2.6

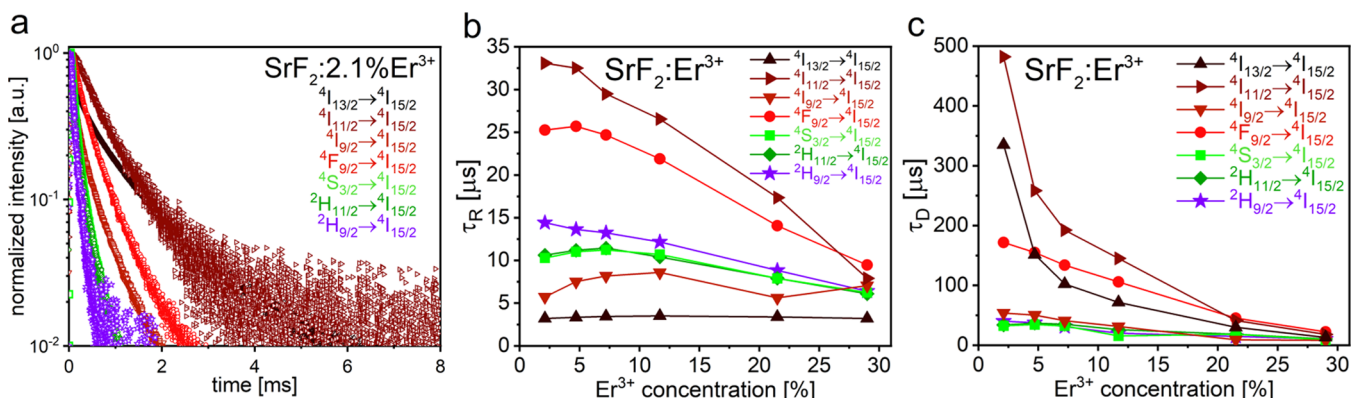


Figure 5. Luminescence decay profiles of $\text{SrF}_2:2.1\%\text{Er}^{3+}$ NPs (a); the rise (b) and decay (c) times of $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ NP UC luminescence under 1532 nm excitation.

the basis of the corresponding emission spectra. The UC emission color was greenish/yellowish depending on the excitation wavelength and the content of Er^{3+} ions in the obtained samples (see Figures S3 and S4).

The order of the UC process n which under certain conditions may represent a number of photons involved in the population of the excited state can be established on the basis of the dependency of the UC emission intensity I_{UC} on the excitation power density P^{36}

$$I_{\text{UC}} \propto P^n \quad (1)$$

Therefore, the dependencies of the integral luminescence intensities of the registered Er^{3+} transitions on laser power densities under 975 and 1532 nm excitation were measured. The outcomes of the measurements for $\text{SrF}_2:2.1\%\text{Er}^{3+}$ as an example are presented in Figure 4 and for the remaining materials in Table 2, Figures S5 and S6 in SI.

The obtained n coefficients, upon the 975 nm excitation, for $\text{SrF}_2:2.1\%\text{Er}^{3+}$ NPs (Figure 4a), suggested that two photons were required to populate each energy level, from which UC emissions were observed, which was in line with the literature data.^{54,55} The number of photons responsible for the UC luminescence processes, resulting from the 975 nm excitation,

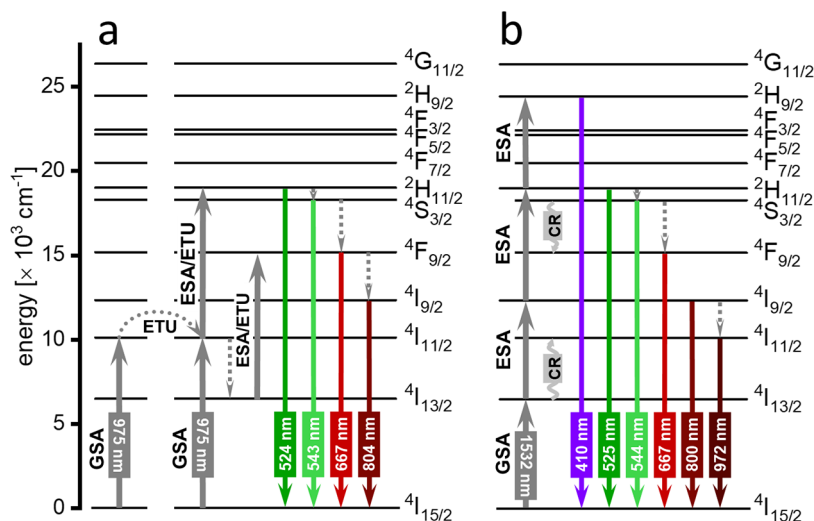


Figure 6. Proposed mechanism of energy transfers in SrF₂:Er³⁺ samples under 975 nm (a) and 1532 nm (b) excitation.

increased with an increase in the content of Er³⁺ ions in SrF₂:Er³⁺ samples, which suggested possible alternations of UC mechanisms consisting of Er³⁺–Er³⁺ interactions.¹⁴

The slope values of the registered vis bands determined for the UC emission measurements of SrF₂:2.1%Er³⁺ NPs (Figure 4b) under the 1532 nm excitation were approximately 3.0, which implied that three photons were needed to excite ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, and ⁴F_{9/2} energy levels. Meanwhile, the slope coefficients of NIR bands had a value of 2.0, which suggested that two photons were required to excite ⁴I_{9/2} and ⁴I_{11/2} energy levels. The number of photons involved in UC emission processes, caused by the 1532 nm radiation, decreased, when the concentration of Er³⁺ ions in SrF₂:Er³⁺ samples increased, which was consistent with the literature reports³⁴ and suggested the concentration quenching effect.³⁹ In fact, the maximum decrease in the slope value was observed for the ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} energy transition. Simultaneously, the ⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2} energy transition was an exception, for which slope values increased for the subsequent samples. Thus, these results suggested that the UC emission observed at 667 and 972 nm might be caused by the related process of the population of ⁴F_{9/2} and ⁴I_{11/2} energy levels.

The mechanism responsible for UC properties under excitation via 1532 nm was complex and not obvious. Therefore, to fully understand the processes occurring in the synthesized samples, luminescence lifetimes were measured (Figures S7 and S8); luminescence decay profiles for the SrF₂:2.1%Er³⁺ sample are presented in Figure 5a, as an example.

To consider the characteristics of the observed UC luminescence, the Kohlrausch function was used to fit the measured lifetimes and estimate the parameters of the rise (R) and decay (D) times (τ)

$$I(t) = A_R \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_R}\right)^{\beta_R}\right] + A_D \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{\beta_D}\right] \quad (2)$$

where *A* is the oscillator coordinate, β is the degree of nonexponentiality, and τ is the characteristic rise or decay time.⁵⁸

The calculated rise and decay times are presented in Figure 5b,c and Table S2. Additionally, the average (effective)

lifetimes are compared in Table S3; they were calculated using the following equation

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} \quad (3)$$

where τ_{eff} is the effective decay time and *I*(*t*) is the intensity at time *t*.⁵⁷

The rise and decay times of the UC emission from the different excited states of SrF₂:Er³⁺ samples excited by the 1532 nm radiation were in the range of microseconds. The increasing values of rise times for the subsequent excited states resulted from an increase in the energy difference between the excited states and the ground state and, thus, the number of photons needed to populate the emitting states. However, exceptions were ⁴I_{11/2} and ⁴F_{9/2} energy levels, which were characterized by exceptionally long rise times and longest decay times; thus, they acted as the energy reservoirs used to populate the other excited states.^{17,58} A long decay time was also observed for the ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} transition, which was attributed to the additional pumping of the first ⁴I_{13/2} excited state during the emission from the higher excited states. For all of the samples, a clear trend that both the rise and the decay times decreased with an increase in the concentration of Er³⁺ ions in the subsequent SrF₂:Er³⁺ samples was observed. Such a nature of changes in these parameters is explained in the literature by the influence of nonradiative processes related to concentration quenching effects.⁵⁹ Shortening of rise and decay times may also indicate better energy transfer between Er³⁺ ions. Moreover, the values of the average lifetimes of the UC emission from different excited states, resulting from the 1532 nm irradiation (Table S3), were in good agreement with the recently published data on selected nanomaterials doped with Er³⁺ ions.^{60,61}

The results of the spectroscopic measurements of SrF₂:Er³⁺ NPs became the basis for the proposed mechanisms responsible for the observed UC emission under 975 and 1532 nm excitation (Figure 6).

Under irradiation with 975 nm laser light, the Er³⁺ ions absorbed NIR photons, which led to excitation from the ⁴I_{15/2} ground state to the ⁴I_{11/2} excited state by the ground-state absorption (GSA) process. Next, the excited-state absorption

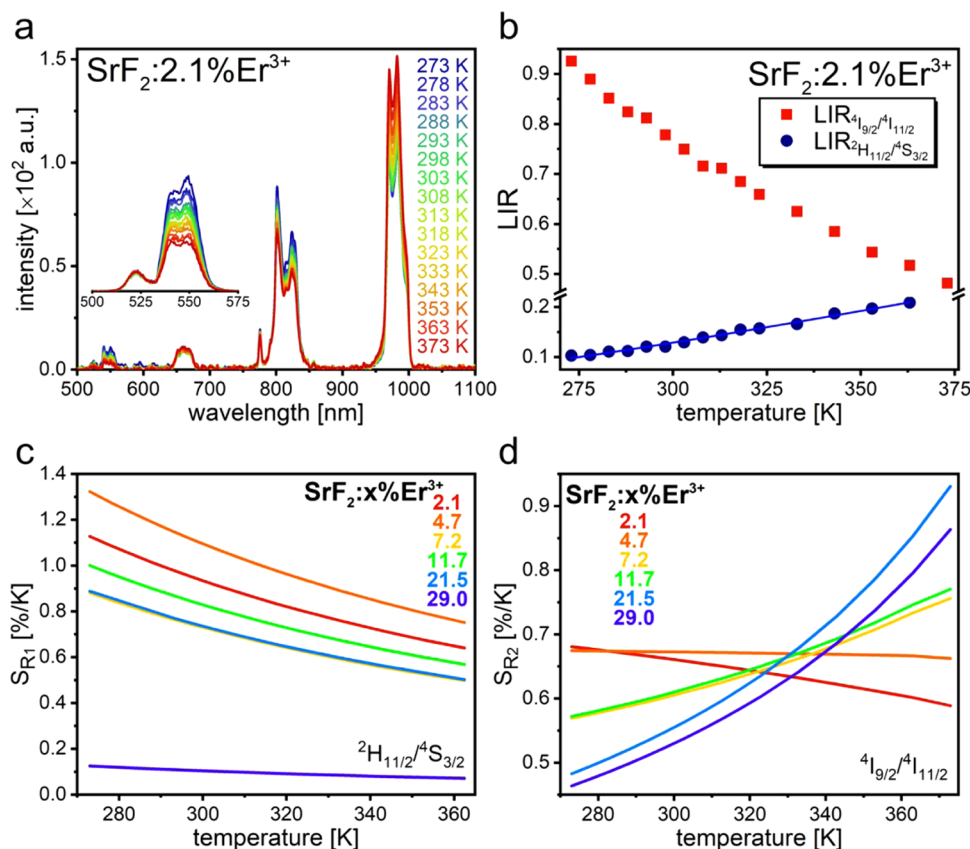


Figure 7. Temperature-dependent UC emission spectra (a), luminescence intensity ratios of ${}^4I_{9/2}/{}^4I_{11/2}$ and ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ levels at different temperatures (b), and relative sensitivities calculated from LIR between ${}^2H_{11/2}$ and ${}^4S_{3/2}$ (c) and ${}^4I_{9/2}/{}^4I_{11/2}$ (d) levels as a function of the temperature for $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ samples (the inset shows the temperature spectra of additional measurements focusing on the vis region).

(ESA) or energy transfer upconversion (ETU) mechanisms occurred, yielding Er^{3+} ions in their ${}^2H_{11/2}$ and ${}^4S_{3/2}$ higher excited states. Nonradiative relaxation processes caused the population of the ${}^4F_{9/2}$, or ${}^4I_{9/2}$ excited states. The excitation and relaxation processes were followed by the UC luminescence observed at 524, 543, 667, and 804 nm, respectively. In each of these processes, two photons were involved. The possibility of a three-photon processes mechanism showing up as a number of photons slightly greater than two was also observed in highly doped samples (Table 2). The population of the higher energy was preceded by nonradiative relaxations.⁶²

In the case of the 1532 nm laser excitation of Er^{3+} -doped SrF_2 nanocrystals, absorption of the first photon caused excitation from the ${}^4I_{15/2}$ ground to the ${}^4I_{13/2}$ first excited state. Then, the second photon excitation resulted in the population of the ${}^4I_{9/2}$ excited state, and the third photon absorption yielded Er^{3+} ions into their ${}^2H_{11/2}$ excited state. Moreover, the fourth photon could be absorbed, populating the ${}^4H_{9/2}$ state. The short rise times of ${}^4I_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$, and ${}^2H_{9/2}$ excited states suggested that ESA was the main mechanism responsible for the excitation of Er^{3+} ions with the 1532 nm irradiation. The relatively long rise times of ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ and ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ transitions indicated that the $\{{}^4I_{13/2} + {}^4S_{3/2}\} \rightarrow \{{}^4I_{11/2} + {}^4F_{9/2}\}$ cross-relaxation (CR) process contributed to the UC luminescence observed at 667 and 972 nm.⁴⁰ Moreover, with an increase in the concentration of Er^{3+} ions in the subsequent $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ samples, the slope values of the ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition increased (from 2.0 to 2.6) and the slope values of

the ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition significantly decreased (from 2.9 to 1.6).

These mechanisms indicated that the prepared $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ samples were characterized by the self-sensitization phenomenon, in which Er^{3+} ions acted simultaneously as the sensitizers and the activators of the UC luminescence.^{38,40}

The ratiometric approach is one of the most commonly described in the literature as a type of luminescent thermometry that involves UC materials.⁶³ In its most frequently described scenario, the luminescence intensity ratio (LIR) of thermally coupled energy levels is expressed as a luminescence intensity ratio from upper (I_U) and lower (I_L) thermally coupled levels

$$\text{LIR} = \frac{I_U}{I_L} \quad (4)$$

In general, thermally coupled states are populated by electrons in accordance with Boltzmann's distribution law, which is given by the following equation⁶⁴

$$\text{LIR} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5)$$

where A is the material constant, ΔE is the energy gap between states, k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. The presented equation neglects some effects of interionic attractions and, therefore, is correct only for materials low doped with UC ions. The LIR values calculated for $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ samples are presented in Figure 7b.

Furthermore, an important parameter related to temperature-dependent luminescence measurements, particularly for the potential application in optical temperature sensing, is the relative sensitivity S_R to temperature changes, defined as the rate of LIR changes depending on the temperature^{7,46,65}

$$S_R = \frac{1}{LIR} \frac{d(LIR)}{dT} 100\% \quad (6)$$

The temperature-sensing properties of the materials doped with Er^{3+} ions are mostly investigated on the basis of the green luminescence from ${}^2\text{H}_{11/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}$ thermally coupled energy levels, with the theoretical energy difference equal to around 754 cm^{-1} .⁶⁶ To evaluate the thermometric parameters of $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals, the temperature-dependent luminescence spectra of $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ NPs, under the 1532 nm excitation, were recorded in the temperature range from 273 to 373 K (Figures 7a and S9).

In the registered luminescence spectra, caused by the 1532 nm irradiation, for the $\text{SrF}_2:2.1\%\text{Er}^{3+}$ sample (Figure 7a), the decrease in the intensity of the ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ emission band ($\sim 550 \text{ nm}$) with an almost constant intensity of the ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition ($\sim 525 \text{ nm}$) was observed after increasing the temperature. The temperature-dependent green luminescence quenching was connected with intensified nonradiative relaxation processes at higher temperatures.⁶⁷ The determined value of the energy separation between thermally coupled states (determined from eq 4) was around 583.98 cm^{-1} , which was in good agreement with the value determined from the spectra at room temperature (664 cm^{-1} , calculated from the peak's maxima) and confirmed that ${}^4\text{S}_{3/2}$ and ${}^2\text{H}_{11/2}$ were thermally coupled. A similar analysis was carried out for the remaining samples with a higher Er^{3+} ion concentration; the corresponding results are shown in Figure S10. We found that independently of the dopant concentration, S_R decreased at an elevated temperature and the maximum value of S_R reaching $1.32\% \text{ K}^{-1}$ was found for $\text{SrF}_2:4.7\%\text{Er}^{3+}$ at 273 K (Figure 7c).

In the measurements, apart from the green luminescence, an intense and relatively strong variable as a function of temperature emission bands in the NIR range, i.e., at around 800 nm (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition) and 970 nm (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition), was also observed.⁶⁸ For both of these bands, opposite trends of changes were observed with increasing temperature, i.e., the intensity of the band at 800 nm decreased, while that at 970 nm increased. Such a tendency could be attributed to the efficient nonradiative relaxation process from the ${}^4\text{I}_{9/2}$ to the ${}^4\text{I}_{11/2}$ state at a higher temperature, which simultaneously depopulated the higher energy ${}^4\text{I}_{9/2}$ level and populated the lower energy ${}^4\text{I}_{11/2}$ level; this has not been previously reported. Thus, we decided to analyze the luminescence intensity ratio of ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}/{}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ emission bands (Figure S10). The corresponding results of temperature-dependent measurements were observed for all of the prepared $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ samples except the sample doped with 29.0% Er^{3+} ions, as a very high noise-to-UC emission intensity ratio could make the outcomes unreliable (Figures S9 and S10). Notably, for low dopant concentrations, the S_R value remained almost temperature independent at around $0.65\% \text{ K}^{-1}$ in the analyzed temperature range (Figure 7d). In contrast, in the case of the higher dopant concentration, the calculated S_R values at temperatures below 320 K were significantly lower with respect to the low dopant counterparts. However, at elevated temperatures, S_R gradually increased reaching $0.93\% \text{ K}^{-1}$ at 373 K for $\text{SrF}_2:21.5\%\text{Er}^{3+}$

nanoparticles (Figure 7d). These results indicated the beneficial influence of interionic energy transfer processes on the thermometric properties of NIR-emitting luminescent thermometers based on $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ nanoparticles.

CONCLUSIONS

Strontium fluoride nanoparticles doped with Er^{3+} ions in concentrations ranging from 2.1 to 29.0% were synthesized using a hydrothermal method. The prepared compounds were characterized by crystalline, single-phase structures and the sizes of the NP-forming material of below 18 nm.

The UC emission resulting from the 975 and 1532 nm irradiation of $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ NPs was observed, wherein the most intense luminescence was registered for the $\text{SrF}_2:11.7\%\text{Er}^{3+}$ sample under the 975 nm excitation and for the $\text{SrF}_2:4.7\%\text{Er}^{3+}$ sample, under the 1532 nm excitation. The highly intense luminescence in the NIR region, in particular, resulting from the ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition (peak around 800 nm) was recorded; this has not been previously presented in the literature. The mechanisms responsible for the observed UC phenomenon, based on the measured dependencies of integral luminescence intensities on laser power densities and luminescence lifetime decays, were investigated. We found that the self-sensitized character of Er^{3+} ions in the synthesized NPs promoted complex multiphoton processes, of which the cross-relaxation process $\{{}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{S}_{3/2}\} \rightarrow \{{}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{F}_{9/2}\}$ turned out to be responsible for the intense UC emission in the NIR region.

Temperature-dependent luminescence measurements were carried out in the temperature range from 273 to 373 K, and on their basis, the luminescence intensity ratios of ${}^2\text{H}_{11/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}$ thermally coupled levels and the corresponding relative sensitivities were determined with the maximum value of $1.32\% \text{ K}^{-1}$ at 273 K for the $\text{SrF}_2:4.7\%\text{Er}^{3+}$ sample. The inquiring temperature dependencies of the UC emission from ${}^4\text{I}_{9/2}$ and ${}^4\text{I}_{11/2}$ states were registered for the first time, which opened a new path to the different applications of the presented $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ nanoparticles.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnm.1c01964>.

Selected SEM-EDX result, unit cell parameters, NP sizes calculated using Scherrer's equation, I_R/I_G ratio, CIE chromaticity diagrams, dependencies of the individual Er^{3+} transition intensity on the laser power density, luminescence lifetimes with fitted curves, and calculated rise, decay, and average lifetimes, temperature-dependent UC emission spectra, and LIRs (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Tomasz Grzyb – Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, 61-614 Poznań, Poland; orcid.org/0000-0002-2947-6366; Email: tgrzyb@amu.edu.pl

Authors

Sylwia Ryszczyna – Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, 61-614 Poznań, Poland; NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz

University in Poznań, 61-614 Poznań, Poland; orcid.org/0000-0001-7205-9288

Karolina Trejgis – Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland; orcid.org/0000-0002-9399-9399

Łukasz Marciniak – Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland; orcid.org/0000-0001-5181-5865

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acsnm.1c01964>

Author Contributions

S.R.: conceptualization, investigation (synthesis, structure, morphology, and spectroscopic measurements with the elaboration of the results), writing—original draft, visualization, resources. K.T.: investigation (temperature-dependent luminescence measurements with the elaboration of the results). Ł.M.: investigation (elaboration of temperature-dependent luminescence measurements), writing—review and editing. T.G.: conceptualization, resources, writing—review and editing, visualization, supervision. The manuscript was written through the contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

S.R. and T.G. received funding for research from the National Science Centre, Poland, under grant no. 2016/22/E/ST5/00016. S.R. received founding from project No. POWR.03.02.00-00-1032/16 under the European Social Fund—Operational Programme Knowledge Education Development, Axis III Higher Education for Economy and Development, Action 3.2 PhD Programme.

REFERENCES

- (1) Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–174.
- (2) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.
- (3) Castro, T.; Manzani, D.; Ribeiro, S. J. L. Up-conversion mechanisms in Er³⁺-doped fluorindate glasses under 1550 nm excitation for enhancing photocurrent of crystalline silicon solar cell. *J. Lumin.* **2018**, *200*, 260–264.
- (4) Przybylska, D.; Grzyb, T. Synthesis and up-conversion of core/shell SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺@SrF₂:Yb³⁺,Nd³⁺ nanoparticles under 808, 975, and 1532 nm excitation wavelengths. *J. Alloys Compd.* **2020**, *831*, No. 154797.
- (5) Ye, R.; Xu, C.; Wang, X.; Cui, J.; Zhou, Z. Room-temperature near-infrared up-conversion lasing in single-crystal Er-Y chloride silicate nanowires. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, No. 34407.
- (6) Runowski, M.; Marciniak, J.; Grzyb, T.; Przybylska, D.; Shyichuk, A.; Barszcz, B.; Katusiak, A.; Lis, S. Lifetime nanomanometry – high-pressure luminescence of up-converting lanthanide nanocrystals – SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺. *Nanoscale* **2017**, *9*, 16030–16037.
- (7) Solanki, P. S.; Balabhadra, S.; Reid, M. F.; Golovko, V. B.; Wells, J.-P. R. Upconversion Thermometry Using Yb^{VJCS_28624}/Er³⁺ Co-Doped KY₃F₁₀ Nanoparticles. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 5696–5706.
- (8) Hu, W.; Li, T.; Liu, X.; Dastan, D.; Ji, K.; Zhao, P. 1550 nm pumped upconversion chromaticity modulation in Er³⁺ doped double perovskite LiYMgWO₆ for anti-counterfeiting. *J. Alloys Compd.* **2020**, *818*, No. 152933.
- (9) Bartkowiak, A.; Siejca, A.; Borkowski, K.; Lis, S.; Grzyb, T. Up-converting LuF₃ and NaLuF₄ fluorides doped with Yb³⁺/Er³⁺ or Yb³⁺/Tm³⁺ ions for latent fingerprints detection. *J. Alloys Compd.* **2019**, *784*, 641–652.
- (10) Yamanaka, M.; Niioaka, H.; Furukawa, T.; Nishizawa, N. Excitation of erbium-doped nanoparticles in 1550-nm wavelength region for deep tissue imaging with reduced degradation of spatial resolution. *J. Biomed. Opt.* **2019**, *24*, 1.
- (11) Wang, F.; Zhao, Q.; Zhang, L.; Wang, H.; Zhang, K.; Qin, S.; Guo, Q.; Zhi, J.; Shan, C.-X. A nanocomposite of rare earth upconversion nanoparticles and nanodiamonds for dual-mode imaging and drug delivery. *Colloids Surf., A* **2021**, *624*, No. 126815.
- (12) Wang, M.; Song, J.; Zhou, F.; Hoover, A. R.; Murray, C.; Zhou, B.; Wang, L.; Qu, J.; Chen, W. R. NIR-Triggered Phototherapy and Immunotherapy via an Antigen-Capturing Nanoplatfor for Metastatic Cancer Treatment. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 10.
- (13) Grzyb, T.; Przybylska, D. Formation Mechanism, Structural, and Upconversion Properties of Alkaline Rare-Earth Fluoride Nanocrystals Doped With Yb³⁺/Er³⁺ Ions. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6410–6420.
- (14) Berry, M. T.; May, P. S. Disputed Mechanism for NIR-to-Red Upconversion Luminescence in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 9805–9811.
- (15) Guo, L.; Wang, Y.; Wang, Y.; Zhang, J.; Dong, P. Crystal structure and up- and down-conversion properties of Yb³⁺, Ho³⁺ codoped BaGdF₅ solid-solution with different morphologies. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3131.
- (16) Grzyb, T.; Kamiński, P.; Przybylska, D.; Tymiński, A.; Sanz-Rodríguez, F.; Haro Gonzalez, P. Manipulation of up-conversion emission in NaYF₄ core@shell nanoparticles doped by Er³⁺, Tm³⁺, or Yb³⁺ ions by excitation wavelength—three ions—plenty of possibilities. *Nanoscale* **2021**, *13*, 7322–7333.
- (17) Chen, G.; Ohulchanskyy, T. Y.; Kachynski, A.; Ågren, H.; Prasad, P. N. Intense Visible and Near-Infrared Upconversion Photoluminescence in Colloidal LiYF₄:Er³⁺ Nanocrystals under Excitation at 1490 nm. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4981–4986.
- (18) Liu, Z.; Ji, Y.; Xu, C.; Wang, Y.; Liu, Y.; Shen, Q.; Yi, G.; Yu, Y.; Mei, B.; Liu, P.; Jing, Q. Microstructural, spectroscopic and mechanical properties of hot-pressed Er:SrF₂ transparent ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2021**, *41*, 4907–4914.
- (19) Richman, I. Longitudinal Optical Phonons in CaF₂, SrF₂, and BaF₂. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2836–2837.
- (20) Sun, J.; Xian, J.; Zhang, X.; Du, H. Hydrothermal synthesis of SrF₂:Yb³⁺/Er³⁺ micro-/nanocrystals with multiform morphologies and upconversion properties. *J. Rare Earths* **2011**, *29*, 32–38.
- (21) Pak, A. M.; Ermakova, J. A.; Kuznetsov, S. V.; Ryabova, A. V.; Pominova, D. V.; Voronov, V. V. Efficient visible range SrF₂:Yb:Er and SrF₂:Yb:Tm-based up-conversion luminophores. *J. Fluor. Chem.* **2017**, *194*, 16–22.
- (22) Kuznetsov, S.; Ermakova, Y.; Voronov, V.; Fedorov, P.; Busko, D.; Howard, I. S.; Richards, B. S.; Turshatov, A. Up-conversion quantum yields of SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺ sub-micron particles prepared by precipitation from aqueous solution. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 598–604.
- (23) Park, C.; Park, S. Effective up-conversion behaviors for Er³⁺–Yb³⁺-doped SrF₂ phosphors synthesized by flux-assist method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, *31*, 832–837.
- (24) Saleta, R. D.; Grauel, B.; Konyushkin, V. A.; Nakladov, A. N.; Fedorov, P. P.; Busko, D.; Howard, I. A.; Richards, B. S.; Resch-Genger, U.; Kuznetsov, S. V.; Turshatov, A.; Würth, C. Upconversion properties of SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺ single crystals. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 4093–4101.
- (25) Kolobkova, E.; Alkhlef, A.; Kuzmenko, N.; Khodasevich, I. A.; Grabtchikov, A. NIR and visible luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorophosphate glasses with small additives of phosphates. *J. Lumin.* **2021**, *235*, No. 118033.
- (26) Senthilselvan, J.; Thomas, S.; Anbharasi, L.; Sarkar, D.; Adusumalli, V. N. K. B.; Kumar, S. A.; Yamini, S.; Gunaseelan, M.; Manonmani, J.; Mahalingam, V. EDTA functionalization of

SrF₂:Yb,Er nanoparticles by hydrothermal synthesis: Intense red upconversion, NIR-to-NIR emission and luminescence nanothermometry characteristics. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2019**, *30*, 20376–20392.

(27) Qiao, X.; Fan, X.; Wang, J.; Wang, M. Judd-Ofelt analysis and luminescence behavior of Er³⁺ ions in glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, No. 074302.

(28) Kesavulu, C. R.; Yoo, M.-Y.; Lee, J.-H.; Lim, K.-S.; Dharmiah, P.; Jayasankar, C. K.; Babu, P. Optical and upconversion properties of Er³⁺-doped oxyfluoride transparent glass-ceramics containing SrF₂ nanocrystals. *J. Mater. Res.* **2013**, *28*, 1481–1489.

(29) Yang, Y.; Zhou, Z.; Mei, B.; Zhang, Y.; Liu, X. Fabrication and upconversion luminescence properties of Er:SrF₂ transparent ceramics compared with Er:CaF₂. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 17139–17146.

(30) Zhang, C.; Hou, Z.; Chai, R.; Cheng, Z.; Xu, Z.; Li, C.; Huang, L.; Lin, J. Mesoporous SrF₂ and SrF₂:Ln³⁺ (Ln = Ce, Tb, Yb, Er) hierarchical microspheres: Hydrothermal synthesis, growing mechanism, and luminescent properties. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6928–6936.

(31) Lyapin, A. A.; Gushchin, S. V.; Ermakov, A. S.; Kuznetsov, S. V.; Ryabochkina, P. A.; Proydakova, V. Y.; Voronov, V. V.; Fedorov, P. P.; Chernov, M. V. Mechanisms and absolute quantum yield of upconversion luminescence of fluoride phosphors. *Chinese Opt. Lett.* **2018**, *16*, No. 091901.

(32) Pollack, S. A.; Chang, D. B. Ion-pair upconversion pumped laser emission in Er³⁺ ions in YAG, YLF, SrF₂, and CaF₂ crystals. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 2885–2893.

(33) Jouart, J. P.; Mary, G. Upconversion in Er³⁺-doped fluorite-type crystals pumped by 1.5 μm tunable diode laser. *J. Lumin.* **1990**, *46*, 39–45.

(34) Lyapin, A. A.; Gushchin, S. V.; Kuznetsov, S. V.; Ryabochkina, P. A.; Ermakov, A. S.; Proydakova, V. Y.; Voronov, V. V.; Fedorov, P. P.; Artemov, S. A.; Yapyntsev, A. D.; Ivanov, V. K. Infrared-to-visible upconversion luminescence in SrF₂:Er powders upon excitation of the ⁴I_{13/2} level. *Opt. Mater. Express* **2018**, *8*, 1863.

(35) Shao, W.; Chen, G.; Ohulchanskyy, T. Y.; Kuzmin, A.; Damasco, J.; Qiu, H.; Yang, C.; Ågren, H.; Prasad, P. N. Lanthanide-Doped Fluoride Core/Multishell Nanoparticles for Broadband Upconversion of Infrared Light. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 575–582.

(36) Chen, D.; Xu, M.; Ma, M.; Huang, P. Effects of Er³⁺ spatial distribution on luminescence properties and temperature sensing of upconverting core-shell nanocrystals with high Er³⁺ content. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15373–15385.

(37) Shao, W.; Chen, G.; Damasco, J.; Wang, X.; Kachynski, A.; Ohulchanskyy, T. Y.; Yang, C.; Ågren, H.; Prasad, P. N. Enhanced upconversion emission in colloidal (NaYF₄:Er³⁺)/NaYF₄ core/shell nanoparticles excited at 1523 nm. *Opt. Lett.* **2014**, *39*, No. 1386.

(38) Shang, Y.; Hao, S.; Lv, W.; Chen, T.; Tian, L.; Lei, Z.; Yang, C. Confining excitation energy of Er³⁺-sensitized upconversion nanoparticles through introducing various energy trapping centers. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 3869–3875.

(39) Chen, G.; Yang, C.; Prasad, P. N. Nanophotonics and Nanochemistry: Controlling the Excitation Dynamics for Frequency Up- and Down-Conversion in Lanthanide-Doped Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1474–1486.

(40) Yan, L.; Zhou, B.; Song, N.; Liu, X.; Huang, J.; Wang, T.; Tao, L.; Zhang, Q. Self-sensitization induced upconversion of Er³⁺ in core-shell nanoparticles. *Nanoscale* **2018**, *10*, 17949–17957.

(41) Ivaturi, A.; MacDougall, S. K. W.; Martín-Rodríguez, R.; Quintanilla, M.; Marques-Hueso, J.; Krämer, K. W.; Meijerink, A.; Richards, B. S. Optimizing infrared to near infrared upconversion quantum yield of β-NaYF₄:Er³⁺ in fluoropolymer matrix for photovoltaic devices. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, No. 013505.

(42) Li, Z.; Guo, H.; Qian, H.; Hu, Y. Facile microemulsion route to coat carbonized glucose on upconversion nanocrystals as high luminescence and biocompatible cell-imaging probes. *Nanotechnology* **2010**, *21*, No. 315105.

(43) Fischer, S.; Favilla, E.; Tonelli, M.; Goldschmidt, J. C. Record efficient upconverter solar cell devices with optimized bifacial silicon

solar cells and monocrystalline BaY₂F₈:30%Er³⁺ upconverter. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *136*, 127–134.

(44) Smith, A. M.; Mancini, M. C.; Nie, S. Second window for in vivo imaging. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 710–711.

(45) Vermelho, M. V. D.; Gouveia-Neto, A. S.; Amorim, H. T.; Cassanjes, F. C.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y. Temperature investigation of infrared-to-visible frequency upconversion in erbium-doped tellurite glasses excited at 1540 nm. *J. Lumin.* **2003**, *102*–103, 755–761.

(46) Wang, X.; Liu, C.; Yan, X. Optical temperature sensing of hexagonal Na_{0.82}Ca_{0.08}Er_{0.16}Y_{0.853}F₄ phosphor. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24170.

(47) Tian, B.; Chen, B.; Sun, J.; Li, X.; Zhang, J.; Hua, R. Improved upconversion luminescence and temperature sensing in Mo⁶⁺-doped LuNbO₄:Er³⁺ phosphor under 1550 nm excitation. *Mater. Res. Express* **2016**, *3*, 1–5.

(48) Wang, X.; Li, X.; Xu, S.; Cheng, L.; Sun, J.; Zhang, J.; Li, L.; Chen, B. A comparative study of spectral and temperature sensing properties of Er³⁺ mono-doped LnNbO₄ (Ln = Lu, Y, Gd) phosphors under 980 and 1500 nm excitations. *Mater. Res. Bull.* **2019**, *111*, 177–182.

(49) Mioduski, T.; Gumiński, C.; Zeng, D. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 100. Rare Earth Metal Fluorides in Water and Aqueous Systems. Part 3. Heavy Lanthanides (Gd–Lu). *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2015**, *44*, No. 023102.

(50) Chemical Book. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6455417.htm (accessed 2021-06-28).

(51) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* **1976**, *A 32*, 751–767.

(52) Scherrer, P.; Debye, P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloid- teilchen mittels Rontgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-physik Klasse* **1918**, *2*, 101–120.

(53) Cheng, X.; Pan, Y.; Yuan, Z.; Wang, X.; Su, W.; Yin, L.; Xie, X.; Huang, L. Er³⁺ Sensitized Photon Upconversion Nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1–6.

(54) Halyan, V. V.; Ivashchenko, I. A. Mechanism of Photo-luminescence in Erbium-Doped Chalcogenide. *Lumin.—OLED Technol. Appl.* **2020**, 1–22.

(55) Wang, Y.; Song, X. X.; Tang, W. J.; Jia, C. L. Multi-Wavelength Emission from Er-Implanted YbVO₄. *Crystal. Phys. Solid State.* **2020**, *62*, 1067–1073.

(56) Sun, L.; Gao, R.; Pan, T.; Ai, X. C.; Fu, L.; Zhang, J. P. Concentration-regulated photon upconversion and quenching in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanocrystals: Nonexponentiality revisited. *Nanoscale* **2019**, *11*, 18150–18158.

(57) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer US: Boston, MA, 2006.

(58) Krishnaiah, K. V.; Venkatalakshamma, P.; Basavapoornima, C.; Martín, I. R.; Soler-Carracedo, K.; Hernández-Rodríguez, M. A.; Venkatramu, V.; Jayasankar, C. K. Er³⁺-doped tellurite glasses for enhancing a solar cell photocurrent through photon upconversion upon 1500 nm excitation. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *199*, 67–72.

(59) Díaz-Torres, L. A.; De La Rosa-Cruz, E.; Salas, P.; Angeles-Chavez, C. Concentration enhanced red upconversion in nanocrystalline ZrO₂:Er under IR excitation. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2004**, *37*, 2489–2495.

(60) Avram, D.; Tiseanu, I.; Vasile, B. S.; Florea, M.; Tiseanu, C. Near infrared emission properties of Er doped cubic sesquioxides in the second/third biological windows. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, No. 18033.

(61) Wang, X.; Xu, T.; Bu, Y.; Yan, X. Giant enhancement of upconversion emission in NaYF₄:Er³⁺@NaYF₄:Yb³⁺ active-core/active-shell nanoparticles. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 22845–22851.

(62) Shalav, A.; Richards, B. S.; Green, M. A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 829–842.

(63) Bednarkiewicz, A.; Marciniak, L.; Carlos, L. D.; Jaque, D. Standardizing luminescence nanothermometry for biomedical applications. *Nanoscale* **2020**, *12*, 14405–14421.

(64) Shinn, M. D.; Sibley, W. A. Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 6635–6648.

(65) Avram, D.; Tiseanu, C. Thermometry properties of Er, Yb– Gd_2O_3 microparticles: dependence on the excitation mode (cw versus pulsed excitation) and excitation wavelength (980 nm versus 1500 nm). *Methods Appl. Fluoresc.* **2018**, *6*, No. 025004.

(66) Carnall, W. T. Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF_3 . *Energy* **1978**, No. 4493.

(67) Wang, X.; Li, X.; Zhong, H.; Xu, S.; Cheng, L.; Sun, J.; Zhang, J.; Li, L.; Chen, B. Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YNbO_4 phosphors under 1550 nm excitation. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, No. 5736.

(68) Weber, M. J. Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y_2O_3 . *Phys. Rev.* **1968**, *171*, 283–291.

Supporting Information

for

Up-converting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensors

Sylwia Ryszczyńska^{†,‡}, Karolina Trejgis[§], Łukasz Marciniak[§], Tomasz Grzyb^{†,}*

[†]Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań,

Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

[‡]NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznań, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-

614 Poznań, Poland

[§]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-

422, Wrocław, Poland

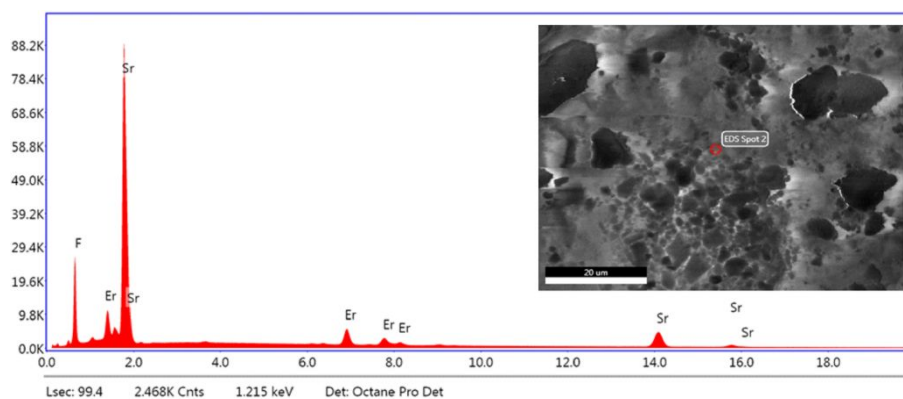


Figure S1. EDX results and SEM image of SrF₂:7.2%Er³⁺ NP sample.

Table S1. Cell parameters for cubic-structure SrF₂:Er³⁺ NP samples (calculated using Maud software version: 2.94¹).

Sample	a [Å]	V [Å ³]
<i>SrF₂ ICSD No. 40414</i>	5.7996	195.07
SrF ₂ :2.1%Er ³⁺	5.7994	195.05
SrF ₂ :4.7%Er ³⁺	5.7921	194.32
SrF ₂ :7.2%Er ³⁺	5.7835	193.45
SrF ₂ :11.7%Er ³⁺	5.7752	192.62
SrF ₂ :21.5%Er ³⁺	5.7569	190.80
SrF ₂ :29.0%Er ³⁺	5.7409	189.21

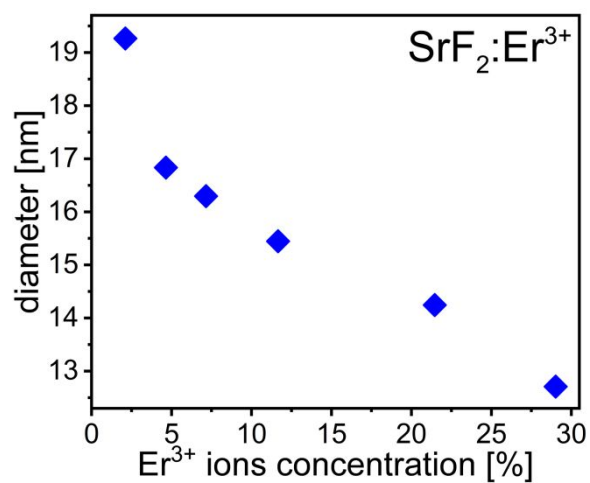


Figure S2. NPs diameters (calculated using Scherrer's Equation) on the concentration of doping

Er³⁺ ions in the SrF₂:Er³⁺ NP samples.

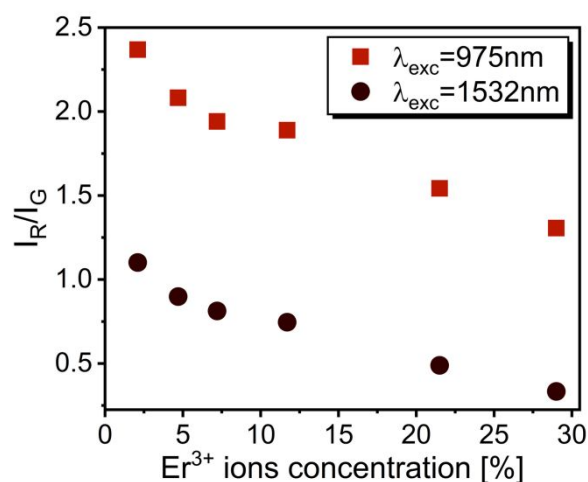


Figure S3. Dependencies of the red/green ratio caused by the 975 and 1532 nm excitations (ratio between intensities of the green emission at around 525 and 545 nm and the red one at 667 nm) on the Er³⁺ ion concentration in the SrF₂:Er³⁺ NP samples.

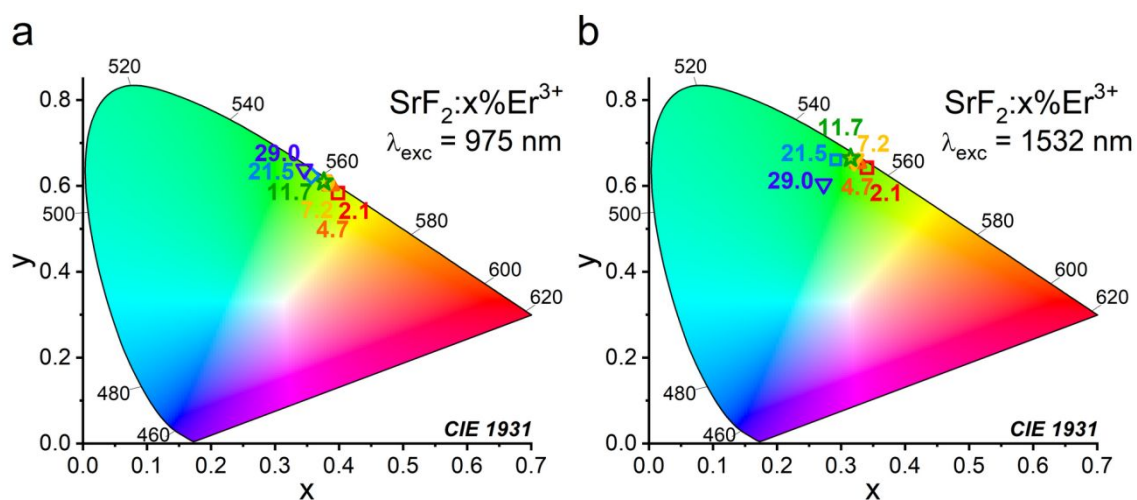


Figure S4. CIE chromaticity diagrams of prepared SrF₂:Er³⁺ NPs, calculated from the emission spectra registered under 975 nm (a) and 1532 nm (b) excitation.

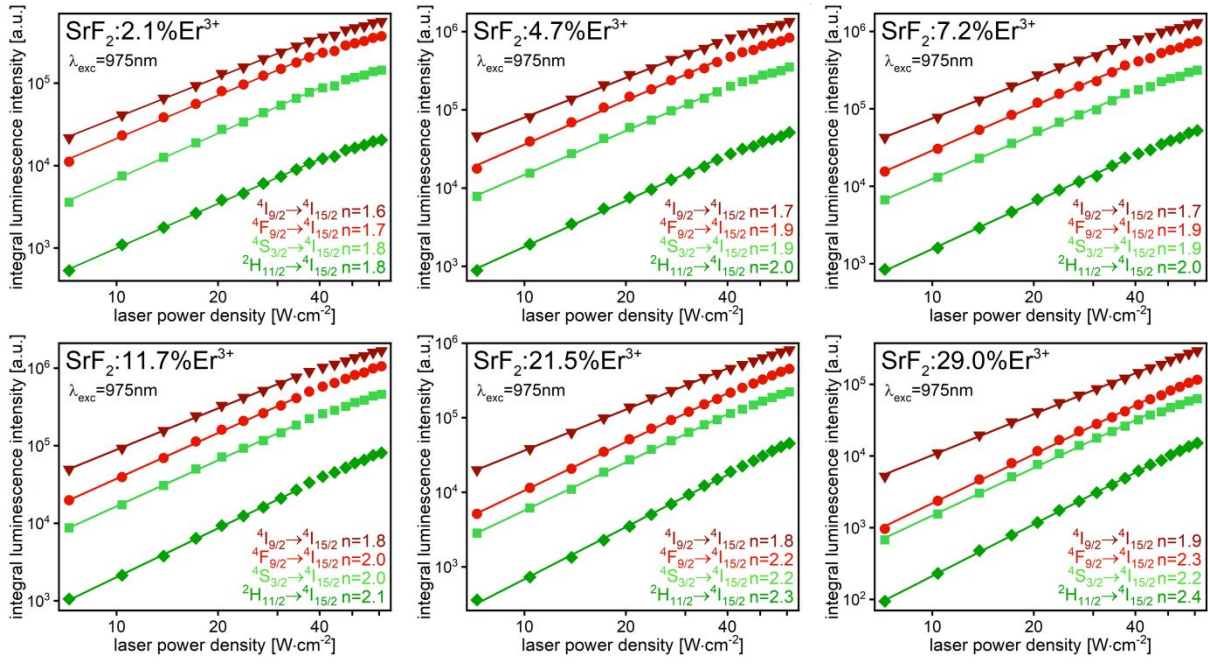


Figure S5. Dependencies of the individual Er^{3+} transition intensity on the laser power density for $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ samples (n – slopes of the fitted lines) under 975 nm excitation.

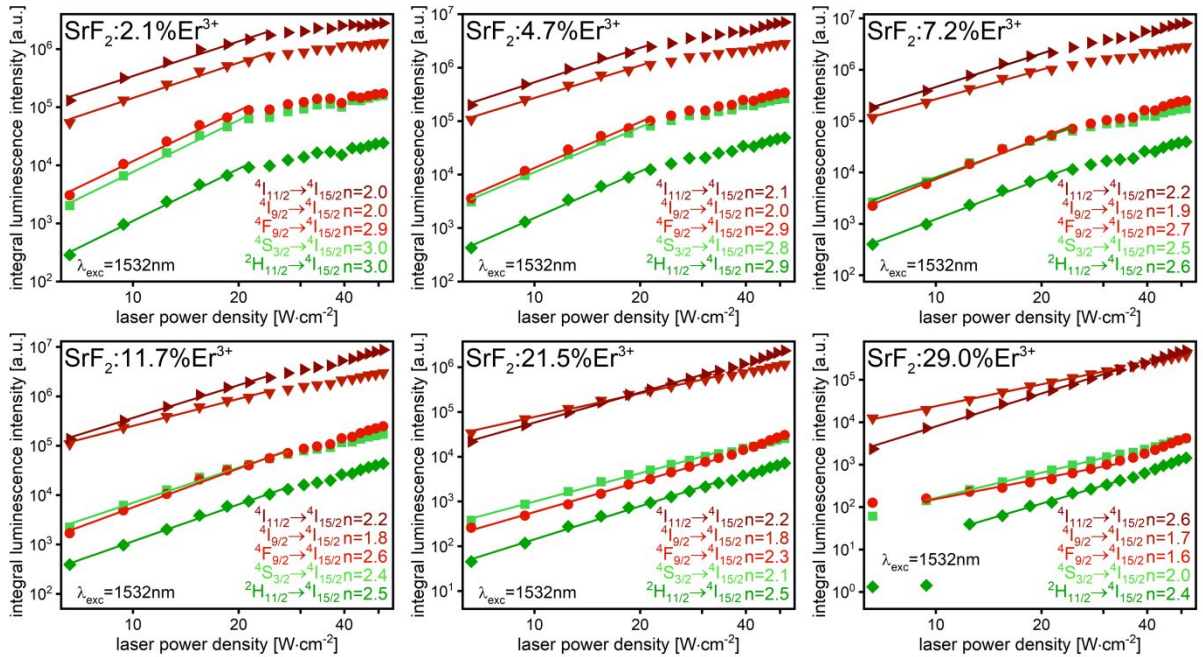


Figure S6. Dependencies of the individual Er^{3+} transition intensity on the laser power density for $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ samples (n – slopes of the fitted lines) under 1532 nm excitation.

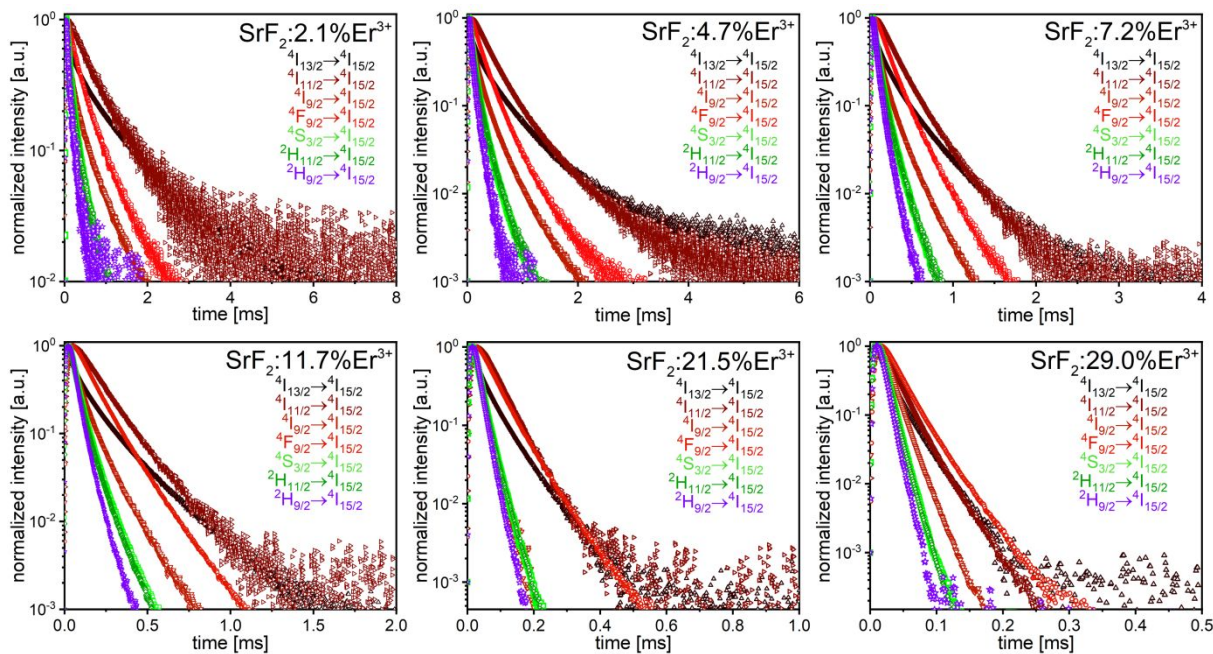


Figure S7. Luminescence lifetimes for $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ NPs under 1532 nm excitation (the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition caused by the 1450 nm radiation) according to the individual sample.

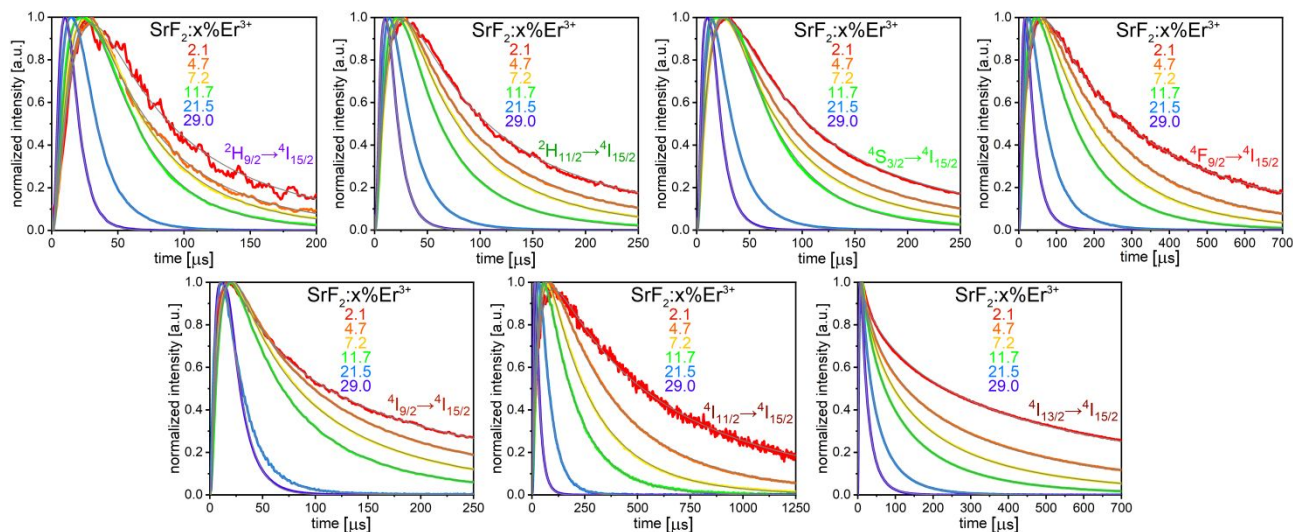


Figure S8. Luminescence lifetimes for SrF₂:Er³⁺ NPs under 1532 nm excitation (the ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} transition caused by the 1450 nm radiation) according to the individual energy transitions with fitted curves.

Table S2. Rise (τ_R) and decay (τ_D) lifetimes of SrF₂:Er³⁺ samples under 1532 nm excitation (the ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} transition was measured under the 1450 nm radiation) (experimental results – Figs. S7 and S8, the average lifetimes – Table S2, measurement errors: $\tau_R \leq 0.8\%$, $\tau_D \leq 2.4\%$).

Sample	Rise (R) and decay (D) times τ [μ s]													
	² H _{9/2} → ⁴ I _{15/2}		² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2}		⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}		⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}		⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}		⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}		⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	
	τ_R	τ_D	τ_R	τ_D	τ_R	τ_D	τ_R	τ_D	τ_R	τ_D	τ_R	τ_D	τ_R	τ_D
SrF ₂ :2.1%Er ³⁺	14.4	40.0	10.6	33.9	10.3	32.4	25.3	171.7	5.7	53.7	33.1	482.0	3.2	335.2
SrF ₂ :4.7%Er ³⁺	13.6	37.7	11.2	36.7	11.0	34.3	25.7	155.0	7.5	50.4	32.5	258.4	3.3	151.5
SrF ₂ :7.2%Er ³⁺	13.2	31.1	11.4	35.0	11.2	32.1	24.7	133.7	8.2	40.9	29.5	192.3	3.4	102.3
SrF ₂ :11.7%Er ³⁺	12.2	20.0	10.4	25.9	10.7	15.4	21.9	105.7	8.6	31.2	26.6	145.1	3.5	71.5
SrF ₂ :21.5%Er ³⁺	8.8	14.7	7.9	18.3	7.9	18.3	14.1	45.1	5.6	9.1	17.3	41.1	3.4	29.9
SrF ₂ :29.0%Er ³⁺	6.4	10.2	6.1	10.3	6.2	8.6	9.5	22.2	7.1	8.1	7.9	17.9	3.2	13.0

Table S3. Average lifetimes of SrF₂:Er³⁺ samples under 1532 nm excitation (the ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} transition was measured under the 1450 nm radiation) (experimental results – Figs. S7 and S8).

Sample	Average lifetimes [μ s]						
	⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	² H _{9/2} → ⁴ I _{15/2}

SrF ₂ :2.1%Er ³⁺	139.1	162.2	161.4	438.7	242.3	795.2	648.6
SrF ₂ :4.7%Er ³⁺	88.1	120.3	119.1	295.3	164.5	467.8	309.8
SrF ₂ :7.2%Er ³⁺	80.8	98.8	98.7	230.7	123.6	315.1	196.4
SrF ₂ :11.7%Er ³⁺	68.8	72.8	75.2	174.1	91.5	217.8	127.9
SrF ₂ :21.5%Er ³⁺	32.9	34.9	34.7	78.4	65.3	84.3	53.8
SrF ₂ :29.0%Er ³⁺	18.6	20.9	22.2	40.3	25.0	34.9	28.1

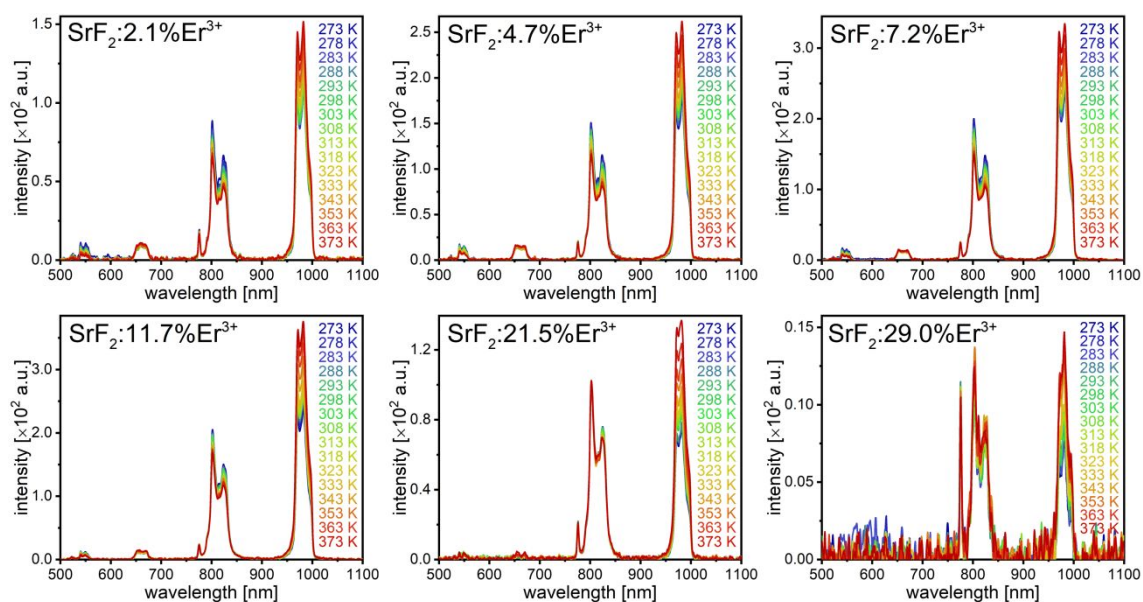


Figure S9. Temperature-dependent UC emission spectra for $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ samples under 1532 nm excitation.

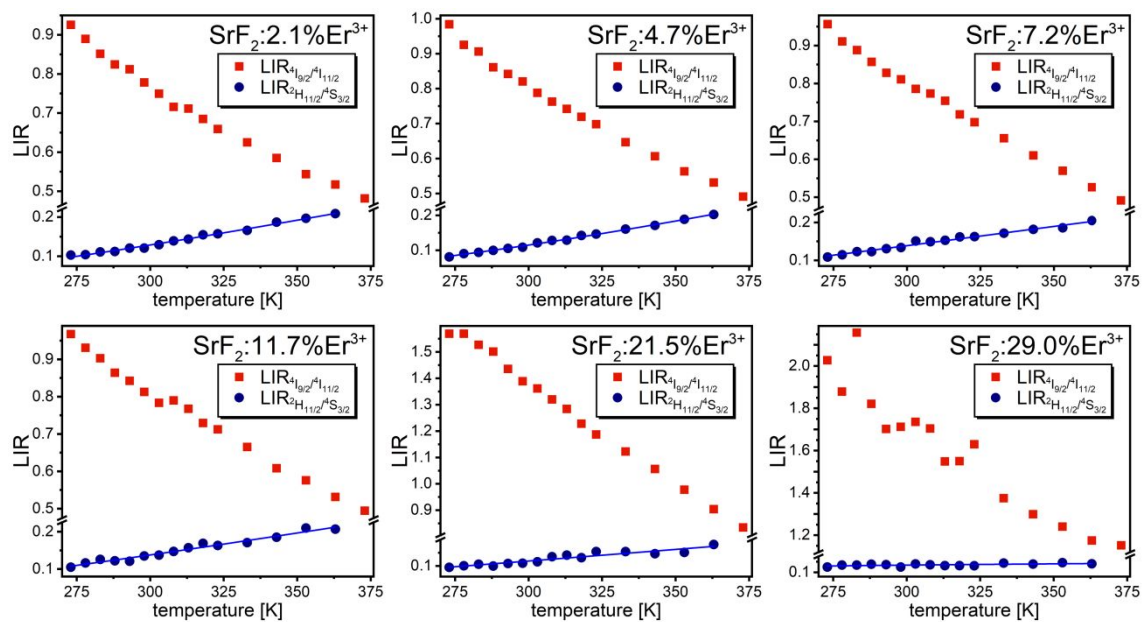


Figure S10. Luminescence intensity ratios of the $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ (blue) and $^4\text{I}_{9/2}/^4\text{I}_{11/2}$ (red) levels at different temperatures for $\text{SrF}_2:\% \text{Er}^{3+}$ samples under 1532 nm excitation.

REFERENCES

1. L. Lutterotti, Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction, *Nucl. Instruments Met. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms*, 268, 3–4, 334–340, 2010, DOI: 10.1016/j.nimb.2009.09.053

P2

PAPER • OPEN ACCESS

NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of SrF₂:Ho³⁺ nanoparticles under 1156 nm excitation

To cite this article: Sylwia Ryszczynska and Tomasz Grzyb 2022 *Methods Appl. Fluoresc.* **10** 024001

View the [article online](#) for updates and enhancements.

You may also like

- [Efficient Near-Infrared Quantum Cutting in Y₂O₃ Codoped with Ho³⁺, Yb³⁺ Phosphor Synthesized by Solution Route](#)
Prachi Tadge, Abhijeet Kadam, Sameer Sapra et al.
- [Upconversion luminescence of Ca_xHo_xF_{2+x} and Sr_{0.98}Er_{0.02}Ho_{0.02}F_{2.02+x} powders upon excitation by an infrared laser](#)
A A Lyapin, S V Kuznetsov, P A Ryabochkina et al.
- [Holmium GSAG:Cr³⁺:Tm³⁺:Ho³⁺ crystal laser \(= 2.09 μm\) operating at room temperature](#)
A N Alpat'ev, Evgeny V Zharikov, A I Zagumenny et al.

Methods and Applications in Fluorescence



PAPER

NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of SrF₂:Ho³⁺ nanoparticles under 1156 nm excitation

OPEN ACCESS

RECEIVED

24 September 2021

REVISED

28 November 2021

ACCEPTED FOR PUBLICATION

10 January 2022

PUBLISHED

21 January 2022

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

Sylwia Ryszczczyńska^{1,2}  and Tomasz Grzyb¹ 

¹ Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

² NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznań, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań, Poland

E-mail: tgrzyb@amu.edu.pl**Keywords:** spectroscopy, upconversion, lanthanides, nanoparticles, hydrothermal methodSupplementary material for this article is available [online](#)

Abstract

Recently, the up-converting (UC) materials, containing lanthanide ions (Ln³⁺) have attracted considerable attention because of the multitude of their potential applications. The most frequently investigated are UC systems based on the absorption of near-infrared (NIR) radiation by Yb³⁺ ions at around 975–980 nm and emission of co-dopants, usually Ho³⁺, Er³⁺ or Tm³⁺ ions. UC can be observed also upon excitation with irradiation with a wavelength different than around 980 nm. The most often studied systems capable of UC without the use of Yb³⁺ ion are those based on the properties of Er³⁺ ions, which show luminescence resulting from the excitation at 808 or 1532 nm. However, also other Ln³⁺ ions are worth attention. Herein, we focus on the investigation of the UC phenomenon in the materials doped with Ho³⁺ ions, which reveal unique optical properties upon the NIR irradiation. The SrF₂ NPs doped with Ho³⁺ ions in concentrations from 4.9% to 22.5%, were synthesized by using the hydrothermal method. The structural and optical characteristics of the obtained SrF₂:Ho³⁺ NPs are presented. The prepared samples had crystalline structure, were built of NPs of round shapes and their sizes ranged from 16.4 to 82.3 nm. The NPs formed stable colloids in water. Under 1156 nm excitation, SrF₂:Ho³⁺ NPs showed intense UC emission, wherein the brightest luminescence was recorded for the SrF₂:10.0%Ho³⁺ compound. The analysis of the measured lifetime profiles and dependencies of the integral luminescence intensities on the laser energy allowed proposing the mechanism, responsible for the observed UC emission. It is worth mentioning that the described SrF₂:Ho³⁺ samples are one of the first materials for which the UC luminescence induced by 1156 nm excitation was obtained.

1. Introduction

The up-conversion (UC) phenomenon, which is a process of conversion of the low-energy photons, to the high-energy ones, usually from the near-infrared (NIR) to the ultraviolet (UV) or visible (vis) range [1], has been intensively investigated in the last years, mainly because of its many applications. Materials, which contain lanthanide (Ln³⁺) ions have attracted considerable attention because of their ability to exhibit the UC phenomenon. Their unique properties, following from the 4f electronic structure imply the presence of many well-defined energy levels and usually, a large energy difference between the

excitation and emission maximum and their emission spectra are characterized by multiple narrow bands with maxima covering a wide spectral range [2]. Therefore, the UC systems based on the properties of Ln³⁺ ions have been or are planned to be used in solar cells [3], lasers [4], displays [5], temperature or pressure sensors [6, 7], fingerprint detectors [8] and security markers [9]. Moreover, the increasing interest in nanotechnology has opened new applications of the up-converting nanoparticles (NPs) based on the Ln³⁺ ions, particularly in medicine for phototherapy [10], theranostics and cancer treatment [11], bioimaging [12], drug delivery [10, 12] and biomarkers [13].

Nowadays, one of the most widely studied are UC materials containing Er^{3+} ions because of the bright [14], multicolor luminescence [15] of these ions excited by different wavelengths [16] with relatively high values of quantum yields (QY) [17]. The systems that contain Er^{3+} ions are often additionally doped with Yb^{3+} ions to improve the UC emission efficiency [18, 19]. Then the Er^{3+} ions, which act as activators, receive energy from the Yb^{3+} ions, playing a role of sensitizers absorbing energy in the 900–1000 nm range via the ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+} transition [7]. Furthermore, there are also compounds, in which Er^{3+} ions can transfer energy to the other Ln^{3+} ions: Eu^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} or Tm^{3+} ones [20–22], which allows obtaining e.g. tunable luminescence color.

The materials containing Ho^{3+} ions have been shown to reveal interesting properties that have not been fully investigated as yet. Most reports concerning these materials have been focused on their magnetic properties related to the high magnetic permeability of holmium [23]. The systems containing Ho^{3+} ions are also able to show UC phenomenon, which may be caused by the irradiation at four different wavelengths from the NIR range: around 755, 900, 1150 and 1950 nm, corresponding to the energy transitions from the ${}^5\text{I}_4$, ${}^5\text{I}_5$, ${}^5\text{I}_6$ and ${}^5\text{I}_7$ excited states, to the ${}^5\text{I}_8$ ground state, respectively [24]. The described optical properties of Ho^{3+} -doped compounds are commonly used in the production of NIR lasers [4, 25, 26], but they have a great potential for medical applications because of their ability to absorb or emit energy in the range of the 1st or 2nd biological windows [27].

The majority of reports on the UC luminescence of Ho^{3+} -doped materials have been focused on the materials co-doped with Yb^{3+} ions, capable of emission upon irradiation at around 980 nm [28–30]. Moreover, the UC emission of Ho^{3+} and Yb^{3+} co-doped systems upon excitation with ~ 1150 nm has been the subject of a few reports [31, 32]. However, a few authors have been concerned with the UC luminescence of the compounds containing Ho^{3+} ions only, obtained by irradiation with a NIR wavelength around 755 [33–36], 900 [33, 37–39], 980 [35, 40, 41], 1150 [4, 39, 42] and 1950 [25, 26, 43–45] nm or by dual-wavelength excitation (1150 and 980 nm) [46, 47] as well as by sunlight [3].

In this paper we present the properties of new up-converting nanomaterials, i.e. strontium fluorides doped with Ho^{3+} ions only. SrF_2 was chosen a host compound because of its low phonon energy (286 cm^{-1}) [48], which reduces the non-radiative luminescence quenching processes, and transparency in a wide wavelengths range, good thermal stability, and high conductivity [49]. The Ho^{3+} ions were chosen as the Ln^{3+} dopants responsible for the optical properties, endowing the prepared materials with unique spectroscopic properties, which permitted investigating their UC luminescence. $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ samples were synthesized by a simple, safe, and environment-friendly

hydrothermal method [16] and were composed of small size NPs. The 1156 nm radiation resulted in the intense red UC luminescence of the obtained NPs. The mechanism causing the luminescence was proposed based on the analysis of the lifetime profiles and dependencies of the energy transitions intensities on the laser energy.

2. Experimental

2.1. Materials

Holmium oxide (Ho_2O_3) (99.99%, Stanford Materials, United States) was dissolved in hydrochloric acid (HCl) (ultra-pure, POCh S.A., Poland) to obtain a 1 M solution of holmium chloride (HoCl_3), which was used as a source of Ho^{3+} ions. Strontium chloride hexahydrate ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99\%$, Acros Organics, Poland) and ammonium fluoride (NH_4F) ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich, Poland) were used as the sources of the Sr^{2+} and F^- ions, respectively. Trisodium citrate dihydrate ($\text{NaCit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 97\%$, Sigma Aldrich, Poland) was added to the reaction mixture as the capping agent. All the substrates were used as received, without further purification. The reaction was carried out in deionized water. A mixture of ethanol (99.8% POCh S.A., Poland) and deionized water (1:1), was used to purify the obtained products.

2.2. Synthesis procedure

To obtain $\text{SrF}_2:\text{xHo}^{3+}$ ($x = 5, 7.5, 10, 15, 20$ or 25%) NPs, 5 ml SrCl_2 and HoCl_3 solutions containing in total 3.5 mmol Sr^{2+} and Ho^{3+} ions (SrCl_2 : 3.325, 3.238, 3.150, 2.975, 2.800, and 2.625 mmol, and HoCl_3 : 0.175, 0.262, 0.350, 0.525, 0.700, and 0.875 mmol) were prepared. Next, 20 ml of the 1 M NaCit solution was added to each mixture containing Sr^{2+} and Ho^{3+} ions and mixed for 1 h, and then, 5 ml of the 2 M NH_4F solution (1.5 excess in comparison to the stoichiometric amount) was added dropwise to each mixture and mixed for the following 15 min. The pH of the final mixtures ranged from 6.84 to 6.13 (the pH value decreased with increasing concentration of Ho^{3+} ions). The as-prepared mixtures were transferred into a 50 ml Teflon vessel and hydrothermally treated at 200°C for 12 h (Berghof DAB-2). The post-reaction mixtures were centrifuged (10 min, 9000 rpm), and the precipitates were purified three times (ethanol, mixture of ethanol and deionized water, and deionized water) by dissolution and centrifugation (5 min, 9000 rpm). The obtained products were dissolved in deionized water or dried in a desiccator for 12 h.

2.3. Characterization

The compositions of the synthesized $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ samples were established by energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDXS) on the high-resolution environment scanning electron microscope (SEM) Quanta

Table 1. SrF₂:Ho³⁺ sample composition based on EDXS measurements and comparison of nanoparticle sizes calculated using different methods.

Dopant Ho ³⁺ ion concentration [%]		NPs diameters [nm]		
Nominal	Determined	Evaluated based on the Scherrer equation	Calculated from TEM images	Measured by DLS method (hydrodynamic)
5.0	4.9 ± 0.2	61.2	82.3 ± 23.2	127.8 ± 44.2
7.5	7.1 ± 0.1	48.1		98.0 ± 30.3
10.0	10.0 ± 0.1	45.9	49.9 ± 11.4	88.8 ± 28.9
15.0	14.1 ± 0.1	30.4		73.9 ± 25.1
20.0	18.7 ± 0.1	21.5	18.6 ± 4.0	46.3 ± 12.3
25.0	22.5 ± 0.3	18.4		41.4 ± 11.7

250 FEG, FEI (resolution: 124.2 eV, amplification time: 3.84 μs). The synthesized samples were identified using Fourier transform infrared spectra (FT-IR) spectrophotometer JASCO 4200. The crystalline structures of the obtained products were analyzed with help of x-ray powder diffraction (XRD) measurements on a Bruker AXS D8 Advance Diffractometer equipped with a Johansson monochromator ($\lambda_{\text{Cu}} K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$) and a LynxEye strip detector (step: 0.05° 2θ, step time: 1 s, angular range: 20–100° 2θ). The reference data were taken from the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Hydrodynamic sizes of the prepared nanoparticles were determined by the Dynamic Light Scattering (DLS) method and zeta potential measurements using a Malvern Zetasizer Nano ZS instrument. The images of the samples, used for determination of the average sizes and size distributions, were recorded on the high-resolution transmission electron microscope Hitachi HT7700 with an accelerating voltage of 120 kV.

The spectroscopic properties of SrF₂:Ho³⁺ NPs was characterized with the use of a QuantaMasterTM 40 spectrophotometer equipped with an Opolette 355LD UVDM tunable laser (with a repetition rate of 20 Hz) and a PIXIS:256E digital CCD camera with an SP-2156 imaging spectrograph (Princeton Instruments) (emission spectra) or Hamamatsu R928 photomultiplier (excitation spectrum) used as the detectors. The dependencies of the energy transitions intensities on the laser energy were measured using neutral filters which modified the laser energy. The luminescence rise and decay lifetimes were recorded with a Mixed Domain Oscilloscope – 200 MHz - Tektronix MDO3022. The luminescence characteristics were measured at room temperature for solid SrF₂:Ho³⁺ samples (powders).

3. Results and discussion

3.1. Structural and morphological properties

The concentrations of the Ho³⁺ ions in the prepared SrF₂:Ho³⁺ samples were similar to the intended ones (table 1). However, slight differences in the composition were observed for highly doped products (Ho³⁺

ions concentration: ≥15%), which were characterized by a lower concentration of dopant ions than assumed. These differences are probably related to the nature of the synthesis, during which the complexes of Sr²⁺ and Ho³⁺ cations and citrate C₃H₅(COO)₃³⁻ anions, present in the reaction mixture, are formed. The Sr²⁺-Cit³⁻ complexes ($K = 6.6 \cdot 10^{-3}$ [50]) are less stable than the Ho³⁺-Cit³⁻ ones ($K = 5.9 \cdot 10^{-7}$ [51]), therefore in the reaction medium the concentrations of free Sr²⁺ and Ho³⁺ ions is not necessary the same as the overall ones, including also chelated ions. As a result, the obtained samples are characterized by a smaller admixture of Ho³⁺ ions than intended [52].

For the subsequent SrF₂:Ho³⁺ samples, the average hydrodynamic diameters decreased (table 1), and ranged from 127.8 nm for the SrF₂:4.9%Ho³⁺ sample to 41.1 nm for the SrF₂:22.5%Ho³⁺ sample. The observed effect of decreasing the hydrodynamic sizes of the obtained particles was caused by the decrease in unit cell parameters, connected with the increasing substitution of the larger Sr²⁺ ions ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.18 \text{ \AA}$) by the smaller Ho³⁺ ions ($r_{\text{Ho}^{3+}} = 0.90 \text{ \AA}$) in the particle structures of the subsequent SrF₂:Ho³⁺ samples [53]. Also another effect could be responsible for decreasing size of NPs with growing amount of Ho³⁺ ions. As mentioned before, higher stability of Ho³⁺-Cit³⁻ complexes than Sr²⁺-Cit³⁻ ones affected the precipitation reaction kinetics, as there is lower total concentration of not-complexed Sr²⁺ and Ho³⁺ ions, with growing total amount of Ho³⁺ (including free and complexed ions) in the reaction medium. The number of nucleation seeds is therefore higher, resulting in smaller NPs' sizes.

The prepared SrF₂:Ho³⁺ samples exhibited negative surface charge, which suggests the presence of residual citrate anions on their surfaces (see EDXS results in figure S1 (available online at stacks.iop.org/MAF/10/024001/mmedia)). The presence of Cit³⁻ groups on NPs surface was confirmed by the results of the FT-IT measurements (figure S3). The determined zeta potentials took values from –22.9 mV for the sample doped with the lowest content of Ho³⁺ ions to –13.8 mV for the highest doped in the Ho³⁺ ions sample. These results indicate good stability of the low-

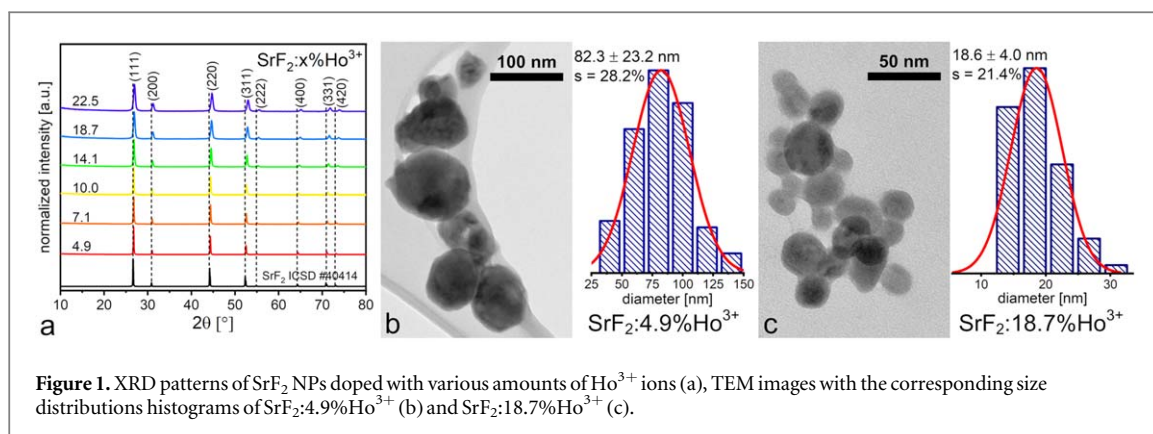


Figure 1. XRD patterns of SrF₂ NPs doped with various amounts of Ho³⁺ ions (a), TEM images with the corresponding size distributions histograms of SrF₂:4.9%Ho³⁺ (b) and SrF₂:18.7%Ho³⁺ (c).

doped SrF₂:Ho³⁺ samples in water, but a growing tendency of highly-doped SrF₂:Ho³⁺ NPs to agglomerate, which is a consequence of their smaller sizes and increased specific surface area [6].

The obtained SrF₂:Ho³⁺ samples showed the crystalline single-phase structures, with the Fm $\bar{3}$ m space group (figure 1(a)). In the recorded XRD patterns, a shift of the diffraction peaks towards higher 2 θ angles in comparison to the reference pattern (SrF₂ ICSD #40414) was observed, especially noticeable for the higher-doped samples. As mentioned before, the effect was due to a decrease in the unit cell parameters, resulted from substitution of the larger Sr²⁺ by the smaller Ho³⁺ ions in the crystals structure. (Table S1). The size of the obtained crystallites were determined from the Scherrer's equation [54] and ranged from 61.2 nm (SrF₂:4.9%Ho³⁺) to 18.4 nm (SrF₂:22.5%Ho³⁺) (table 1).

The obtained SrF₂:Ho³⁺ NPs were characterized by spherical shapes and various sizes, as shown in the TEM images (figures 1(b) and (c)). In the subsequent samples with increasing content of Ho³⁺ ions, a significant decrease in the average nanoparticle sizes was observed, and their diameters varied from 82.3 nm (the sample doped with the lowest number of Ho³⁺ ions) to 16.4 nm (the sample highly doped with Ho³⁺ ions) (table 1). The observed tendency is consistent with the results of the DLS and XRD measurements.

3.2. Spectroscopic properties

The obtained SrF₂:Ho³⁺ NPs were subjected to spectroscopic studies, revealing interesting properties. In the excitation spectrum (figure 2(a)), the NIR band in the range from 1140 to 1210 nm ($\lambda_{\max.} = 1156, 1184$ nm), related to the ⁵I₈ → ⁵I₆ Ho³⁺ ions energy transition, was observed [24]. On the basis of the recorded excitation spectrum, the luminescence of the obtained SrF₂:Ho³⁺ NPs was measured under 1156 nm irradiation.

The 1156 nm excitation resulted in UC emission at 554, 653, 755, and 900 nm (figure 2(a)) and the bands were assigned to the ⁵S₂, ⁵F₄ → ⁵I₈; ⁵F₅ → ⁵I₈; ⁵S₂, ⁵F₄ → ⁵I₇ and ⁵I₅ → ⁵I₈ Ho³⁺ ions transitions, respectively [24]. The bands at 653 and 900 nm were

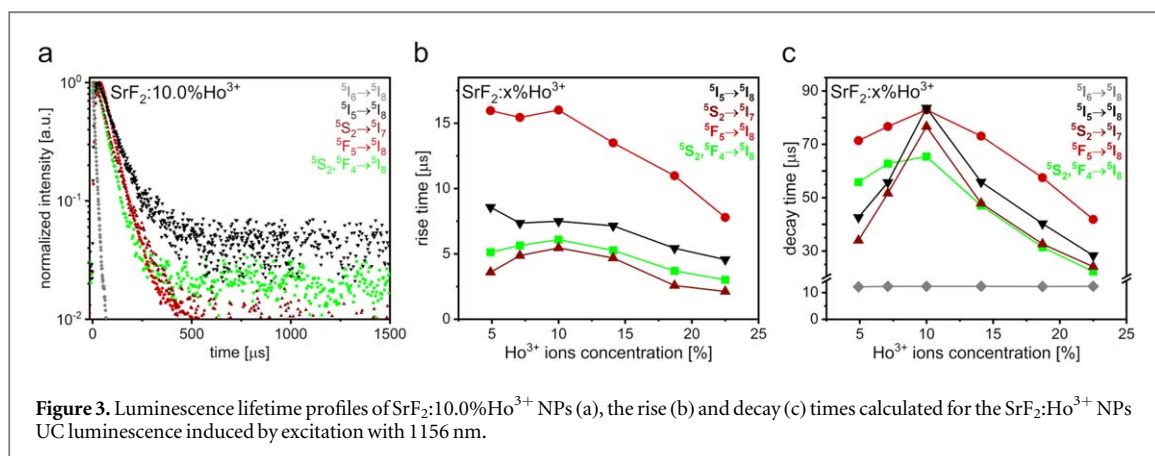
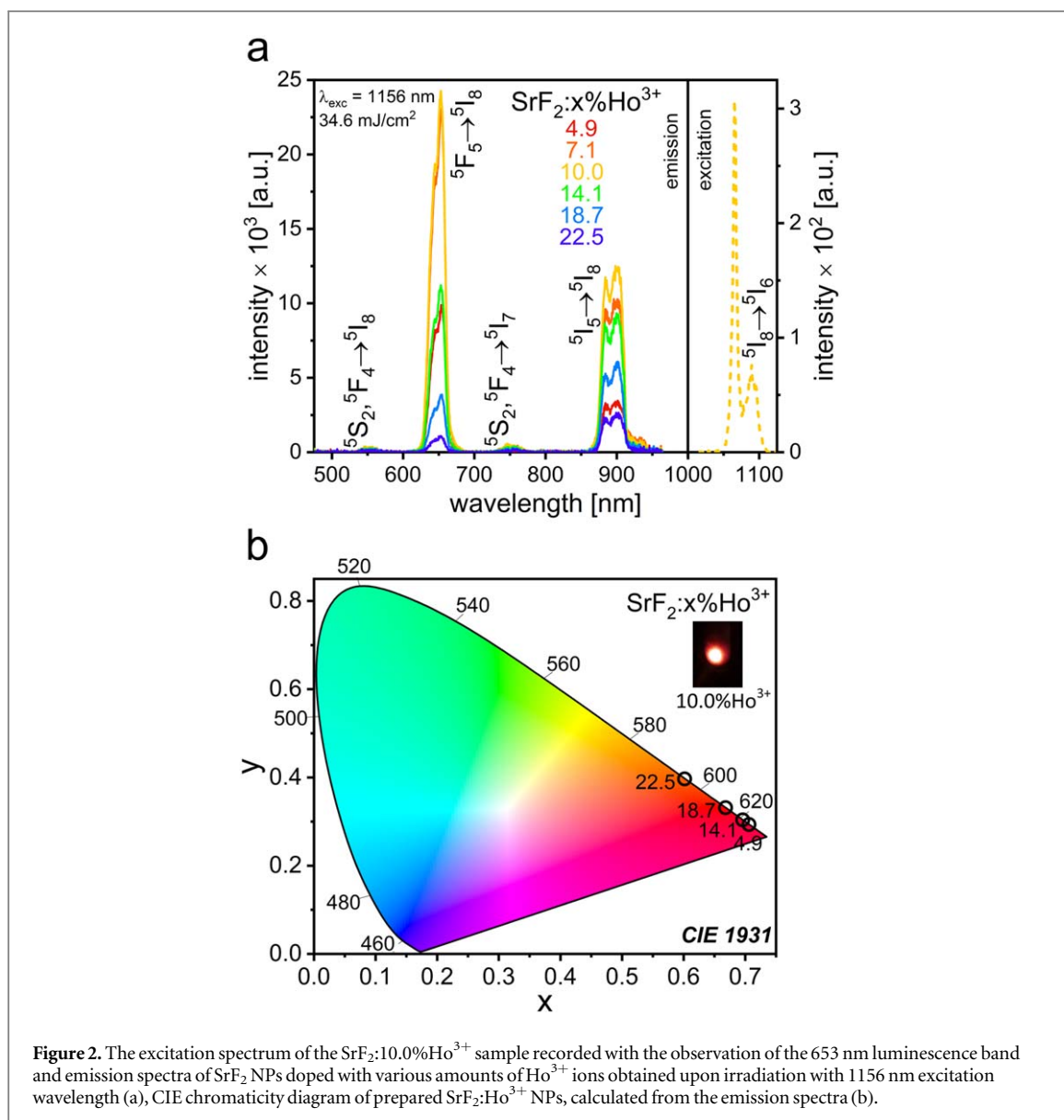
characterized by intensities significantly greater than those of the 554 and 755 nm bands. The SrF₂ NPs doped with 10.0% Ho³⁺ ions were characterized by the most intense UC luminescence. Interestingly, it was observed that with increasing content of Ho³⁺ ions in the samples, the ratio of the intensities of the red emission at 653 nm and the NIR one at 900 nm decreased from 1.84 to 0.28 (figure S4). It is worth mentioning that the UC luminescence of the obtained SrF₂:Ho³⁺ NPs appearing in the range of the optical windows can be used in medical applications.

The CIE chromaticity diagram related to the emission color of the SrF₂:Ho³⁺ NPs was prepared on the basis of the corresponding UC emission spectra (figure 2(b)). The luminescence color of the obtained samples was slightly tuned due to the different concentrations of Ho³⁺ ions present in the samples and changed from red for NPs doped with low concentrations of Ho³⁺ ions to reddish-orange for NPs highly doped with Ho³⁺ ions.

The UC luminescence of Ho³⁺ ions may be a result of numerous energy transitions both from the excited states to the ground state as well as from the higher-energy excited states to the lower-energy ones, e.g. NIR emission with a wavelength of about 750 nm may result from the ⁵I₄ → ⁵I₈, ⁵S₂, ⁵F₄ → ⁵I₇ and ⁵F₃ → ⁵I₆ energy transitions [33]. Therefore, to fully understand the processes occurring in the obtained SrF₂ NPs containing Ho³⁺ ions, the luminescence lifetime profiles were investigated. The results of these measurements for the SrF₂:10.0%Ho³⁺ sample, as an example, are shown in figure 3(a) (the remaining results are presented in figure S5 in ESI). Moreover, to consider the nature of the observed UC emission, the rise and decay times were estimated with the use of the fitting by the Kohlrausch function (figures 3(b) and (c), Table S3):

$$I(t) = A_R \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_R} \right)^{\beta_R} \right] + A_D \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{\beta_D} \right] \quad (1)$$

where A is the oscillator coordinate, β is the degree of non-exponentiality, and τ is the characteristic rise (R) or decay (D) time [55].



The prepared SrF₂:Ho³⁺ NPs were characterized by similar rise time values of the UC emission recorded at 554, 755 as well as 900 nm (6.09, 5.46 and 7.50 μs, respectively, for the SrF₂:10.0%Ho³⁺ sample), which suggest, that these bands resulted from the radiative transitions from the excited energy levels

similarly populated. The determined values of the rise times at 554 and 755 nm are in a very close range because they are related to the transition from the same ⁵S₂, ⁵F₄ excited state. Therefore, it is concluded, that the 554 nm luminescence resulted from the radiative relaxation of the ⁵S₂, ⁵F₄ excited energy levels to the

5I_8 ground energy level, whereas the 755 nm emission was assigned to the radiative transition from the $^5S_2, ^5F_4$ states, but to the first excited 5I_7 state. The above-described nature of the emission bands observed at the mentioned wavelengths is also supported by their low intensities, probably related to the low efficiency of the excitation process of the $^5S_2, ^5F_4$ energy levels. The UC emission at 900 nm is attributed to the $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ electronic transition. Analysis of the measured luminescence decays suggests that the excitation process, preceding the observed UC luminescence at 554, 755 and 900 nm, is associated with rapid processes, such as ground and excited state absorption (ESA and GSA).

The rise time values calculated for the $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ transition responsible for the emission at 653 nm are relatively long (16.01 μ s for SrF₂:10.0%Ho³⁺ sample), therefore the population of the 5F_5 emitting level might be related to processes characterized by slower kinetics such as cross relaxations (CR) or energy transfers (ET) [31, 42]. Furthermore, for all of the SrF₂:Ho³⁺ NPs, the values of rise times decreased with growing concentration of Ho³⁺ ions in the prepared samples, while the values of decay times initially increased, achieved a maximum for the sample characterized by the most intense luminescence, then rapidly decreased. This dependence is usually found for the materials doped with Ho³⁺ ions [28] and probably results from the increased contribution of the non-radiative processes related to the concentration quenching [56].

To determine the UC mechanism, the estimation of the number of photons involved in the population of the excited states in UC process is also relevant. The values of the involved photons n can be estimated on the basis of the dependence of the UC emission intensity I_{UC} on the excitation power density P , or in the case of excitation with a pulsed laser, from its energy E [57]:

$$I_{UC} \propto P^n \propto E^n \quad (2)$$

further described as n coefficients or slopes (obtained from a linear fit to the plot presented on a double logarithmic scale). Therefore, the dependencies of the integral UC emission intensities on the 1156 nm laser energy were measured and analyzed. The results obtained for the SrF₂:10.0%Ho³⁺ sample are presented in figure 4(a) (the remaining results are shown in figure S6 and table S4 in ESI). The dependencies of the number of photons involved in the UC mechanism in the prepared SrF₂ NPs doped with various amounts of Ho³⁺ are compared in figure 4(b).

The estimated n coefficients of the recorded 653 nm bands of all SrF₂:Ho³⁺ NPs were higher than 2, which implied that 3 photons were needed to excite the 5F_5 energy level. The actual slope values are usually lower than theoretical because of competitive to UC processes, such as cross-relaxation or multiphonon quenching. Meanwhile, the slopes of the dependences shown in figure 4 and referring to the 755 nm bands in

the emission spectra (figure 2) of the samples doped with Ho³⁺ ions in 7.1, 10.0, and 14.1% are lower than 2, which suggests that 2 photons were required to excite the 5S_2 energy level (the intensity of this band for the remaining samples was too low to estimate the n coefficients, as were the intensities of the 554 nm bands of all obtained samples). The low doped in Ho³⁺ ions SrF₂ samples were characterized by the slopes of the analogous dependences for 900 nm bands lower than 2, while the slopes of the dependences for the bands for the highly doped SrF₂:Ho³⁺ samples were higher than 2. Thus, the number of photons, which were needed to excite the 5I_5 state increased from 2 to 3 with increasing content of Ho³⁺ ions, which suggests possible alternations to the mechanism of excitation of the 5I_5 state resulting from the processes of energy transfers (ET) induced by the Ho³⁺-Ho³⁺ interactions [43].

The spectroscopic analysis of the prepared SrF₂:Ho³⁺ NPs, allowed drawing conclusions about the mechanism responsible for the observed UC emission (see figure 5). When the samples are irradiated with the 1156 nm pulsed laser, absorption of the first NIR photon occurs due to the GSA process, which results in the excitation of Ho³⁺ ions from their 5I_8 ground state to the 5I_6 excited state. After absorption of the first photon, two competitive energy processes can take place.

In the first one, the second NIR photon can be absorbed by the Ho³⁺ ions in their 5I_6 state, populating the higher-energy 5S_2 and 5F_4 states in the ESA process. Next, the absorbed energy can be released from the 5S_2 and 5F_4 energy levels to the 5I_8 and 5I_7 energy levels, generating luminescence at 554 and 755 nm, respectively.

In the second process, the Ho³⁺ ions, initially excited to the 5I_6 state, undergo relaxation in the non-radiative process which results in populating the 5I_7 excited state. Then, the absorption of the second NIR photon also by ESA process can occur leading to the excitation of the Ho³⁺ ions to their 5I_4 excited state. The 5I_4 state can undergo non-radiative relaxation process populating the 5I_5 state, followed with another, but this time radiative relaxation process, resulting in emission at 900 nm.

The described mechanism responsible for the UC emission at 554, 755 and 900 nm is confirmed by the measured short rise times and the calculated numbers of photons involved in the UC mechanism, close to 2 [46, 47].

Moreover, the Ho³⁺ ions in their 5I_7 excited state can act as an energy reservoir, from which the energy can be transferred to the other Ho³⁺ ions in the 5I_5 excited state. This energy exchange results in the excitation of Ho³⁺ ions to their 5F_5 energy state, from which depopulation to the ground state connected with red emission at 653 nm is possible. The described mechanism responsible for the red luminescence is supported by the long luminescence rise times with a

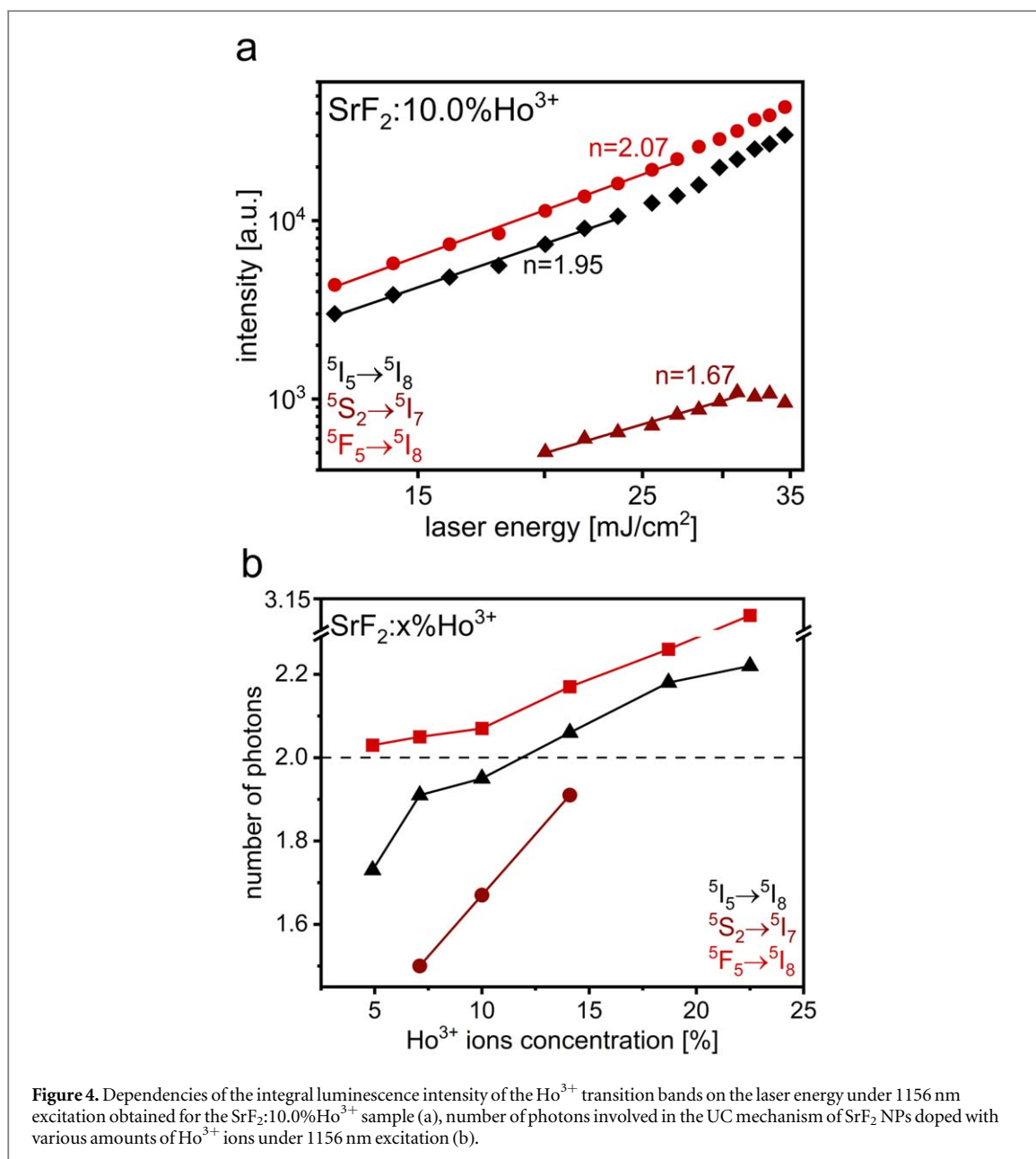


Figure 4. Dependencies of the integral luminescence intensity of the Ho^{3+} transition bands on the laser energy under 1156 nm excitation obtained for the $\text{SrF}_2:10.0\%\text{Ho}^{3+}$ sample (a), number of photons involved in the UC mechanism of SrF_2 NPs doped with various amounts of Ho^{3+} ions under 1156 nm excitation (b).

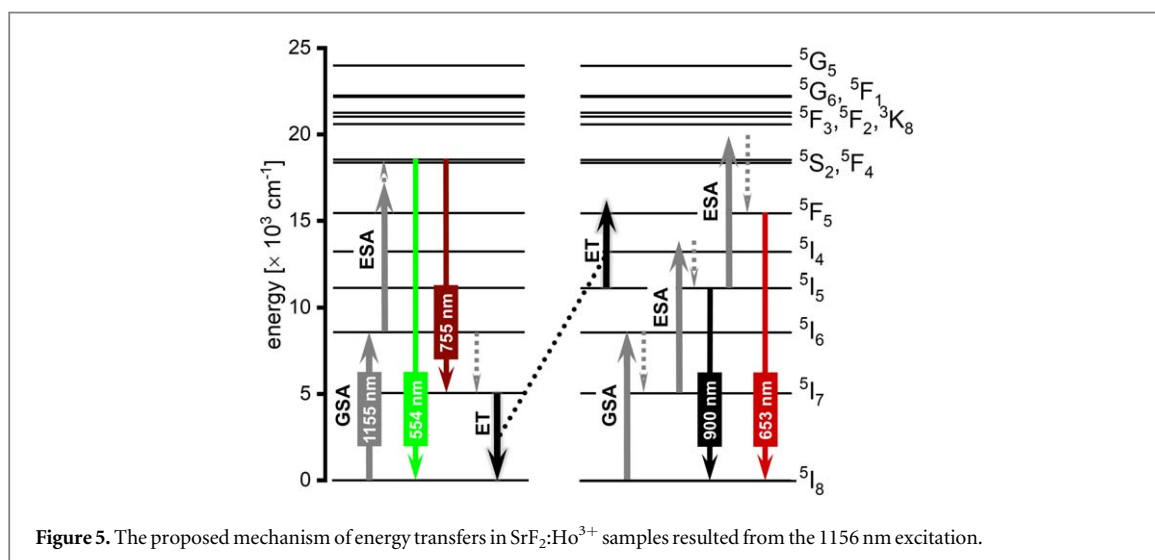


Figure 5. The proposed mechanism of energy transfers in $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ samples resulted from the 1156 nm excitation.

rapid decrease in their values with growing Ho^{3+} concentration. Furthermore, the Ho^{3+} ions in the $^5\text{I}_5$ state can be excited by the third NIR photon in the ESA process yielding the Ho^{3+} ions in the $^5\text{S}_2$ and $^5\text{F}_4$ states, from which a relaxation to state $^5\text{F}_5$ occur, contributing to the observed at 653 nm luminescence.

The presented mechanism corresponds to the nature of the UC phenomena occurring in low-doped $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ samples. However, with the increase in the concentration of Ho^{3+} admixture in subsequent samples, the n coefficient increased, which was connected with the increase in the number of photons involved in the observed UC luminescence. The similar trend of the dependence of the n coefficient on the concentration of doping Ln^{3+} ions in UC materials is explained by the fact that as the concentration of Ln^{3+} ions increases, the distance between them decreases, and this enhances the efficiency of energy transfer, which has a contribution to increasing the overall conversion efficiency [16, 58, 59]. On the other hand, the increase in the content of the Ho^{3+} ions in the prepared samples caused the decrease in the luminescence rise and decay time, which is connected with the concentration quenching effect, reducing the UC efficiency [56]. The observed increase of n coefficient may be also a consequence of higher quenching/cross-relaxation rates resulting in the need for more rapid absorption/energy transfer of another photon [60].

4. Conclusions

Nanoparticles of strontium fluoride doped with 4.9–22.5% of the Ho^{3+} ions were successfully prepared using the hydrothermal method. The obtained materials were characterized by a crystalline structure and contained the nanoparticles of round shapes and sizes ranging from 16.4 to 82.3 nm.

The UC luminescence caused by the 1156 nm irradiation of $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ NPs was observed, wherein the most intense were red and NIR bands, recorded at 653 and 900 nm, respectively. Interestingly, a decreasing dependence of the ratio of the intensities of the 653 and 900 nm bands was noticed with increasing content of the Ho^{3+} ion admixture in the prepared SrF_2 NPs samples. The up-conversion mechanism consisted of GSA and ESA processes (bands at 554 and 755 nm), assisted by non-radiative relaxation processes (bands at 653 and 900 nm), as evidenced by the calculated values of the rise times and slopes.

The most promising properties revealed the $\text{SrF}_2:10.0\%\text{Ho}^{3+}$ sample, which was characterized by the most intense UC emission and red color luminescence. The size of the NP-s forming this material was about 50 nm. The mentioned sample was also characterized by good stability and low agglomeration in water colloids. The presented results are promising for opening a new path to the different applications of the prepared compounds, especially in medicine.

Acknowledgments

Funding for this research was provided by the National Science Centre, Poland, under grant no. 2016/22/E/ST5/00016 and project No. POWR.03.02.00–00–I032/16 under the European Social Fund—Operational Programme Knowledge Education Development, Axis III Higher Education for Economy and Development, Action 3.2 PhD Programme.

The authors have declared that no conflicting interests exist.

Data availability statement

The data that support the findings of this study are available upon reasonable request from the authors.

ORCID iDs

Sylwia Ryszczyńska  <https://orcid.org/0000-0001-7205-9288>

Tomasz Grzyb  <https://orcid.org/0000-0002-2947-6366>

References

- [1] Auzel F 2004 Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids *Chem. Rev.* **104** 139–73
- [2] Bünzli J-C G and Piguet C 2005 Taking advantage of luminescent lanthanide ions *Chem. Soc. Rev.* **34** 1048
- [3] Jia H *et al* 2018 Upconversion luminescence from Ln^{3+} (Ho^{3+} , Pr^{3+}) ion-doped BaCl_2 particles via nir light of sun excitation *J. Phys. Chem. C* **122** 9606–10
- [4] Barmenkov Y O, Kir'yanov A V and Andrés M V 2020 Spectroscopic properties of holmium-aluminum-germanium co-doped silica fiber *Fiber Integr. Opt.* **39** 185–202
- [5] Zhou B, Yan L, Huang J, Liu X, Tao L and Zhang Q 2020 NIR II-responsive photon upconversion through energy migration in an ytterbium sublattice *Nat. Photonics* **14** 760–6
- [6] Solanki P S, Balabhadra S, Reid M F, Golovko V B and Wells J P R 2021 Upconversion thermometry using $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-Doped KY_3F_{10} nanoparticles *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 5696–706
- [7] Runowski M, Marciniak J, Grzyb T, Przybylska D, Shyichuk A, Barszcz B, Katrusiak A and Lis S 2017 Lifetime nanomanometry-high-pressure luminescence of up-converting lanthanide nanocrystals $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ *Nanoscale* **9** 16030–7
- [8] Bartkowiak A, Siejca A, Borkowski K, Lis S and Grzyb T 2019 Up-converting LuF_3 and NaLuF_4 fluorides doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ or $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ions for latent fingerprints detection *J. Alloys Compd.* **784** 641–52
- [9] Liu J, Rijckaert H, Zeng M, Haustraete K, Laforce B, Vincze L, Van Driessche I, Kaczmarek A M and Van Deun R 2018 Simultaneously excited downshifting/ upconversion luminescence from lanthanide-doped core/shell fluoride nanoparticles for multimode anticounterfeiting *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707365
- [10] Xu J, Gulzar A, Liu Y, Bi H, Gai S, Liu B, Yang D, He F and Yang P 2017 Integration of IR-808 sensitized upconversion nanostructure and mos_2 nanosheet for 808 nm nir light triggered phototherapy and bioimaging *Small* **13** 1701841
- [11] Mickert M J, Farka Z, Kostiv U, Hlaváček A, Horák D, Skládal P and Gorris H H 2019 Measurement of sub-femtomolar concentrations of prostate-specific antigen

- through single-molecule counting with an upconversion-linked immunosorbent assay *Anal. Chem.* **91** 9435–41
- [12] Wang F, Zhao Q, Zhang L, Wang H, Zhang K, Qin S, Guo Q, Zhi J and Shan C-X 2021 A nanocomposite of rare earth upconversion nanoparticles and nanodiamonds for dual-mode imaging and drug delivery *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **624** 126815
- [13] Pichaandi J, Zhao G, Bouzekri A, Lu E, Ornatsky O, Baranov V, Nitz M and Winnik M A 2019 Lanthanide nanoparticles for high sensitivity multiparameter single cell analysis *Chem. Sci.* **10** 2965–74
- [14] Sun T *et al* 2019 Integrating temporal and spatial control of electronic transitions for bright multiphoton upconversion *Nat. Commun.* **10** 1811
- [15] Hu W, Li T, Liu X, Dastan D, Ji K and Zhao P 2020 1550 nm pumped upconversion chromaticity modulation in Er³⁺-doped double perovskite LiYMgWO₆ for anti-counterfeiting *J. Alloys Compd.* **818** 152933
- [16] Ryszczyńska S, Trejgis K, Marciniak Ł and Grzyb T 2021 Upconverting SrF₂:Er³⁺ Nanoparticles for Optical Temperature Sensors *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 10438
- [17] Fischer S, Johnson N J J, Pichaandi J, Goldschmidt J C and van Veggel F C J M 2015 Upconverting core-shell nanocrystals with high quantum yield under low irradiance: on the role of isotropic and thick shells *J. Appl. Phys.* **118** 193105
- [18] Wang X, Xu T, Bu Y and Yan X 2016 Giant enhancement of upconversion emission in NaYF₄:Er³⁺@NaYF₄:Yb³⁺ active-core/active-shell nanoparticles *RSC Adv.* **6** 22845–51
- [19] Homann C, Krukewitt L, Frenzel F, Grauel B, Würth C, Resch-Genger U and Haase M 2018 NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄ Core/Shell Nanocrystals with High Upconversion Luminescence Quantum Yield *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57** 8765–9
- [20] Yan L, Zhou B, Song N, Liu X, Huang J, Wang T, Tao L and Zhang Q 2018 Self-sensitization induced upconversion of Er³⁺ in core-shell nanoparticles *Nanoscale* **10** 17949–57
- [21] Ohwaki J and Wang Y 1994 1.3 μm to visible upconversion in Dy³⁺- and Er³⁺-codoped BaCl₂ phosphor *Appl. Phys. Lett.* **65** 129–31
- [22] Shang Y, Hao S, Lv W, Chen T, Tian L, Lei Z and Yang C 2018 Confining excitation energy of Er³⁺-sensitized upconversion nanoparticles through introducing various energy trapping centers *J. Mater. Chem. C* **6** 3869–75
- [23] Chen P, Zhong Z, Jia H, Zhou J, Han J, Liu X and Qiu J 2016 Magnetic field enhanced upconversion luminescence and magnetic-optical hysteresis behaviors in NaYF₄:Yb, Ho nanoparticles *RSC Adv.* **6** 7391–5
- [24] Carnall W T, Crosswhite H and Crosswhite H M 1978 *Energy Level Structure and Transition Probabilities In The Spectra of The Trivalent Lanthanides In LaF₃* (United States of America: Argonne National Laboratory)
- [25] Guhur A and Jackson S D 2010 Efficient holmium-doped fluoride fiber laser emitting 21 μm and blue upconversion fluorescence upon excitation at 2 μm *Opt. Express* **18** 20164
- [26] Mateos X *et al* 2018 Thermo-optic effects in Ho:KY(WO₄)₂ thin-disk lasers *Opt. Mater. Express* **8** 684
- [27] Smith A M, Mancini M C and Nie S 2009 Second window for in vivo imaging *Nat. Nanotechnol.* **4** 710–1
- [28] Przybylska D, Ekner-Grzyb A, Grześkowiak B F and Grzyb T 2019 Upconverting SrF₂ nanoparticles doped with Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺ ions—optimisation of synthesis method, structural, spectroscopic and cytotoxicity studies *Scientific Reports* **9** 1–12
- [29] Fanai A L and Rai S 2021 Effect of TiO₂ and Al₂O₃ on energy transfer and upconversion in Ho–Yb co-doped sol-gel silica glass *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **97** 452–7
- [30] Jiang S, Guo H, Wei X, Duan C and Yin M 2014 Enhanced upconversion in Ho³⁺-doped transparent glass ceramics containing BaYbF₅ nanocrystals *J. Lumin.* **152** 195–8
- [31] Lahoz F, Pérez-Rodríguez C, Hernández S E, Martín I R, Lavín V and Rodríguez-Mendoza U R 2011 Upconversion mechanisms in rare-earth doped glasses to improve the efficiency of silicon solar cells *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1671–7
- [32] Martín-Rodríguez R and Meijerink A 2014 Infrared to near-infrared and visible upconversion mechanisms in LiYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺ *J. Lumin.* **147** 147–54
- [33] Bullock S R, Reddy B R, Venkateswarlu P and Nash-Stevenson S K 1997 Site-selective energy upconversion in CaF₂:Ho³⁺ *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 553
- [34] Capobianco J A, Boyer J C, Vetrone F, Speghini A and Bettinelli M 2002 Optical Spectroscopy and Upconversion Studies of Ho³⁺-Doped Bulk and Nanocrystalline Y₂O₃ *Chem. Mater.* **14** 2915–21
- [35] Xu B, Bai G, Wang J, Guo Q, Tan D, Chen W, Liu X, Zhou S, Hao J and Qiu J 2014 Enhanced broadband excited upconversion luminescence in Ho-doped glasses by codoping with bismuth *Opt. Lett.* **39** 3022
- [36] Rathaiah M, Martín I R, Babu P, Linganna K, Jayasankar C K, Lavín V and Venkatramu V 2015 Photon avalanche upconversion in Ho³⁺-doped gallium nano-garnets *Opt. Mater.* **39** 16–20
- [37] Karmakar B 2005 IRRS, UV-Vis-NIR absorption and photoluminescence upconversion in Ho³⁺-doped oxyfluorophosphate glasses *J. Solid State Chem.* **178** 2663–72
- [38] Yu D C, Huang X Y, Ye S, Zhang Q Y and Wang J 2011 A sequential two-step near-infrared quantum splitting in Ho³⁺ singly doped NaYF₄ *AIP Adv.* **1** 0–6
- [39] Gomes L, Fortin V, Bernier M, Vallée R, Poulain S, Poulain M and Jackson S D 2016 The basic spectroscopic parameters of Ho³⁺-doped fluorindate glass for emission at 3.9 μm *Opt. Mater. (Amst.)* **60** 618–26
- [40] Gouveia-Neto A S, da Costa E B, Bueno L A and Ribeiro S J L 2004 Intense red upconversion emission in infrared excited holmium-doped PbGeO₃-PbF₂-CdF₂ transparent glass ceramic *J. Lumin.* **110** 79–84
- [41] Dwivedi Y and Rai S B 2011 Photon avalanche upconversion emission in Ho:Gd₂O₃ nanophosphor *Int. J. Nanosci.* **10** 925–8
- [42] Lahoz F 2008 Ho³⁺-doped nanophase glass ceramics for efficiency enhancement in silicon solar cells *Opt. Lett.* **33** 2982
- [43] Lyapin A A, Ryabochkina P A, Chabushkin A N, Ushakov S N and Fedorov P P 2015 Investigation of the mechanisms of upconversion luminescence in Ho³⁺ doped CaF₂ crystals and ceramics upon excitation of ⁵I₇ level *J. Lumin.* **167** 120–5
- [44] Savikin A P, Egorov A S, Budruev A V and Grishin I A 2016 Ho³⁺-Doped ZrF₄-BaF₂-BiF₃ Ceramic 2-μm laser beam visualizer *Inorg. Mater.* **52** 309–12
- [45] Fedorov P P *et al* 2019 Composite up-conversion luminescent films containing a nanocellulose and SrF₂:Ho particles *Cellulose* **26** 2403–23
- [46] Zhou J, Deng J, Zhu H, Chen X, Teng Y, Jia H, Xu S and Qiu J 2013 Up-conversion luminescence in LaF₃:Ho³⁺ via two-wavelength excitation for use in solar cells *J. Mater. Chem. C* **1** 8023
- [47] Chen P, Xu M, Li L and Peng B 2017 Modulated single band red upconversion luminescence from Ho³⁺ doped nanoparticles with two-wavelength excitation *J. Alloys Compd.* **727** 1083–8
- [48] Liu Z *et al* 2021 Microstructural, spectroscopic and mechanical properties of hot-pressed Er:SrF₂ transparent ceramics *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 4907–14
- [49] Richman I 1964 Longitudinal optical phonons in CaF₂, SrF₂, and BaF₂ *J. Chem. Phys.* **41** 2836–7
- [50] Schubert J 1948 The use of ion exchangers of the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution. I. theoretical *J. Phys. Colloid Chem.* **52** 340–50
- [51] Janusz W, Pikus S, Skwarek E and Olszewska E 2020 Synthesis of citrates of selected lanthanides (Er, Ho and Lu) *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **56** 225–34
- [52] Grzyb T and Przybylska D 2018 Formation mechanism, structural, and upconversion properties of alkaline rare-earth fluoride nanocrystals doped with Yb³⁺/Er³⁺ Ions *Inorg. Chem.* **57** 6410–20

- [53] Shannon R D 1976 Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides *Acta Crystallogr., Sect. A* **32** 751–67
- [54] Scherrer P and Debye P 1918 Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloid- teilchen mittels Rontgenstrahlen *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-physik. Klasse* **2** 101–20
- [55] Sun L, Gao R, Pan T, Ai X-C, Fu L and Zhang J-P 2019 Concentration-regulated photon upconversion and quenching in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanocrystals: nonexponentiality revisited *Nanoscale* **11** 18150–8
- [56] Leal J J, Rodríguez E, Nava-Dino C G, Maldonado-Orozco M C, Gaxiola F and Narro-García R 2021 Effect of Ho^{3+} concentration on the luminescent and thermal stability of tellurite glasses *Mater. Res. Bull.* **144** 111483
- [57] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, Güdel H U and Hühnerl M P 2000 Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems *Phys. Rev. B* **61** 3337–46
- [58] Zhao J *et al* 2013 Single-nanocrystal sensitivity achieved by enhanced upconversion luminescence *Nat. Nanotechnol.* **8** 729–34
- [59] Wang X, Li X, Zhong H, Xu S, Cheng L, Sun J, Zhang J, Li L and Chen B 2018 Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YNbO_4 phosphors under 1550 nm excitation *Sci Rep.* **8** 5736
- [60] Wen S, Zhou J, Zheng K, Bednarkiewicz A, Liu X and Jin D 2018 Advances in highly doped upconversion nanoparticles *Nat. Commun.* **9** 2415

Electronic supplementary information

for

NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of SrF₂:Ho³⁺ nanoparticles upon 1156 nm excitation

Sylwia Ryszczyńska^{1,2} and Tomasz Grzyb^{1*}

¹Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

²NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University in Poznań, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań, Poland

*E-mail: tgrzyb@amu.edu.pl

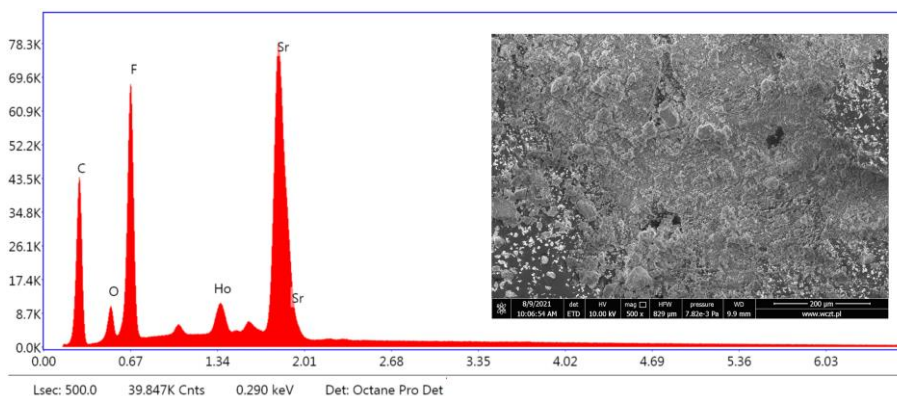


Figure S1. EDXS results and SEM image of SrF₂:7.1%Ho³⁺ NPs sample.

Table S1. Unit cell parameters for SrF₂:Ho³⁺ NPs (calculated using the Maud software version: 2.94) [1].

Sample	a [Å]	V [Å ³]
SrF ₂ ICSD No. 40414	5.7996	195.07
SrF ₂ :4.9% Ho ³⁺	5.7934 ± 0.0003	194.45 ± 0.03
SrF ₂ :7.1% Ho ³⁺	5.7868 ± 0.0003	193.79 ± 0.03
SrF ₂ :10.0% Ho ³⁺	5.7792 ± 0.0003	193.02 ± 0.03
SrF ₂ :14.1% Ho ³⁺	5.7638 ± 0.0003	191.49 ± 0.03
SrF ₂ :18.7% Ho ³⁺	5.7502 ± 0.0004	190.13 ± 0.04
SrF ₂ :22.5% Ho ³⁺	5.7366 ± 0.0005	188.78 ± 0.05

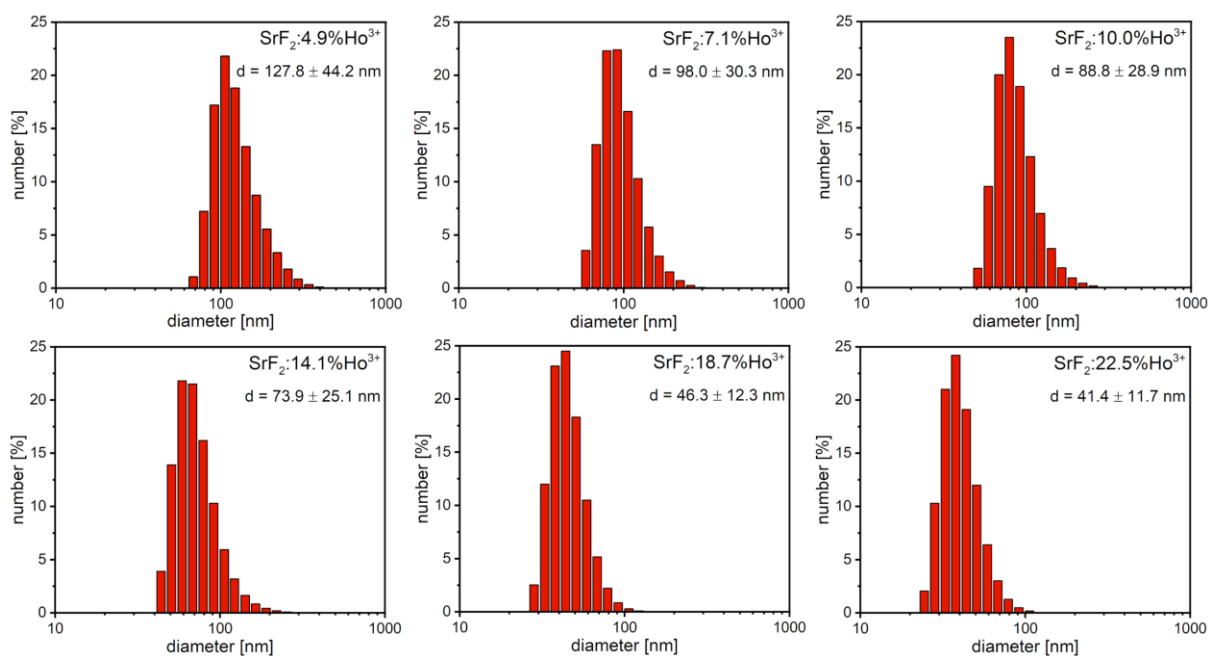


Figure S2. Hydrodynamic diameters of the synthesized $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ NPs obtained by DLS measurements.

Table S2. Zeta potential of aqueous solutions of the obtained $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ samples.

Sample	ζ [mV]
$\text{SrF}_2:4.9\%\text{Ho}^{3+}$	-22.9 ± 6.2
$\text{SrF}_2:7.1\%\text{Ho}^{3+}$	-19.8 ± 7.4
$\text{SrF}_2:10.0\%\text{Ho}^{3+}$	-18.1 ± 7.5
$\text{SrF}_2:14.1\%\text{Ho}^{3+}$	-16.9 ± 7.6
$\text{SrF}_2:18.7\%\text{Ho}^{3+}$	-14.5 ± 10.6
$\text{SrF}_2:22.5\%\text{Ho}^{3+}$	-13.8 ± 12.6

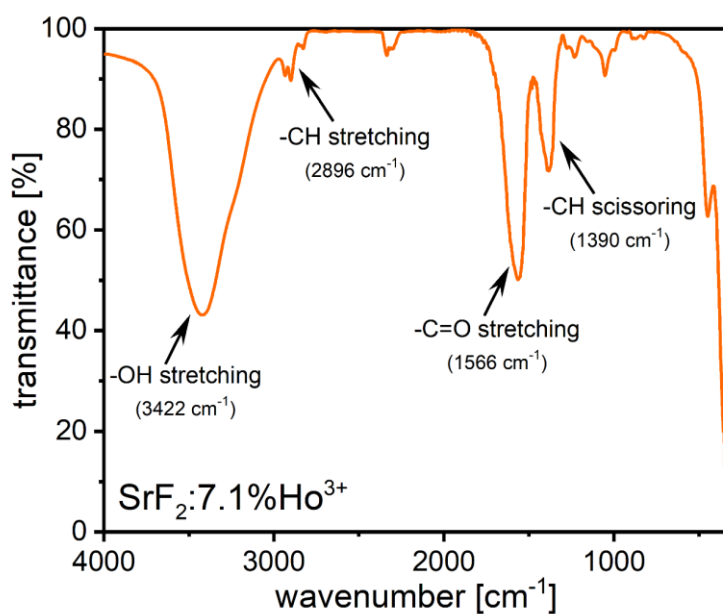


Figure S3. FT-IR spectrum of $\text{SrF}_2:7.1\%\text{Ho}^{3+}$ NPs sample.

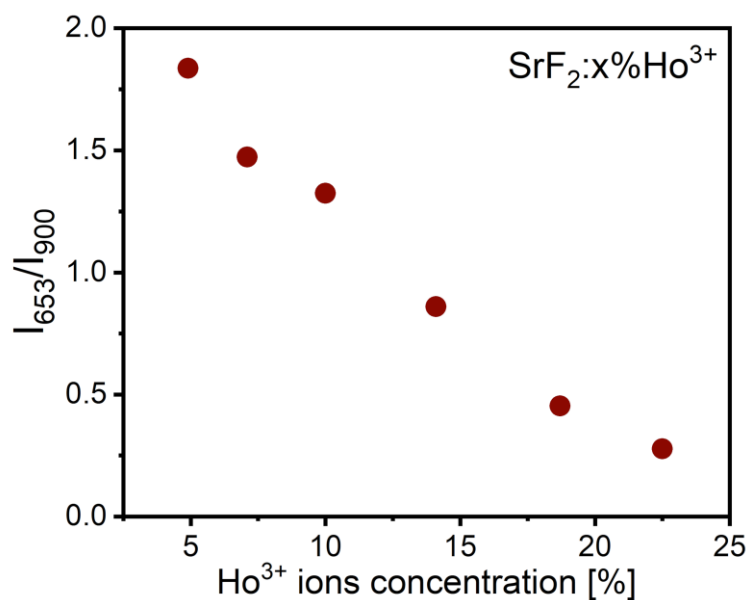


Figure S4. Dependence of the ratio of intensities of the red emission at around 653 nm and the NIR one at 900 nm on the Ho³⁺ ion concentration in the SrF₂:Er³⁺ NPs.

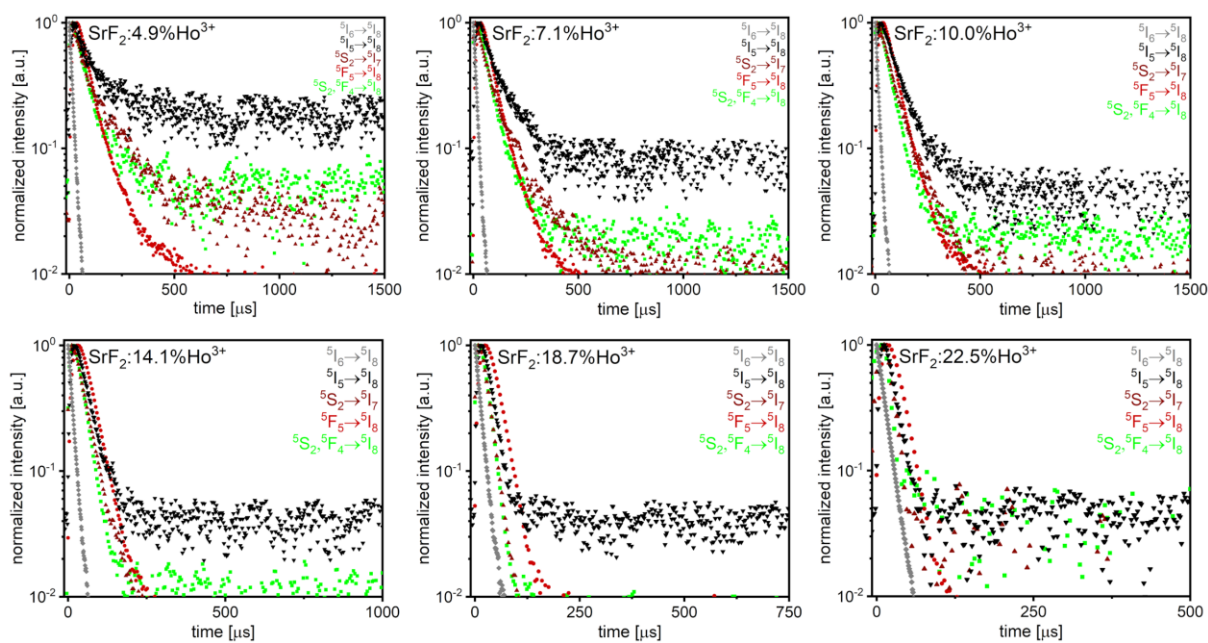


Figure S5. Luminescence lifetime profiles of SrF₂:Ho³⁺ NPs under 1156 nm excitation.

Table S3. Rise (τ_R) and decay (τ_D) lifetimes of SrF₂:Ho³⁺ NPs under 1156 nm excitation (experimental results – Figs. 4 and S5, measurement errors: $\tau_R \leq 5.4\%$, $\tau_D \leq 5.1\%$).

Sample	Rise (R) and decay (D) times τ [μ s]								
	⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ → ⁵ I ₈		⁵ F ₅ → ⁵ I ₈		⁵ S ₂ → ⁵ I ₇		⁵ I ₅ → ⁵ I ₈		⁵ I ₆ → ⁵ I ₈
	τ_R	τ_D	τ_R	τ_D	τ_R	τ_D	τ_R	τ_D	τ_D
SrF ₂ :4.9% Ho ³⁺	5.13	55.84	15.96	71.39	3.59	34.00	8.57	42.64	12.17
SrF ₂ :7.1% Ho ³⁺	5.64	62.76	15.44	76.67	4.87	51.63	7.36	55.77	12.35
SrF ₂ :10.0% Ho ³⁺	6.09	65.43	16.01	82.93	5.46	76.66	7.50	83.63	12.39
SrF ₂ :14.1% Ho ³⁺	5.27	47.07	13.49	73.08	4.68	47.89	7.15	55.89	12.39
SrF ₂ :18.7% Ho ³⁺	3.70	31.43	10.98	57.50	2.57	32.65	5.43	40.27	12.31
SrF ₂ :25.5% Ho ³⁺	3.02	22.33	7.79	41.86	2.12	24.15	4.56	28.33	12.38

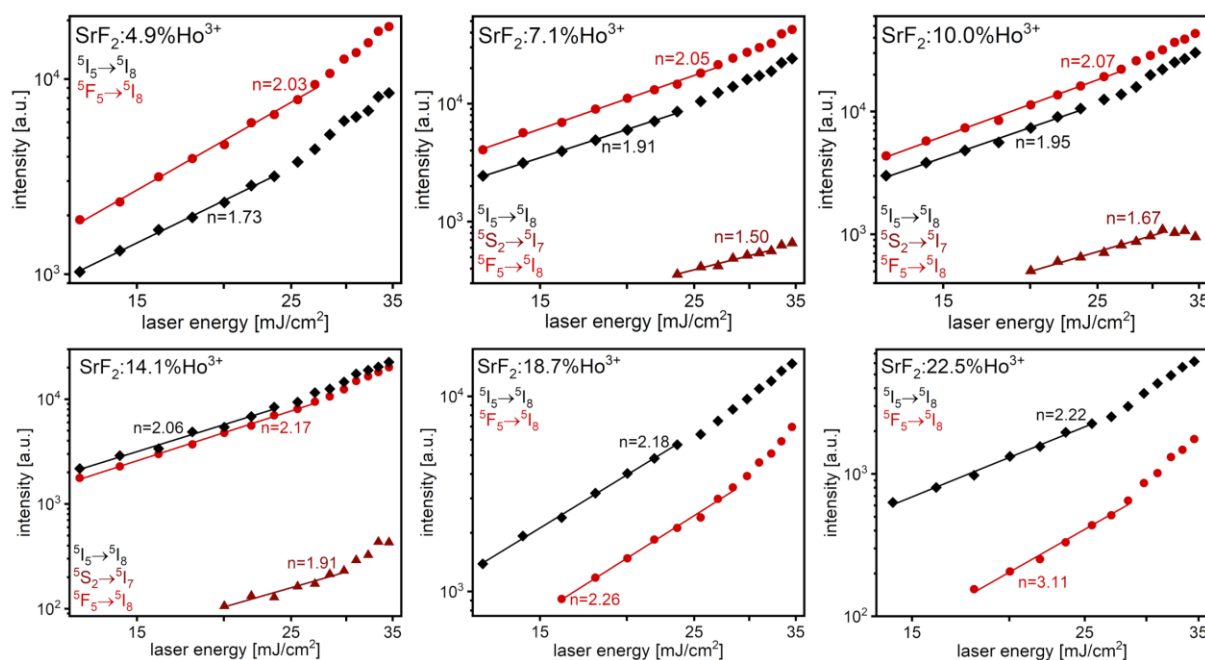


Figure S6. Dependences of the individual Ho³⁺ transition intensity on the laser energy for SrF₂:Ho³⁺ samples (n – slopes of the fitted lines) under 1156 nm excitation.

Table S4. Number of photons involved in the UC mechanism for SrF₂:Ho³⁺ NPs, induced by 1156 nm excitation (experimental results – Figs. 3 and S4, measurement error ≤ 0.07).

Sample	⁵ F ₅ → ⁵ I ₈	⁵ I ₄ → ⁵ I ₈ , ⁵ S ₂ → ⁵ I ₇	⁵ I ₅ → ⁵ I ₈
SrF ₂ :4.9% Ho ³⁺	2.03	–	1.73
SrF ₂ :7.1% Ho ³⁺	2.05	1.50	1.91
SrF ₂ :10.0% Ho ³⁺	2.07	1.67	1.95
SrF ₂ :14.1% Ho ³⁺	2.17	1.91	2.06
SrF ₂ :18.7% Ho ³⁺	2.26	–	2.18
SrF ₂ :25.5% Ho ³⁺	3.11	–	2.22

References

- [1] L. Lutterotti, “Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction,” *Nucl. Inst. Meth. B*, vol. 268, pp. 334–340, 2010.

P3



OPEN Near-infrared optical nanothermometry via upconversion of Ho³⁺-sensitized nanoparticles

Sylwia Ryszczyńska^{1,2}, Inocencio R. Martín³ & Tomasz Grzyb^{1✉}

Recently, materials revealing the upconversion (UC) phenomenon, which is a conversion of low-energy photons to higher-energy ones, have attracted considerable attention in luminescence thermometry due to the possibility of precise and remote optical thermal sensing. The most widely studied type of luminescent thermometry uses a ratiometric approach based on changes in the UC luminescence intensity, mainly of lanthanide ions' thermally coupled energy levels. In this work, NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄, and NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ nanoparticles (NPs) were synthesized by the controlled reaction in oleic acid and octadecene at 573 K. The obtained nanoparticles had hexagonal structures, oval shapes, and average sizes of 22.5 ± 2.2 nm and 22.2 ± 2.0 nm, respectively. The spectroscopic properties of the products were investigated by measurements of the UC emission under 1151 nm laser excitation in the temperature range between 295 to 378 K. The sample doped with Ho³⁺ and Er³⁺ ions showed unique behavior of enhancing emission intensity with the temperature. The relative sensitivity determined for the NPs containing Ho³⁺ and Er³⁺ ions, reached the maximum value of 1.80%/K at 378 K. Here, we prove that the NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ system presents unique and excellent optical temperature sensing properties based on the luminescence intensity ratios of the near-infrared bands of both Ho³⁺ and Er³⁺ ions.

The rapid development of technology would be impossible without discoveries and inventions in multiple fields of science. The crucial aspect of various scientific studies is determining the properties of the research objects. The particularly significant parameter is temperature, which is a physical quantity important for all biological processes. Thus, temperature measurements are widely used in medicine, including early tumor detection, monitoring of brain activity, or in vivo inflammation detection^{1–5}. In addition, temperature sensors are also relevant in other areas, e.g., for diagnostics of constructions, electrical installations, or even food production^{6–9}.

However, it is difficult to verify the actual temperature of the material through a typical contact approach due to the interference from the introduced thermometers¹⁰. Thus, it is important to find a non-contact system to determine the internal temperature of the object^{11–13}. The appealing method for remote temperature detection is luminescence thermometry, based on changes in the emission character of previously excited material¹⁴. The ability to prepare nanoparticles (NPs), resulting from nanotechnology development, is directly responsible for the remarkable advancements in optical nanothermometry¹⁵. The NPs' luminescence highly depends on temperature, so the remote thermal readout is possible through a simple spectroscopic analysis¹⁶. One of the most widely studied types of optical nanothermometry is the ratiometric approach, which uses changes in the luminescence intensity¹⁷. However, to measure temperature with this method, the sensor must show at least two emission peaks whose changes in the intensities are interdependent.

The promising candidates for non-contact optical nanothermometry seem to be upconverting nanoparticles (UCNPs)¹⁸. Upconversion is a process of converting low-energy photons to high-energy ones, usually from the near-infrared (NIR) to the ultraviolet or visible range¹⁹. This phenomenon occurs for materials doped with lanthanide ions (Ln³⁺), which have a 4f electronic structure with many well-defined energy levels. The unique properties of the UCNPs containing Ln³⁺ ions result in narrow absorption and emission bands, a significant difference between the absorption and the emission wavelengths, and relatively long luminescence lifetimes^{20–23}.

¹Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland. ²NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University, Poznań, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań, Poland. ³Departamento de Física, IMN, Universidad de La Laguna, Apdo. 456, 38200 San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain. ✉email: tgrzyb@amu.edu.pl

The UCNPs can be excited by NIR radiation, which benefits medical applications. Excitation of UCNPs by NIR light results in the low autofluorescence of biological materials, a high signal-to-noise ratio, and negligible photobleaching due to the low-energy excitation inorganic structure of NPs⁴.

Until now, the prevailing types of optical nanothermometers based on UCNPs ions have relied on the temperature-dependent emission from thermally coupled energy levels²⁵. The UCNPs with an admixture of Er³⁺ ions are of great interest in this area^{3,26}. Researchers frequently employ the thermally-coupled transitions of Er³⁺ ions, specifically from the excited energy levels of ²H_{11/2} and ⁴S_{3/2} to the ground energy level of ⁴I_{15/2}. Plenty of these studies concern materials doped with Er³⁺ and Yb³⁺ ions, excited by 980 nm radiation, in which the sensitizing Yb³⁺ ions transfer the absorbed energy to the emitting Er³⁺ ions^{2,27–29}. However, researchers have also published findings on UCNPs that are solely doped with Er³⁺ and directly excited by radiation at 980 nm or 1500 nm^{30,31}. Moreover, a single study reported the temperature sensing properties of Er³⁺ doped NPs, where the luminescence originating from non-thermally coupled bands in the NIR range, specifically ⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2} and ⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2}, was utilized for temperature determination³¹. There are also some studies on the optical thermometry of the materials emitting from the thermally or non-thermally coupled states of the other Ln³⁺ ions, e.g., Ho³⁺^{32–34}, or Tm³⁺ ions^{35,36}, but these materials are in general excited at 980 nm because of co-doping with Yb³⁺ ions.

Using Ln³⁺ ions other than Yb³⁺ in the proper matrix can lead to the UCNPs with properties promising for optical nanothermometry. For instance, a system in which Ho³⁺ ions act as sensitizers and Er³⁺ ions as emission centers can be excited in the NIR range with four different wavelengths (around 755, 900, 1150, and 1950 nm)^{20,37,38}. The observed luminescence of these UCNPs displays transition bands originating from both Er³⁺ and Ho³⁺ ions. Depending on the temperature, alterations in the emission intensity of the individual peaks of UCNPs exhibit distinct behavior. This characteristic holds great potential for enhancing temperature sensors.

This work presents a new approach to optical nanothermometry based on the properties of Ho³⁺ and Er³⁺ ions. We selected β-sodium-yttrium fluoride as a matrix for Ln³⁺ ions because β-NaYF₄ is an excellent UC host material with low phonon energy (around 360 cm⁻¹)³⁹, reducing the multiphoton quenching processes. In addition, β-NaYF₄, under the proper synthesis conditions, forms crystalline NPs of small sizes with narrow size distribution. The spectroscopic properties of the prepared NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄, and NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ samples were measured under 1151 nm excitation in the temperature range from 295 to 378 K. The obtained results allowed us to determine the sensitivity of this nanothermometer. Our results show that a different way of excitation than the typical one at 980 nm through Yb³⁺ ions can also result in a good-quality optical thermometry sensor. Moreover, the used approach allows for excitation within the second biological window, which is very convenient for biomedical applications⁴⁰.

Methods

Materials. Yttrium, holmium, and erbium chloride hydrates (99.99%, Alfa Aesar), sodium oleate (≥82%, Sigma Aldrich), and ammonium fluoride (≥98%, Fluka) were used as a source of Y³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Na⁺ and F⁻ ions, respectively. The chlorides were placed in the dryer at 348 K for a week to remove the water (the residual water content was determined by TGA analysis). The reaction was carried out in *n*-octadecene (90% Alfa Aesar) and oleic acid (70% Fisher Chemicals). Ethanol (99.8% POCh S.A.) and *n*-hexane (≥99% POCh S.A.) were used to purify the post-reaction products.

NaYF₄:7.5%Ho³⁺,7.5%Er³⁺@NaYF₄ preparation:

- **β-core**
To obtain 5.5 mmol of β-NaYF₄:7.5%Ho³⁺,7.5%Er NPs, 110 mL of *n*-octadecene and oleic acid mixture (1:1), 4.6750 mmol of yttrium chloride, 0.4125 mmol of both holmium and erbium chlorides were purified at 373 K under vacuum for 2.5 h. 11.0 mmol of sodium oleate (2× excess) and 33.0 mmol of ammonium fluoride (1.5× excess) were separately added to the heated mixture under nitrogen flow and purified at 373 K under vacuum for 30 and 5 min, respectively. The mixture was heated at 573 K with vigorous stirring, under nitrogen flow for 1 h, and cooled down. The post-reaction product was purified five times by sequential dispersing in *n*-hexane and precipitating by ethanol (5 min, 8000 rpm). The obtained NPs were dispersed in *n*-hexane and air-dried for 24 h.
- **α-shell**
To obtain 15 mmol of α-NaYF₄ NPs, 300 mL of *n*-octadecene and oleic acid mixture (1:1) and 15 mmol of yttrium chloride were purified at 373 K under vacuum for 3 h. 22.5 mmol of sodium oleate (1.5× excess) and 60.0 mmol of ammonium fluoride were separately added to the heated mixture under nitrogen flow and purified at 373 K under vacuum for 45 and 10 min, respectively. The mixture was heated at 473 K with vigorous stirring, under nitrogen flow for 1 h, and cooled down. The post-reaction mixture was centrifuged (10 min, 9000 rpm), the product was precipitated by adding ethanol and purified three times by sequential disperse in *n*-hexane and precipitated by ethanol (5 min, 8000 rpm). The obtained NPs were air-dried for 36 h.
- **β-core@β-shell**
To obtain β-NaYF₄:7.5%Ho³⁺,7.5%Er³⁺@β-NaYF₄ (briefly NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄) NPs, 1 mmol of β-NaYF₄:7.5%Ho³⁺,7.5%Er³⁺ NPs and 7 mmol of α-NaYF₄ NPs were added to 32 mL of *n*-octadecene and oleic acid mixture (1:1) and purified at 373 K under vacuum for 3 h. Then the mixture was heated at 573 K with vigorous stirring, under nitrogen flow for 2 h and 15 min, and cooled down. The post-reaction product was purified four times by sequential dispersing in *n*-hexane and precipitating by ethanol (5 min, 8000 rpm). The obtained NPs were dispersed in *n*-hexane or air-dried for 48 h.

NaYF₄:7.5%Ho³⁺@NaYF₄ preparation:

The β - $\text{NaYF}_4:7.5\%\text{Ho}^{3+}@ \beta\text{-NaYF}_4$ (briefly $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$) NPs were prepared via the above-mentioned multi-stage procedure under similar synthesis conditions. 5.0875 mmol of yttrium chloride and 0.4125 mmol of holmium chloride were used for the core preparation. The other reagents were added in the same amounts. The previously prepared α - NaYF_4 NPs were also used for the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ synthesis.

Characterization. The purity of the products obtained at individual synthesis stages was determined by Thermogravimetric Analysis (TGA) on Netzsch TG 209 Libra in the temperature range from 298 to 878 K under nitrogen flow (see Fig. S1). The crystalline structures and phase purity of the prepared samples were specified by X-ray Powder Diffraction (XRD) measurements on a Bruker AXS D8 Advance Diffractometer equipped with a Johansson monochromator ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$) and a LynxEye strip detector (step: $0.05^\circ 2\theta$, step time: 1 s, angular range: $20\text{--}100^\circ 2\theta$). The reference data was taken from JCPDS (00-016-0334). The images of synthesized NPs, based on which the average sizes and size distributions were determined, were recorded on the high-resolution transmission electron microscope Hitachi HT7700 with an accelerating voltage of 120 kV.

Measurements from 295 to 378 K were carried out in a tubular electric furnace (Gero RES-E 230/3), where the sample temperature was controlled via a type K thermocouple in contact with it. The temperature-dependent UC emission spectra of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ NPs were obtained using a 10 ns pulsed optical parametric oscillator OPO (EKSP/LA/NT342/3/UVE) as the laser source with energy 0.5 mJ. Emissions from the oven were focused on the entrance slit of a spectrograph (Andor SR-303i-A) equipped with a cooled CCD camera (Andor Newton). All spectra were corrected from the spectral response of the equipment. The QuantaMasterTM 40 spectrophotometer equipped with an Opolette 355LD UVDM tunable laser (with a repetition rate of 20 Hz) and a PIXIS:256E digital CCD camera with an SP-2156 imaging spectrograph (Princeton Instruments) was used to measure the dependencies of the energy transitions intensities on the laser energy. The luminescence rise and decay lifetimes were recorded with a Mixed Domain Oscilloscope—200 MHz—Tektronix MDO3022. These measurements were carried out for solid samples at room temperature.

Results and discussion

Structural and morphological properties. The prepared $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ NPs crystallized as a single hexagonal phase, with the $P\bar{6}$ space group (Fig. 1a). The diffraction peaks of the obtained structures align well with the reference patterns (JCPDS 00-016-0334). No significant shifts in the registered diffractograms were observed because the substitution of Y^{3+} ions with Ho^{3+} or Er^{3+} ions did not affect the unit cell parameters, as all ions are of similar size ($r_{\text{Y}^{3+}} = 1.040 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ho}^{3+}} = 1.041 \text{ \AA}$, $r_{\text{Er}^{3+}} = 1.030 \text{ \AA}$, see Table S1⁴¹). The samples were characterized by small sizes, around 21 nm (by Scherrer equation), as evidenced by broad peaks in the measured diffractograms. The obtained results agree with the TEM images in Fig. 1b,c.

The obtained NPs had oval shapes and average sizes of 22.2/22.5 nm (calculated based on the TEM results) with narrow size distributions (Fig. 1b,c). In the TEM images, a slightly darker region in the centers of the NPs is visible due to about two times higher densities of the Ho^{3+} and Er^{3+} ions added to the core compared to Y^{3+} ions in the shell. Ultimately, the presence of the core@shell structure of the prepared samples was confirmed by the observed increase in their sizes compared with the core-only NPs (see also Fig. S2).

Spectroscopic properties. The spectroscopic studies of the prepared NPs doped with Ho^{3+} only, as well as Ho^{3+} and Er^{3+} ions, revealed inquire and not entirely apparent results. The excitation spectrum (Fig. S3) showed the NIR band in the range from 1130 to 1200 nm, related to the $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ Ho^{3+} ions energy transition²⁰. Based on the recorded spectrum, we selected an 1151 nm laser line to measure the luminescence of the prepared samples. The excitation of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ NPs resulted in the UC emission at 489, 544, 648, 752, 898, and 970 nm, connected with the $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$; $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$; $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$; $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$; $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ and $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ Ho^{3+} ions energy transitions, respectively (Fig. 2a)²⁰. The same irradiation of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ NPs revealed the additional luminescence peaks of the Er^{3+} ions. Thus, the bands at around 523, 672, and 982 nm resulted in the $^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+} ions transitions, respectively, (also Fig. 2a)²⁰. The sample containing only Ho^{3+} ions had red emission, while the emission of the Ho^{3+} and Er^{3+} ions doped sample was yellowish-orange (see the CIE chromaticity diagrams in Fig. 2b).

The UC luminescence spectra of the prepared NPs were measured under 1151 nm excitation in the temperature range from 295 to 378 K (Fig. 3). When the temperature increased, the emission intensity of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ sample decreased. Such behavior is consistent with the general tendency of thermal quenching of luminescence due to the intensified non-radiative relaxation processes^{11,17}. In contrast, the emission intensity of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ NPs increased with increasing temperature. The luminescence of this sample resulted from certain energy transfers from Ho^{3+} ions to Er^{3+} ions, so the increase of their efficiency with increasing temperature could cause the enhancement of their emission. It is worth noting that the thermal increase of Er^{3+} ions' luminescence intensity, particularly visible at 982 nm, was more significant than the increase of the emission intensity from only Ho^{3+} ions (752, 898 nm).

The parameters characterizing prepared optical temperature sensors were determined using the ratiometric approach. To describe the properties of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ sample, the luminescence intensity ratio (LIR), which is a ratio of the luminescence intensity from the upper (I_U) and lower (I_L) states, was used^{4,42,43}:

$$LIR = \frac{I_U}{I_L} \quad (1)$$

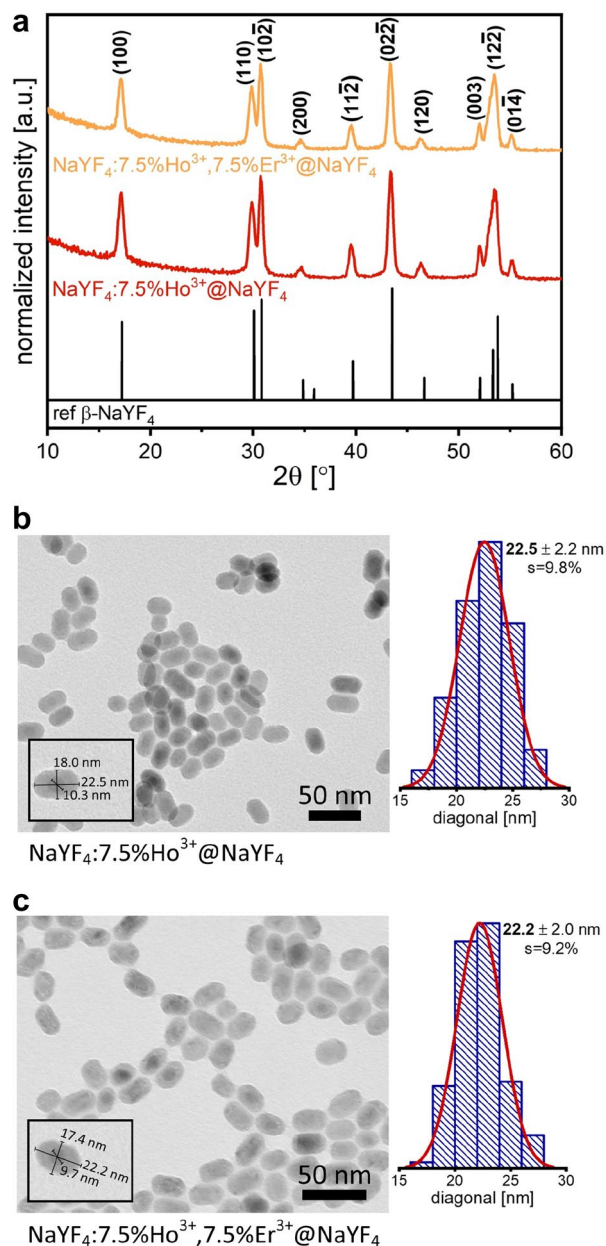


Figure 1. XRD patterns of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@NaYF_4$ and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@NaYF_4$ NPs (a), TEM images with corresponding size distributions histograms of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@NaYF_4$ (b) and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@NaYF_4$ (c) samples.

The luminescence spectra of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@NaYF_4$ sample, resulted from the overlapped emission from the energy levels of both Ho^{3+} and Er^{3+} ions. In that case, the *LIRs* were calculated as a ratio of the shorter wavelength peaks' intensities (I_s) to the intensities of the peaks with the longer wavelength (I_l):

$$LIR = \frac{I_s}{I_l} \quad (2)$$

The most important parameter related to temperature-dependent luminescence, especially for the application in optical temperature sensors, is the relative sensitivity (S_R) of the material to the temperature changes, determined as the rate of *LIR* changes with the temperature^{4,43,44}:

$$S_R = \frac{1}{LIR} \frac{d(LIR)}{dT} 100\% \quad (3)$$

The S_R curves were plotted based on the *LIRs*' temperature changes of the selected luminescence bands of both Ho^{3+} and Er^{3+} ions ($\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@NaYF_4$ NPs) or only Ho^{3+} ions ($\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@NaYF_4$ NPs).

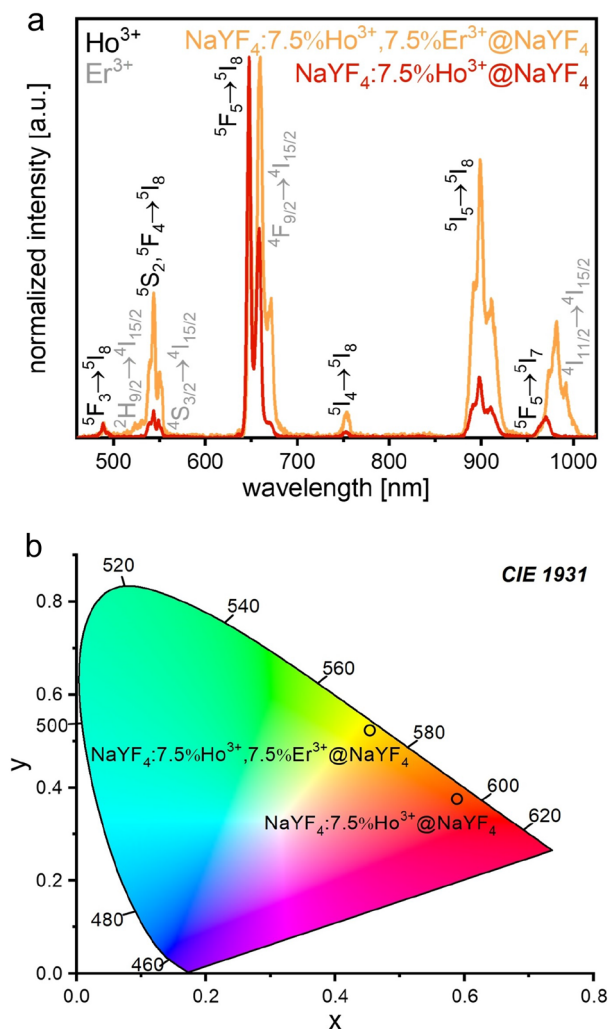


Figure 2. The normalized UC emission spectra of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ NPs obtained under 1151 nm excitation at room temperature (a), CIE chromaticity diagram of prepared samples, prepared based on the corresponding luminescence spectra (b).

The LIR and S_R dependencies were estimated for the NPs' luminescence peaks with the different temperature behaviors and are shown in Fig. 4. In the case of the sample doped solely with Ho^{3+} ions, we selected the emission peaks at 489 and 544 nm, 648 and 898 nm, as well as 898 and 970 nm (Fig. 4a,c). When the Ho^{3+} and Er^{3+} ions were dopants, we also took into account the additional peaks that occurred at similar wavelengths: 489 and 523 + 544 nm, 648 + 672 and 898 nm, as well as 898 and 970 + 982 nm (Fig. 4b,d).

The $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ sample presented relatively high S_R values with a maximum equal to 1.80 (378 K)/K for the NIR peaks at 898 and 970 + 982 nm. In contrast, all determined S_R values of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ sample were below 1.00%/K. The results indicate that the co-doping with Er^{3+} ions to a system based on the Ho^{3+} ions significantly improves the temperature sensing properties, particularly in the NIR range. The prepared NPs exhibit minimum temperature uncertainty around 1.08 K (Fig. S4).

Determining the number of photons involved in populating the excited states of the emitting ions is crucial for explaining the mechanism behind the observed spectroscopic properties of the NPs. The photon's numbers (further described as n coefficients) are determined from the dependencies of the luminescence intensities I_{UC} on the excitation power densities P , or in the case of the pulsed laser excitation, from its energies E^{45} :

$$I_{UC} \propto P^n \propto E^n \quad (4)$$

Luminescence peaks recorded at similar wavelengths showed significant differences in the n coefficient values between both samples (Figs. 5 and S4). The $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ NPs had n values mostly between 2.0 and 3.0, which implied that mainly 3 photons are needed to obtain UC emission of Ho^{3+} ions. Only the emission at 544 nm was related to the absorption of 4 photons ($n = 3.29$). The n coefficients for the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ NPs were mainly below 2.0, suggesting that the observed UC was primarily influenced by processes that necessitated the absorption of only 2 photons. The exception was green emission, which resulted from 3 photons process ($n = 2.14$).

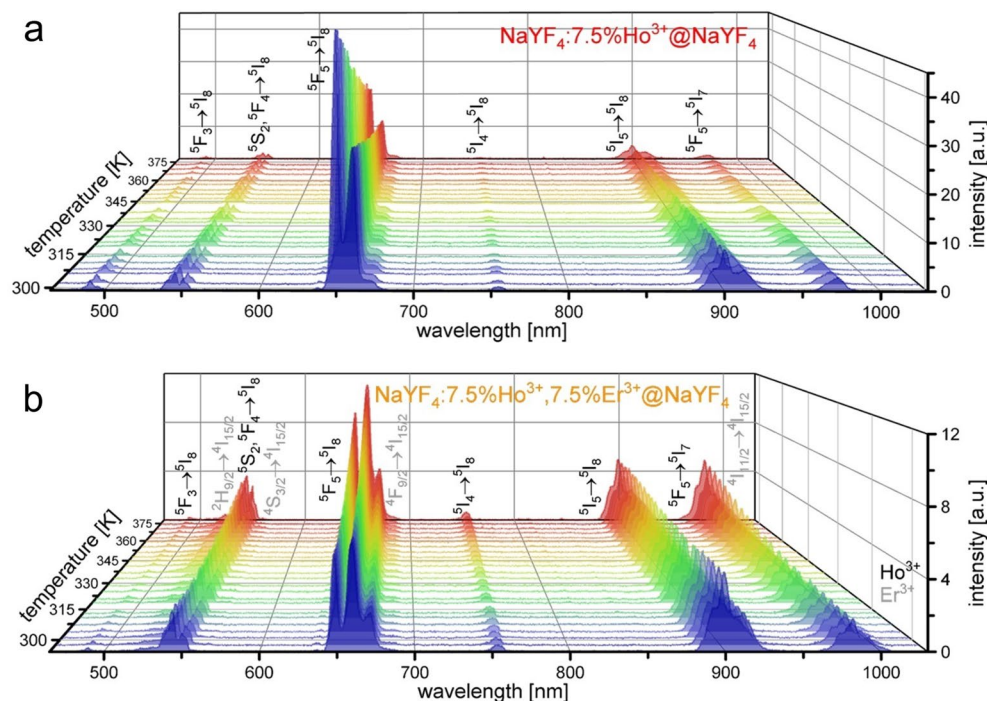


Figure 3. Temperature-dependent UC emission spectra under 1151 nm excitation of NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ (a) and NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ NPs (b) NPs.

To fully understand the nature of the observed UC phenomenon, we measured the luminescence lifetimes of the selected Ho³⁺ and Er³⁺ transitions (Fig. 6) and used the following equations to calculate average (effective) rise and decay times⁴⁶:

$$t_{\text{eff}R} = \frac{\int_0^{t_p} tI(t)dt}{\int_0^{t_p} I(t)dt} \quad (5)$$

$$t_{\text{eff}D} = \frac{\int_{t_p}^{\infty} tI(t)dt}{\int_{t_p}^{\infty} I(t)dt} \quad (6)$$

where t_{eff} is the effective rise (R) or decay (D) time, t_p is the time when the lifetime trend changes from rise to decay and I is the intensity at time t (see insets in Fig. 6).

The UC luminescence of the NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ NPs results from energy transfer (ET) processes between Ho³⁺ ions, as evidenced by the visible rise times of the registered transitions (Fig. 6a). Moreover, the similar rise times of the transitions responsible for the 1250 and 752 nm emission (t_D values around 20 μ s) indicate that the ⁵I₆ and ⁵I₄ Ho³⁺ levels are likewise populated. The ⁵F₅, ⁵S₂, and ⁵F₃ states related to the emission at 648, 544, and 489 nm are also populated similarly, slower than the previously mentioned, as evidenced by the congruous rise times close to 40 μ s. In the case of the NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ sample, the UC luminescence at 1250 nm results from quick processes since the rise time of the ⁵I₆ → ⁵I₈ transition is not visible. The other emissions, which have rise times below 20 μ s, are connected with the energy transfer processes between Ho³⁺ and Er³⁺ ions. In the recorded lifetime profiles of the Ho³⁺ ion transitions, the Er³⁺ ion influence is visible, especially for the red emission (see Fig. 6b).

The results of the spectroscopic measurements of the prepared NPs became the basis for the proposed mechanism responsible for the observed UC emission under 1151 nm excitation (Fig. 7).

The irradiation of the NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ NPs with the 1151 nm pulsed laser produces Ho³⁺ ions in their ⁵I₆ excited state via ground state absorption (GSA) process (Fig. 7a). The initially excited Ho³⁺ ions exchange energy with each other by the ET processes. The absorption of the subsequent photon leads to the population of the Ho³⁺ ions into the ⁵I₄ levels and the weak emission at 752 nm. From this state, there is also relaxation to the ⁵I₅ state, from which the emission at 898 nm occurs. Simultaneously, the absorption of another photon by the ET process produces the Ho³⁺ ions in their ⁵F₅ state. The emission at 648 nm (⁵F₅ → ⁵I₈) and 970 nm (⁵F₅ → ⁵I₇)

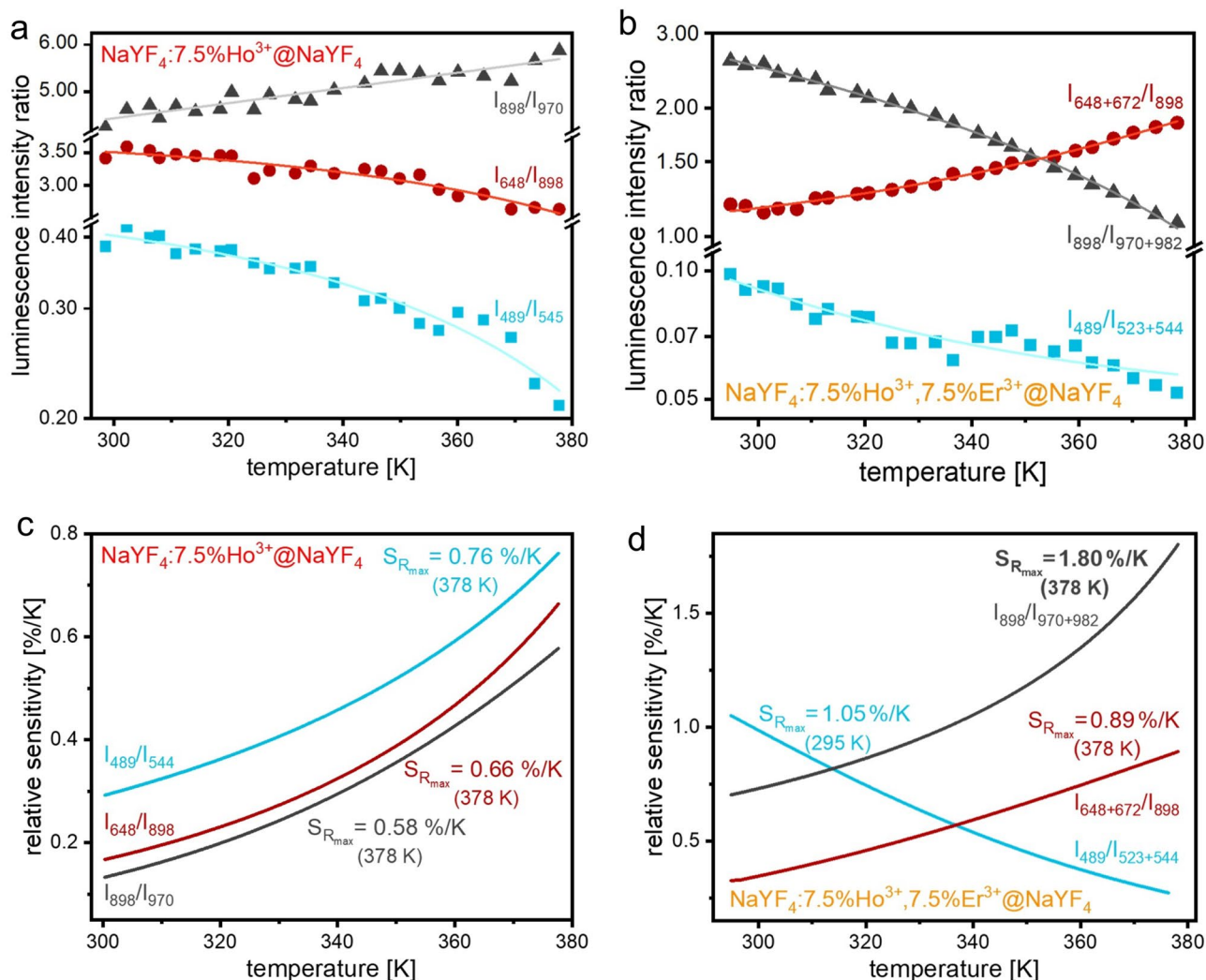


Figure 4. The luminescence intensities ratios (a, b) and relative sensitivities (c, d) of the NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ and NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ NPs.

is from this energy level. The Ho³⁺ ions, previously populated to the ⁵I₄ level, absorb another photon by the quick ESA process, whereby the Ho³⁺ ions are excited to their ⁵F₃ energy levels. Hence, the sample presented emissions at 489 nm and after relaxation at 544 nm.

In the case of the NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ NPs, most of the energy absorbed by Ho³⁺ ions is transferred to Er³⁺ ions (see Fig. 7b). The Er³⁺ ions are excited to their ⁴F_{9/2} levels from where an additional emission is possible giving a peak at 672 nm. Further, intense emission at 982 nm occurs after the relaxation to the ⁴I_{11/2} state. Another photon absorbed within the Er³⁺ ion leads to a population of the ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} Er³⁺ ions levels and an additional emission band at 523 nm. The emission of Ho³⁺ ions at 890 and 743 nm results from energy back transfer from the excited Er³⁺ ions and is weaker than in the case of a system containing only Ho³⁺ ions^{47,48}. The emission of Ho³⁺ ions in NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ sample probably also consists of the processes occurring in sample NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ sample, however, they are less intense because the pre-excited Ho³⁺ ions transferred most of the energy to Er³⁺ ions.

Conclusions

Using the precipitation reaction in the oleic acid/octadecene solution, we successfully obtained core@shell UCNPs based on sodium yttrium fluorides doped with either Ho³⁺ ions or both Ho³⁺ and Er³⁺ ions. The prepared UCNPs exhibited an oval shape and average sizes of approximately 22.5 nm.

The NaYF₄:Ho³⁺@NaYF₄ and NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ samples showed UC emission under 1151 nm pulsed laser excitation. We registered the emission of the products in the 295 to 378 K temperature range to determine their temperature-sensing properties.

The NPs containing Ho³⁺ and Er³⁺ ions revealed unusual behavior manifested by increased luminescence intensity with the temperature increase. This observation can be attributed to the specificity of the UC mechanism based on energy transfers from Ho³⁺ to Er³⁺ ions. Upon the research, we discovered that the NaYF₄:Ho³⁺, Er³⁺@NaYF₄ NPs have great potential as a temperature sensor based on the excitation and emission in the range of biological windows. This sample shows intense NIR luminescence from Ho³⁺ ions at 899 and 970 nm and

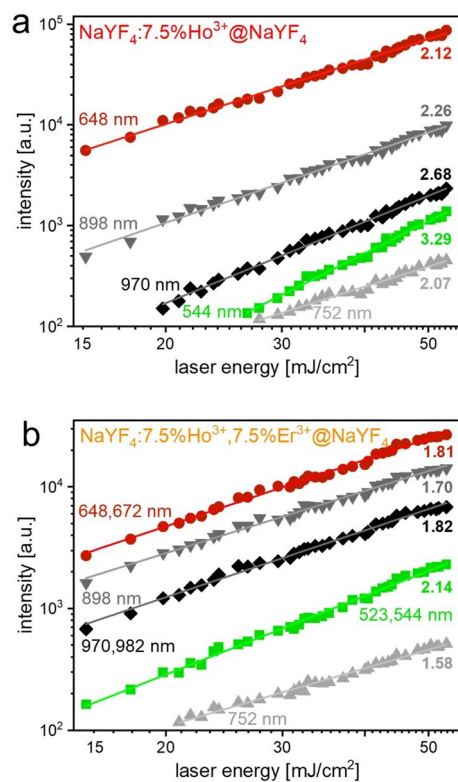


Figure 5. Dependencies of the integral luminescence intensities of the Ho^{3+} or Ho^{3+} and Er^{3+} transition peaks on the laser energy under 1151 nm excitation obtained for the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ (a) and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ (b) NPs.

Er^{3+} ions at 982 nm. The relative sensitivity determined for these peaks reached the maximum value of 1.80%/K at 378 K. This optical temperature sensor based on the NIR UC emission of the system containing Ho^{3+} and Er^{3+} ions has been reported for the first time. The possibility of excitation within the second biological window and detecting temperature changes in emission intensity around the first biological window make our UCNPs promising candidates for biomedical applications. However, the obtained UCNPs presented high sensitivities not only in the NIR range, which generally makes them excellent candidates for temperature sensing applications not only limited to biological ones.

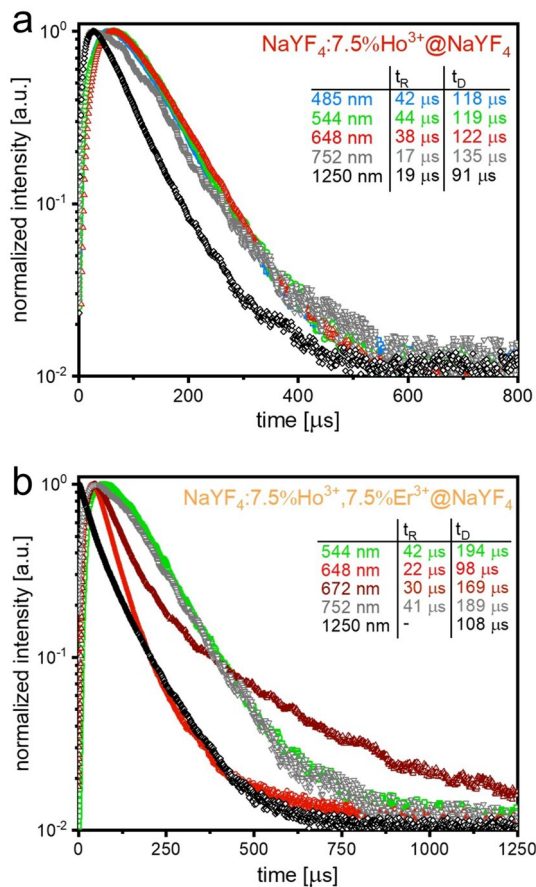


Figure 6. Luminescence lifetime profiles of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@NaYF_4$ (a) and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@NaYF_4$ (b) NPs obtained under 1151 nm excitation (insets contained estimated rise and decay times).

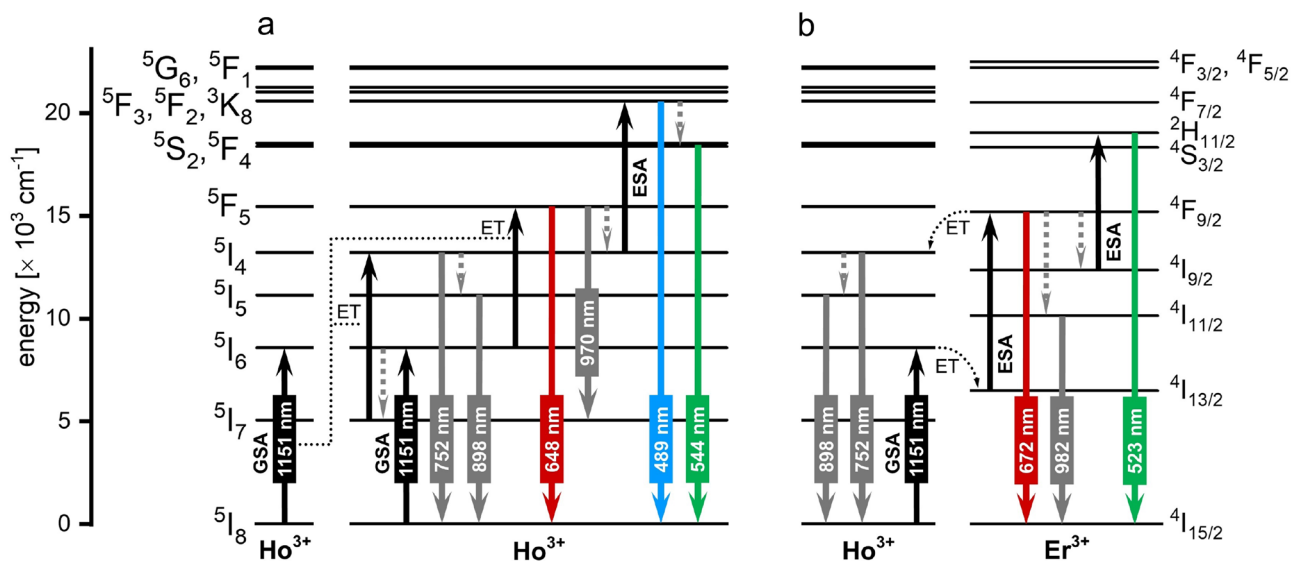


Figure 7. The proposed mechanism of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@NaYF_4$ (a) and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}@NaYF_4$ (b) NPs observed under 1151 nm excitation^{49–51}.

Data availability

The datasets used and/or analyzed during the current study available from the corresponding author on reasonable request.

Received: 11 July 2023; Accepted: 4 September 2023

Published online: 08 September 2023

References

- Sharma, A. A. & Szaflarski, J. P. In vivo imaging of neuroinflammatory targets in treatment-resistant epilepsy. *Curr. Neurol. Neurosci. Rep.* **20**, 5 (2020).
- Liu, X. *et al.* Fast wide-field upconversion luminescence lifetime thermometry enabled by single-shot compressed ultrahigh-speed imaging. *Nat. Commun.* **12**, 1–9 (2021).
- Shen, Y. *et al.* Reliable and Remote Monitoring of Absolute Temperature during Liver Inflammation via Luminescence-Lifetime-Based Nanothermometry. *Adv. Mater.* **34**, 2107764 (2022).
- Mohanty, S. *et al.* Dual-mode vehicles with simultaneous thermometry and drug release properties based on hollow Y_2O_3 :Er, Yb and Y_2O_3 : SO_2 :Er:Yb spheres. *RSC Adv.* **12**, 33239–33250 (2022).
- Meng, M. *et al.* NaYF_4 : Yb^{3+} / Tm^{3+} @ NaYF_4 : Yb^{3+} upconversion nanoparticles for optical temperature monitoring and self-heating in photothermal therapy. *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 759–771 (2023).
- Kasymov, D. *et al.* Experimental investigation of the effect of heat flux on the fire behavior of engineered wood samples. *Fire* **3**, 1–16 (2020).
- Perný, M., Šály, V., Puzová, M., Váry, M. & Kujan, V. Thermographic diagnostics of a DC traction railway system, in *2018 19th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*, 1–5 (2018). <https://doi.org/10.1109/EPE.2018.8396022>
- Zhu, W., Zhao, L., Jin, J. & Song, Y. Preparation of core-shell rare earth-doped upconversion nanomaterials and simultaneous detection of two pesticides in food. *Foods* **11**, 1485 (2022).
- Marin, R. *et al.* Luminescence thermometry using sprayed films of metal complexes. *J. Mater. Chem. C* **10**, 1767–1775 (2022).
- Liu, R. *et al.* Upconversion of Yb^{3+} / Ho^{3+} co-doped bismuth oxyfluoride and fluoride microcrystals for high-performance ratiometric luminescence thermometry. *J. Lumin.* **258**, 119791 (2023).
- Wang, X. *et al.* Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of Er^{3+} / Yb^{3+} co-doped YNbO_4 phosphors under 1550 nm excitation. *Sci. Rep.* **8**, 5736 (2018).
- Ximendes, E., Marin, R., Carlos, L. D. & Jaque, D. Less is more: Dimensionality reduction as a general strategy for more precise luminescence thermometry. *Light Sci. Appl.* **11**, 237 (2022).
- Li, L. *et al.* Boltzmann-distribution-dominated persistent luminescence ratiometric thermometry in NaYF_4 : Pr^{3+} . *Opt. Lett.* **47**, 1701 (2022).
- Spencer, J. Q. & Sanderson, D. C. W. Mapping thermal exposure by luminescence thermometry. *Radiat. Meas.* **23**, 465–468 (1994).
- Samal, S. K., Pushpendra, Y. J. & Naidu, B. S. Upconversion properties of Er, Yb co-doped $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ nanomaterials for optical thermometry. *Ceram. Int.* **49**, 20051–20060 (2023).
- Wang, S., Westcott, S. & Chen, W. Nanoparticle luminescence thermometry. *J. Phys. Chem. B* **106**, 11203–11209 (2002).
- Bednarkiewicz, A., Marciniak, L., Carlos, L. D. & Jaque, D. Standardizing luminescence nanothermometry for biomedical applications. *Nanoscale* **12**, 14405–14421 (2020).
- Lozano-Gorrín, A. D. *et al.* Lanthanide-doped $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garnets for nanoheating and nanothermometry in the first biological window. *Opt. Mater.* **84**, 46–51 (2018).
- Auzel, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chem. Rev.* **104**, 139–174 (2004).
- Carnall, W. T., Crosswhite, H. & Crosswhite, H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 . *Energy* <https://doi.org/10.2172/6417825> (1978).
- Bünzli, J.-C.G. & Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048–1077 (2005).
- Quintanilla, M. *et al.* Cubic versus hexagonal – phase, size and morphology effects on the photoluminescence quantum yield of NaGdF_4 : Er^{3+} / Yb^{3+} upconverting nanoparticles. *Nanoscale* **14**, 1492–1504 (2022).
- Pu, L. *et al.* Eu^{3+} -activated single-band ratiometric nanothermometry by lattice negative thermal expansion. *Laser Photon. Rev.* <https://doi.org/10.1002/lpor.202200884> (2023).
- Zheng, W. *et al.* Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: Electronic structures, optical properties, and biodetection. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1379–1415 (2015).
- Pandey, A. Rare earth doped materials for temperature sensors. *Spectrosc. Tech. Secur. Forensic Environ. Appl.* 279–292 (2014).
- Krishnaraj, C., Rijckaert, H., Jena, H. S., Van Der Voort, P. & Kaczmarek, A. M. Upconverting Er^{3+} - Yb^{3+} inorganic/covalent organic framework core-shell nanoplatfoms for simultaneous catalysis and nanothermometry. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 47010–47018 (2021).
- Du, P., Deng, A. M., Luo, L. & Yu, J. S. Simultaneous phase and size manipulation in NaYF_4 : Er^{3+} / Yb^{3+} upconverting nanoparticles for a non-invasion optical thermometer. *New J. Chem.* **41**, 13855–13861 (2017).
- Wang, J. *et al.* A novel high-sensitive upconversion thermometry strategy: Utilizing synergistic effect of dual-wavelength lasers excitation to manipulate electron thermal distribution. *Sens. Actuators B Chem.* **278**, 165–171 (2019).
- Antoniak, M. A. *et al.* Combined temperature and pressure sensing using luminescent NaBiF_4 :Yb, Er Nanoparticles. *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 4209–4217 (2020).
- Feng, Z., Lin, L., Wang, Z. & Zheng, Z. Highly efficient and wide range low temperature sensing of upconversion luminescence of NaYF_4 : Er^{3+} nanoparticles: Effects of concentration of active or sensitive ions, excitation power and particle size on temperature sensing sensitivity. *Opt. Commun.* **491**, 126942 (2021).
- Ryszczynska, S., Trejgls, K., Marciniak, Ł. & Grzyb, T. Upconverting SrF_2 : Er^{3+} nanoparticles for optical temperature sensors. *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 10438–10448 (2021).
- Shao, L., Zhao, Y., Wang, X. & Li, Y. Up-conversion luminescence and temperature sensing properties of Ho^{3+} / Gd^{3+} co-doped YbNbO_4 phosphors. *Mater. Res. Bull.* **144**, 111495 (2021).
- Xu, W. *et al.* Optical temperature sensing through the upconversion luminescence from Ho^{3+} / Yb^{3+} codoped CaWO_4 . *Sens. Actuators B Chem.* **188**, 1096–1100 (2013).
- Liu, Q. *et al.* Effect of the Yb^{3+} concentration in up-conversion and electrical properties of Ho^{3+} / Yb^{3+} Co-doped (0.94 $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ -0.06 BaTiO_3) ceramics. *J. Electron. Mater.* **45**, 3473–3478 (2016).
- Zhou, H. *et al.* Optical temperature sensing properties of Tm^{3+} / Yb^{3+} co-doped LuAG polycrystalline phosphor based on up-conversion luminescence. *J. Lumin.* **229**, 117656 (2021).
- Suo, H. *et al.* All-in-one thermometer-heater up-converting platform YF_3 : Yb^{3+} , Tm^{3+} operating in the first biological window. *J. Mater. Chem. C* **5**, 1501–1507 (2017).
- Gandhi, Y. *et al.* Influence of aluminum ions on fluorescent spectra and upconversion in codoped CaF_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 : Ho^{3+} and Er^{3+} glass system. *J. Appl. Phys.* <https://doi.org/10.1063/1.3464257> (2010).

38. Cheng, X. *et al.* Design for brighter photon upconversion emissions via energy level overlap of lanthanide ions. *ACS Nano* **12**, 10992–10999 (2018).
39. Suyver, J. F. *et al.* Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺. *J. Lumin.* **117**, 1–12 (2006).
40. Haye, L. *et al.* Enhancing near infrared II emission of gold nanoclusters via encapsulation in small polymer nanoparticles. *Adv. Opt. Mater.* **11**, 2201474 (2022).
41. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751–767 (1976).
42. Sevic, D. *et al.* Luminescence thermometry based on Y₂O₂S:Er, Yb nanophosphor. *Opt. Quantum Electron.* **54**, 523 (2022).
43. Avram, D. & Tisceanu, C. Thermometry properties of Er, Yb–Gd₂O₂S microparticles: Dependence on the excitation mode (cw versus pulsed excitation) and excitation wavelength (980 nm versus 1500 nm). *Methods Appl. Fluoresc.* **6**, 025004 (2018).
44. Solanki, P. S., Balabhadra, S., Reid, M. F., Golovko, V. B. & Wells, J. P. R. Upconversion thermometry using Yb³⁺/Er³⁺Co-doped KY₃F₁₀ nanoparticles. *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 5696–5706 (2021).
45. Pollnau, M., Gamelin, D., Lüthi, S., Güdel, H. & Hehlen, M. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys. Rev. B* **61**, 3337–3346 (2000).
46. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, 2006).
47. Peng, Y. *et al.* Intense single-band red upconversion emission in BiOCl:Er³⁺ layered semiconductor via co-doping Ho³⁺. *J. Rare Earths* **38**, 577–583 (2020).
48. Chan, E. M. *et al.* Combinatorial discovery of lanthanide-doped nanocrystals with spectrally pure upconverted emission. *Nano Lett.* **12**, 3839–3845 (2012).
49. Liu, O. K., Chen, Y. H. & Beitz, J. V. Photon avalanche up-conversion in Ho³⁺ doped fluoride glasses. *J. Lumin.* **81**, 7–12 (1999).
50. Karmakar, B. IRRS, UV-Vis-NIR absorption and photoluminescence upconversion in Ho³⁺-doped oxyfluorophosphate glasses. *J. Solid State Chem.* **178**, 2663–2672 (2005).
51. Dwivedi, Y. & Rai, S. B. Photon avalanche upconversion emission in Ho: Gd₂O₃ nanophosphor. *Int. J. Nanosci.* **10**, 925–928 (2011).

Acknowledgements

The National Science Centre, Poland, funded this research under grant no. 2016/22/E/ST5/00016 and project No. POWR.03.02.00-00-1032/16 under the European Social Fund – Operational Programme Knowledge Education Development, Axis III Higher Education for Economy and Development, Action 3.2 Ph.D. Programme.

Author contributions

S.R. Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing—Original Draft, Writing—review and editing, Visualization. I.R.M. Methodology, Investigation, Writing—Original Draft. T.G.: Conceptualization, Investigation, Writing—review and editing, Supervision, Funding acquisition.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42034-z>.

Correspondence and requests for materials should be addressed to T.G.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2023

Supporting Information
for
Near-Infrared Optical Nanothermometry via Upconversion of Ho³⁺-Sensitized Nanoparticles

Sylwia Ryszczyńska^{1,2}, Inocencio R. Martín³, Tomasz Grzyb^{1*}

¹*Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry,*

Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

²*NanoBioMedical Centre,*

Adam Mickiewicz University in Poznań, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań, Poland

³*Departamento de Física, Universidad de La Laguna, Apdo. 456. E-38200 San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain*

e-mail: tgrzyb@amu.edu.pl

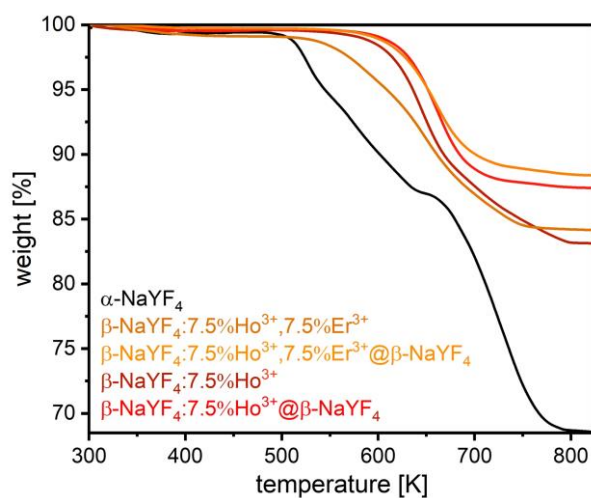


Fig. S1. TGA curves of the products obtained at individual synthesis stages.

Table S1. Unit cell parameters for cubic and hexagonal NPs structures (calculated by Maud software version: 2.94).¹

sample	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	NPs size calculated based on Scherrer's equation ² [nm]
β -NaYF ₄ (DOE Data Explorer mp-37267)	6.071	7.105	226.81	–
β -NaYF ₄ :7.5%Ho ³⁺ @ β -NaYF ₄	6.002	7.045	219.80	20.9
β -NaYF ₄ :7.5%Ho ³⁺ ,7.5%Er ³⁺ @ β -NaYF ₄	5.985	7.043	218.50	20.6

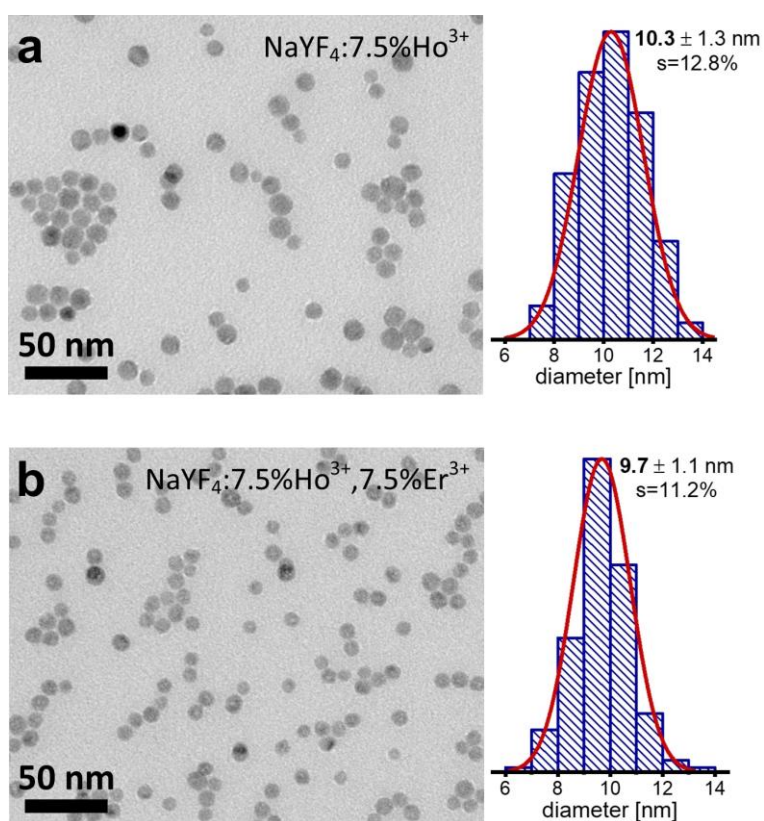


Fig. S2. TEM images with corresponding size distributions histograms of the core-only NaYF₄:Ho³⁺ (a) and NaYF₄:Ho³⁺,Er³⁺ (b) NPs.

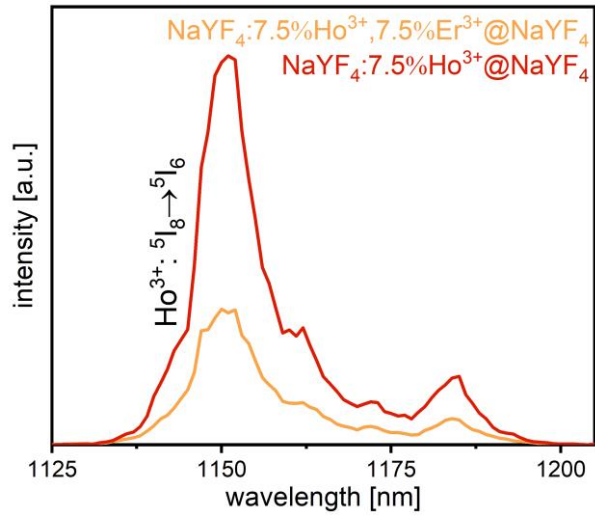


Fig. S3. The excitation spectrum of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ samples (recorded with the observation of the 648 nm luminescence band).

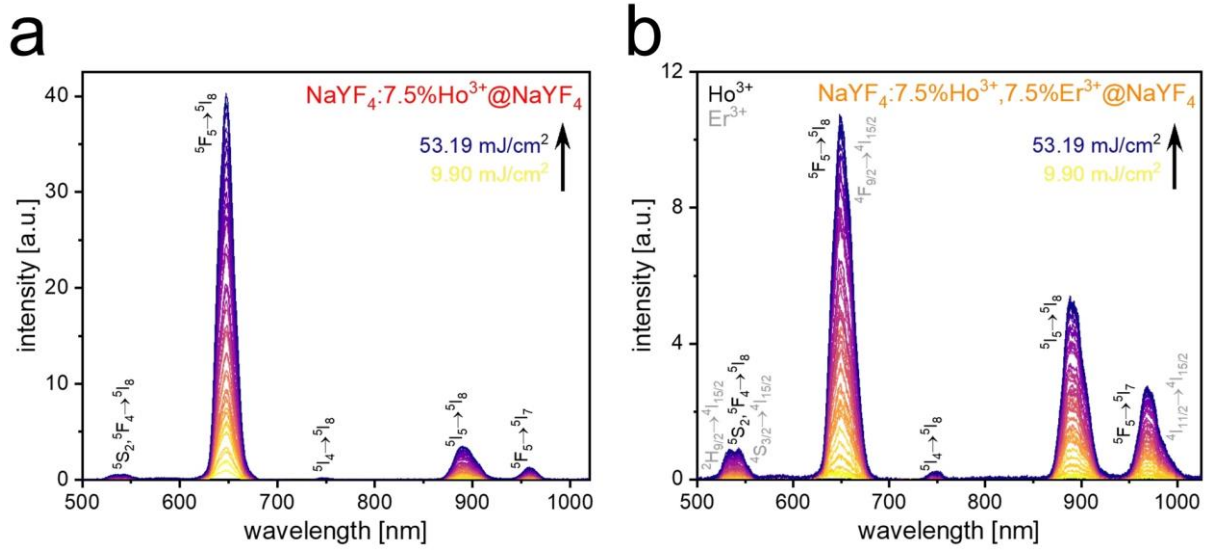


Fig. S4. The UC luminescence spectra of the $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ (a) and $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ (b) NPs obtained under 1151 nm pulsed laser excitation with the energies from 9.90 to 53.19 mJ/cm^2 .

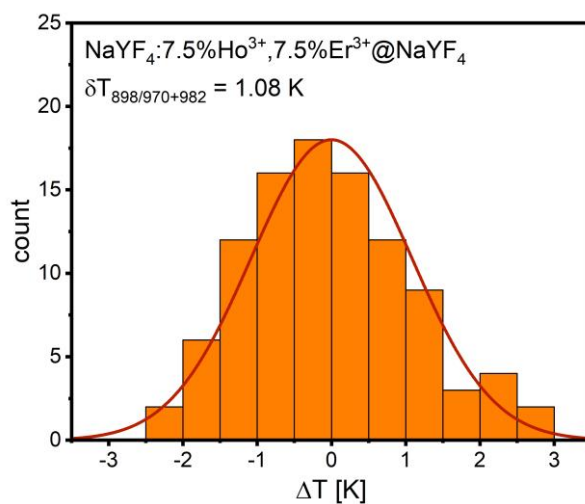


Fig. S5. Temperature uncertainty determined from 100 measurements of emission at room temperature for NaYF₄:Ho³⁺,Er³⁺@NaYF₄ sample under 1151 nm excitation, based on the 898 to 970+982 nm LIR.

References

1. Lutterotti, L. Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **268**, 334–340 (2010).
2. Patterson, A. The Diffraction of X-Rays by Small Crystalline Particles. *Phys. Rev.* **56**, 972–977 (1939).