



Felkonvertáló nanorészecskék kompozit vékonyrétegei: emissziós intenzitás és energiaátadási folyamatok jellemzése

TDK dolgozat

Szerző: Borbás Balázs^{1,2}

MSc gépészmérnök-hallgató

Témavezető: Hórvölgyi Zoltán¹

Egyetemi tanár

Konzulens: Tegze Borbála¹

Egyetemi adjunktus

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Kolloidkémia Csoport

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Anyagtudomány és
Technológia Tanszék

Tartalmi összefoglaló

A felkonvertáló nanorészecskék (*upconverting nanoparticle*, UCNP) képesek nagyobb hullámhosszú fotonokkal való gerjesztés hatására kisebb hullámhosszú – azaz nagyobb energiájú – fotonok emissziójára. Az UCNP-szuszpenziók vizsgálata széles körű a tudományos szakirodalomban, azonban kevés publikáció foglalkozik az UCNP-tartalmú kompozit bevonatok jellemzésével annak ellenére, hogy ezek a bevonatok hozzájárulhatnak számos gyakorlati alkalmazás (pl. optikai szenzorok, fotovoltaiikus eszközök) megvalósításához.

Kutatómunkám célja közeli infravörös fénnel gerjeszthető, NaYF_4 : 20% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} felkonvertáló nanorészecskék, illetve a távlati felhasználás szempontjából fontos, a részecskéket tartalmazó kompozit bevonatok előállítás. Fő célkitűzésem olyan funkcionális vékonyrétegek fejlesztése, amelyekben a felkonvertáló nanorészecskékre jellemző anti-Stokes emissziók intenzitása a suszpenziókban mérhető intenzitással összemérhető nagyságú. Vizsgálom kompakt, pórusos és hibrid szilícium-dioxidot, valamint kitozán biopolimert a kompozit bevonatok mátrixanyagoként. A beágyazó közeg anyagi minőségét, szerkezetét és összetételét, a bevonatképzés módját és paramétereit a felkonvertáló emissziós intenzitás maximalizálása érdekében befolyásolom. Eredményeim alapján a legelőnyösebb emissziós és mechanikai tulajdonságokat a kitozánnal alkotott kompozit bevonatok mutatják.

Az alkalmazhatóság fontos paramétere a fotonemisszió intenzitásának hőmérsékletfüggése, illetve más komponensekkel való hatékony energiaátadás. Ebből a célból vizsgálom a felkonvertáló nanorészecskék fluoreszcens színezékmolekulákkal való energiaátadását különböző kolloid rendszerekben. A kialakított kompozit bevonatokban előforduló sugárzási kölcsönhatások eredményei hasznosíthatóak többek között a fotodinamikus rákterápia vagy a fotovoltaiikus eszközök hatásfoknövelése területén.

Kulcsszavak:

felkonvertálás, kompozit bevonat, szilikabevonat, kitozánbevonat, sugárzási kölcsönhatás

TARTALOM

1.	BEVEZETÉS	- 4 -
2.	SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	- 5 -
2.1.	A FELKONVERTÁLÁS JELENSÉGE	- 5 -
2.2.	FELKONVERTÁLÓ NANORÉSZECSEKÉK SZERKEZETE ÉS SZINTÉZISE	- 8 -
2.3.	FELKONVERTÁLÓ NANORÉSZECSEKÉK SZEREPE SUGÁRZÁSI KÖLCSÖNHATÁSOKBAN.....	- 11 -
2.4.	KOLLOIDKÉMIAI BEVONATKÉPZÉSI ELJÁRÁSOK.....	- 13 -
2.5.	FELKONVERTÁLÓ NANORÉSZECSEKÉKET TARTALMAZÓ SZOL-GÉL BEVONATOK.....	- 14 -
3.	CÉLKITŰZÉS	- 17 -
4.	KÍSÉRLETI RÉSZ.....	- 18 -
4.1.	PREPARATÍV MUNKA	- 18 -
4.1.1.	<i>Felkonvertáló nanorészecskék előállítása és hőkezelése</i>	<i>- 18 -</i>
4.1.2.	<i>UCNP-tartalmú bevonatok előállítása</i>	<i>- 19 -</i>
4.1.3.	<i>Előállított modellrendszerek összefoglalása.....</i>	<i>- 22 -</i>
4.2.	ELŐÁLLÍTOTT RENDSZEREK JELLEMZÉSE	- 22 -
4.2.1.	<i>Fotonemisszió spektrofluorimetriai jellemzése</i>	<i>- 22 -</i>
4.2.2.	<i>Energiaátadási folyamatok jellemzése</i>	<i>- 23 -</i>
4.2.3.	<i>Szerkezeti elemzés</i>	<i>- 24 -</i>
5.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK.....	- 26 -
5.1.	FELKONVERTÁLÓ NANORÉSZECSEKÉK JELLEMZÉSE.....	- 26 -
5.1.1.	<i>Részecskemorfológia, -méret és szerkezeti jellemzés</i>	<i>- 26 -</i>
5.1.2.	<i>Spektrofluorimetriai jellemzés</i>	<i>- 27 -</i>
5.1.3.	<i>Energiaátadási folyamatok jellemzése</i>	<i>- 29 -</i>
5.2.	FELKONVERTÁLÓ NANORÉSZECSEKÉKET TARTALMAZÓ BEVONATOK JELLEMZÉSE...	- 31 -
5.2.1.	<i>UCNP-tartalmú bevonatok emissziós intenzitásának vizsgálata.....</i>	<i>- 31 -</i>
5.2.2.	<i>UCNP-tartalmú bevonatok szerkezeti elemzése</i>	<i>- 35 -</i>
5.2.3.	<i>Energiaátadási folyamatok jellemzése UCNP@kitozán/üveg bevonatokban</i>	<i>- 40 -</i>
6.	ÖSSZEFOGLALÁS	- 44 -
7.	IRODALOMJEGYZÉK.....	- 46 -
8.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	- 51 -

1. BEVEZETÉS

A dolgozatomban bemutatott kutatómunkát a BME VBK Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszékén, a Kolloidkémia Csoportban végeztem, témámmal illeszkedve a kutatócsoport fő kutatási területéhez, a gyakorlati hasznosíthatósággal rendelkező, nanoszerkezetű vékonyrétegek fejlesztéséhez. A kutatócsoport olyan szilárd halmazállapotú mikrofázisok (kolloidrészecskék, nanorészecskék) és vékony, nanoszerkezetű funkcionális bevonatok nedves kolloidkémiai módszerekkel történő előállításával foglalkozik, melyek gyakorlati alkalmazás szempontjából előnyös tulajdonságokkal bírnak: ilyen például a fényáteresztést növelő; a vízlepergető; az öntisztuló, antibakteriális jellegű fotoaktív; továbbá a gyógyszerhatóanyag-tároló és -leadó intelligens bevonat.¹

A kolloidkémia és a nanotudományok ma is hozzájárulnak a világ fejlődéséhez, a számítástechnika nanoléptékű chipjeitől az autóipar nanokompozit alkatrészein át, az orvosi diagnosztika legújabb vívmányaiig. A nanotechnológia modern, innovatív kutatási területeire kiváló példa az ún. felkonvertáló nanorészecskék előállítása és vizsgálata. Ezzel foglalkoztam én is kutatómunkám során.

A felkonvertáló nanorészecskék (UCNP) képesek az alacsonyabb energiájú – jellemzően közeli infravörös fényt (NIR) – magasabb energiájúvá – jellemzően látható és ultraibolya (UV) fénné – alakítani. Ezt leggyakrabban a részecskék adalékanyagaként használt ritkaföldfémionok különleges tulajdonságai teszik lehetővé: ezen ionok több foton egymást követő elnyelését követően egyetlen, magasabb energiájú fotont emittálnak.²

A felkonvertáló nanorészecskék ígéretes alkalmazási területe például az orvosi képalkotás, a célzott rákterápia, a napelemcellák, a szenzorika, a hamisítás elleni védelem.³⁻⁸ Számos olyan terület van, ahol a felkonvertáló nanorészecskéket tartalmazó kompozit bevonatok kifejlesztése a fő kutatási irány: ide tartoznak az szenzorokhoz használt vékonyrétegrendszer⁹⁻¹², a napelemek^{13,14}, az optikai-elektronikai eszközök^{15,16} és a kijelzők¹⁷.

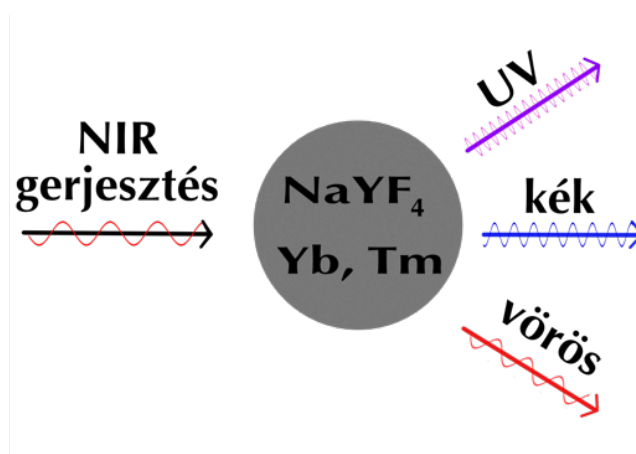
Kutató-fejlesztő munkám fő célkitűzése olyan UCNP-tartalmú kompozit funkcionális bevonatok előállítása volt, amelyekben az emisszió intenzitása összemérhető az UCNP-szuszpenzióban mért intenzitással. A kompozit bevonatok mátrixanyagaként a különféle alkalmazási területeken fontos szilika (amorf szilícium-dioxid), hibrid szilika, illetve kitozán biopolimer szolgált. A legelőnyösebb tulajdonságokkal rendelkező bevonatok modellszínezék-molekulákkal való energiaátadási folyamatait is vizsgáltam, mert számos olyan alkalmazás létezik (például szenzorok^{9,10,12} és biomedicina^{18,19}), amelyek felkonvertáló nanorészecskék és egy szerves molekula közötti energiaátadáson alapulnak.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A felkonvertálás jelensége

A felkonvertálást mutató rendszerek képesek alacsonyabb energiájú, nagyobb hullámhosszú elektromágneses sugárzást – jellemzően a közeli infravörös fényt –, magasabb energiájú, rövidebb hullámhosszú – jellemzően látható és ultraibolya – fénné alakítani (1. ábra). Az ilyen módon történő fotonemissziót anti-Stokes emisszióknak nevezzük, mert az ilyen emissziók során a Stokes-eltolódás (azaz az emissziós és abszorpciós csúcs hullámhosszkülönbsége) negatív.²⁰

A jelenséget mutató rendszerek közül legelterjedtebben a felkonvertáló nanorészecskéket (*Upconverting Nanoparticle* – UCNP) kutatják. A jelenséget a nanorészecskék esetén a bennük adalékanyagként használt ritkaföldfémionok különleges tulajdonságai teszik lehetővé. A magyarázat a felkonvertálás jelenségére az, hogy a rendszer két vagy több kisebb energiájú foton egymást követő elnyelése után egyetlen nagyobb energiájú fotont bocsát ki. Az egy foton elnyelése által már gerjesztett állapotú ionok további energiafelvétele azonban feltételekhez kötött. Ennek létrejöttéhez egy igen komplex összetételű és szerkezetű nanorészecske szükséges. A szakirodalomban az eddig leghatékonyabbnak talált felkonvertáló nanorészecskék egy nehezen gerjeszthető rezgéssel rendelkező – azaz alacsony fononenergiájú – alapvázból (pl. NaYF_4 , LaF_3 , CaF_2)^{2,21}, valamint két különböző típusú lantanoida ionból állnak, mellyel ezt az alapvázat adalékolják. Ezek egyike egy ún. érzékenyítő ion, míg a másik egy ún. aktiváló ion. Az érzékenyítő ionok képesek hatékonyan elnyelni a kívánt hullámhosszúságú gerjesztő sugárzást (pl. az Yb^{3+} ionok a 980 nm hullámhosszú közeli infravörös sugárzást nyelik el), és energiájukat átadják a szomszédos aktiváló ionnak (pl. Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+})²². Több gerjesztési lépést követően az aktiváló ion az energiaszintjétől függően a látható vagy az ultraibolya tartományban történő fotonemisszió mellett relaxálódik.



1. ábra: A felkonvertálás jelenségének sematikus ábrázolása

A lantanoidaionok azért alkalmazhatóak felkonvertálásra, mert gerjesztett, metastabil energiaállapotaik relatíve hosszú élettartamúak, így nagyobb valószínűséggel következhet be egy második foton gerjesztett állapotban való elnyelése. A többszörösen gerjesztett energiaszintről alapállapotba visszatérve pedig lehetővé válik a gerjesztő sugárzáshoz képest nagyobb energiájú foton kibocsátása, azaz az anti-Stokes emisszió. A többszörös gerjesztésre leginkább a háromvegyértékű lantanoidaionok alkalmasak, mert bennük a különböző 4f-4f-elektronátmenetek több NIR-foton konszekutív elnyelését teszik lehetővé.

Az ötlet, miszerint a felkonvertálást kísérő fotonemissziókat lantanoidaionok energiaátadási folyamatai eredményezik, F. Auzeltől származik 1966-ból. Azóta a téma kutatása meghaladta a jelenség fizikai hátterének megértését, ma már annak nanoanyagokban való hasznosítása, az emissziós intenzitás hangolása a fő cél. A felkonvertáló nanorészecskék témájában tudományos áttörést lantanoidaionok adalékolása jelentett alkalmas vázanyagokba.²³ Számos módszer dolgoztak ki UCNP-szintézisre, a részecskék fénymoduláló sajátságainak javítására, hangolására, hasznosítására.

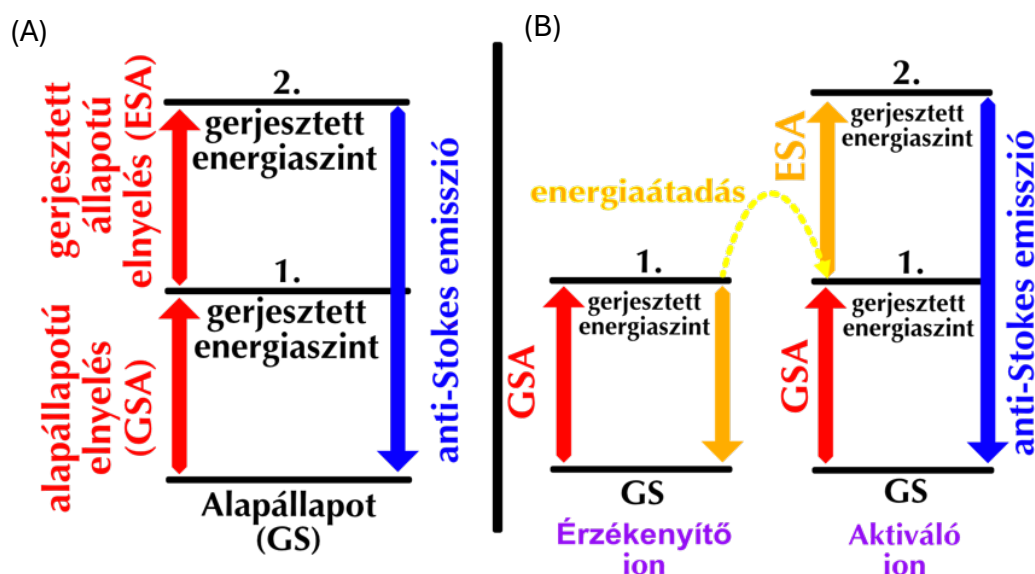
Anti-Stokes emisszió több különböző mechanizmus alapján mehet végbe, a gerjesztő sugárzás hatására egyszerre többféle kölcsönhatás is bekövetkezik a mikrofázist alkotó ionok között. Ezek közül két fő mechanizmust fogok röviden ismertetni.²⁰

Gerjesztett állapotú elnyelés (*Excited state absorption* – ESA)

E jelenség során egy ion legalább 2 fotont abszorbeál. A gerjesztett elektron alapállapotból az első metastabil gerjesztett állapotba kerül, ez az alapállapotú elnyelés (GSA). A gerjesztett állapot megfelelően hosszú élettartama lehetővé teszi egy második foton elnyelését is (2/A. ábra). Ekkor a gerjesztett elektron a második gerjesztett energiaszintre kerül. Ez a gerjesztett állapotú elnyelés (ESA). Relaxáció során az elektron visszasikerül alapállapotba, eközben egy olyan fotont bocsát ki, melynek energiája nagyobb, mint egyenként a két korábban elnyelt foton energiája (természetesen fellép belső konverzió, rezgési relaxáció is a fotonemissziót megelőzően). Az ESA az egyik legkevesbé hatékony mechanizmus a felsoroltak közül, de a jelenség megértése ezen mechanizmus alapján a legegyszerűbb.

Energiaátadás általi felkonvertálás (*Energy transfer upconversion* – ETU)

Alapállapotú gerjesztést (GSA) követő energiaátadáson alapul. Két ion nyel el egy-egy fotont, majd a gerjesztett állapotú érzékenyítő ion átadja az energiát a szintén gerjesztett állapotú aktiváló ionnak (2/B. ábra). Ezután az egyik ion alapállapotba jut vissza, a másik pedig a második gerjesztett energiaszintjére kerül.⁵ Az energiaátadás dipólus-dipólus kölcsönhatásokon keresztül játszódik le, így az ionok elektronrendszereinek átfedése feltétele a folyamatnak. Az ETU a leghatékonyabb mechanizmus.²⁰



2. ábra: Példák a felkonvertálás lehetséges mechanizmusaira: (A) ESA, (B) ETU
(DaCosta és munkatársai nyomán szerkesztett saját ábra)²⁰

Emellett léteznek három vagy több ion kölcsönhatásán alapuló mechanizmusok is, ezek valószínűsége azonban jelentősen kisebb a korábban említetteknél. Ide tartozik pl. az ún. kooperatív felkonvertálás²² és a fotonlavina-effektus.

A felkonvertálás jelenségének számos felhasználási lehetősége van. Az alkalmazások két fő csoportra oszthatóak: egyrészt a kis energiájú NIR-gerjesztés által létrehozott látható vagy UV emissziót más rendszer hasznosíthatja (fotodinámiás terápia, napelemek, fényforrások), másrészt az anti-Stokes emissziós intenzitás környezeti paraméterektől való függése szenzorikai alkalmazásokat tesz lehetővé (pH²⁴, hőmérséklet²⁵). A felkonvertáló nanorészecskék iránt hadászati érdeklődés is mutatkozik: a NIR-látható felkonvertáló tulajdonságokat a NIR-érzékelés területén lehet hasznosítani új generációs éjjellátó szemüvegekben.²⁶

2.2. Felkonvertáló nanorészecskék szerkezete és szintézise

A felkonvertáló részecskék fő komponensei az előző fejezetben röviden tárgyalt alacsony fononenergiájú alapváz, a felkonvertálást mutató adalékionok, valamint a felületi stabilizáló ligandum.

Vázanyag: A felkonvertáló nanorészecskék vázanyaga is részt vesz a gerjesztési és relaxációs folyamatokban a felkonvertáló tulajdonságú adalékionok mellett. Ennek a célnak – részben alacsony fononenergiája miatt – leginkább a NaYF₄ alapváz²⁷ felel meg, de foglalkoznak intenzív emisszióval rendelkező CaF₂, LaF₃, NaLuF₄ és Ba₂LaF₇ alapvázú felkonvertáló nanorészecskék előállításával is.^{21,28–30} Az alapváz adalékionokhoz hasonló méretű kationjait helyettesítik a felkonvertálásért felelős ionok, így azok szubsztitúciós adalékionok.

A NaYF₄ eltérő körülmények között különböző kristályszerkezetekben állítható elő: nagyobb intenzitású anti-Stokes emissziók jellemzik a hexagonális β -NaYF₄ módosulatot, mint az azonos összetételű, de köbös kristályfázisú α -NaYF₄ részecskéket. A köbös, α -rácsban véletlenszerűen telnek be a kationos helyek Na⁺ vagy lantanoida ionokkal, míg a hexagonális, β -fázisban nagyobb rendezettség alakul ki, mert a kristályrácsban háromféle kitüntetett kationos hely található.^{31,32} A rendezetlenebb szerkezetű, α -fázisú nanorészecskék előállítása termodinamikailag kedvezőbb, így ezen szintézisek egyszerűbben kivitelezhetőek.

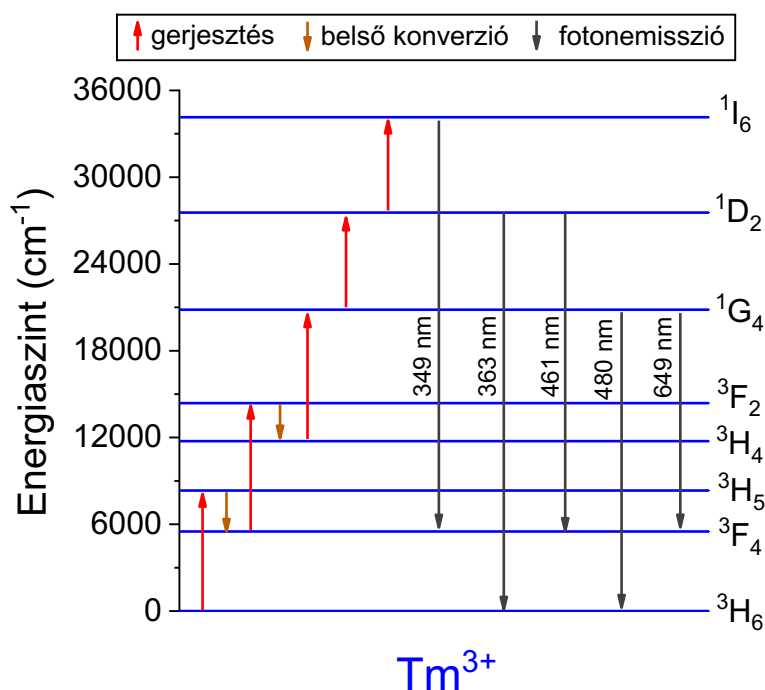
Az adalékionok minősége és mennyisége: A lantanoidaionok kétféle szerepet tölthetnek be, léteznek aktiváló ionok (pl. Er³⁺, Tm³⁺) és érzékenyítő ionok (pl. Yb³⁺). A főbb adalékionokat az 1. táblázatban mutatom be.³³ Az érzékenyítő ion kiválasztásakor a kívánt gerjesztő sugárzás legnagyobb hatásfokú elnyelése a fő szempont, az aktiváló ion esetén pedig a legnagyobb intenzitású anti-Stokes emissziók elérése.²

1. táblázat: Felkonvertálásért felelős ionok

Aktiváló ion	Érzékenyítő ion (zárójelben a gerjesztési hullámhossz)
Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Ho ³⁺ , Eu ³⁺ , Mn ²⁺	Yb ³⁺ (980 nm), Nd ³⁺ (808 nm)

A felkonvertálás hatékonysága függ a választott vázanyag mellett az ionok koncentrációjától is: kis koncentrációk esetén csekély a megfelelő energiaátadási folyamatok valószínűsége, míg nagyobb koncentrációnál más, sugárzásmentes relaxációs utak is megnyílnak (rezgési relaxáció, kvencselés). A felkonvertáló tulajdonságért felelős ionok mennyiségének tehát van egy alapváztól és adalékion minőségétől függő optimális értéke.^{29,34,35} NaYF₄ alapváz esetén az Yb³⁺ érzékenyítő ion optimális mólszázalékos aránya 18–20%, az aktiváló ioné 1,5–3% Er³⁺ és 0,2–0,5% Tm³⁺ esetén (a rácsban található összes lantanoida ionhoz viszonyítva).^{20,36}

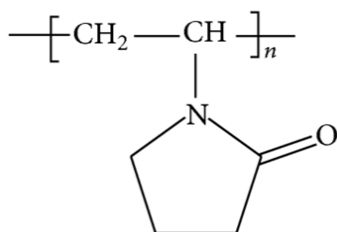
Az aktiváló ionok gerjesztési energiaszintjei alapján az adott ionra jellemző anti-Stokes emissziók rendelkezhetők. A kutatásom tárgyát képező túlium gerjesztett energiaszintjeit és a jellemző fotonemissziók hullámhosszát a 3. ábrán látható energiaszint-diagramon mutatom be.



3. ábra: A túliumion energiaszint-diagramja (DaCosta és munkatársai nyomán szerkesztett saját ábra)²⁰

A legtöbb esetben az alkalmazási területhez hangolt emisszió elérése a cél, ebben pedig nagy szerepet játszik az aktiváló ion minőségének és mennyiségének helyes megválasztása. Például S. Sivakumar és munkatársai LaF₃ : Yb³⁺, Tm³⁺; LaF₃ : Yb³⁺, Er³⁺ és LaF₃ : Yb³⁺, Eu³⁺ felkonvertáló nanorészecskék megfelelő arányban történő együttes alkalmazásával fehér fényforrást fejlesztettek.¹⁷

Ligandumok: Amennyiben a nanorészecske felszínén kismolekulás anyag adszorbeálódik, akkor a megkötött molekula rezgési gerjesztődése miatt megnő a felkonvertáló nanorészecske sugárzásmentes relaxációinak valószínűsége, ezzel pedig csökken az anti-Stokes fotonemisszió intenzitása. A kismolekulás anyagok felületi passziváló hatása elkerülhető különböző szerves ligandumok alkalmazásával. A szakirodalomban olajsavat, citromsavat³⁷, ezek származékait, valamint poli(vinil-pirrolidon) és poli(etilén-glikol) vízoldható polimereket használnak.³¹ A ligandumok másik fő funkciója a mikrofázisok adott polaritású közegben való diszpergálhatóságának biztosítása. A poli(vinil-pirrolidon) (PVP, 4. ábra) például poláris közegben (etanolban és vízben) biztosítja a nanorészecskék diszpergálhatóságát, emellett azok felületéhez adszorbeálódva meggátolja a diszpergáló közeggel történő sugárzásmentes energiaátadások jelentős hányadát.⁴



4. ábra: A PVP szerkezeti képlete

UCNP-szintézis lehetőségei: A nanorészecskék előállításának fő szempontjai az ismételhetőség, a kontrollálható, monodiszperz (szűk méreteloszlású) részecskeméret, az optimális reakcióidő és reakciókörülmények megválasztása. A részecskék alakját és méretét a kristálygóc képződés és -növekedés sebességének befolyásolásával szabályozhatjuk. A felkonvertáló nanorészecskék szintéziséhez legtöbbször szükség van szerves oldószerre is, így a szintézis során vagy után az előállított mikrofázisok poláris közegben való diszpergálhatóságát felületmódosítással szükséges biztosítani.⁵

Felkonvertáló nanorészecskék szintézisére három fő módszert alkalmaznak: hőbontásos, koprecipitációs (együtt-kicsapásos) és szolvotermális szintézis³. A hőbontás az egyik leggyakrabban használt módszer az alkáli-lantanoida-tetrafluorid alapvázú UCNP előállítására (pl. NaYF₄, NaGdF₄, NaLuF₄, LiYF₄, illetve KGdF₄).^{35,38,39} Az eljárás fémorganikus vegyületek termolízisének alapul, magas forráspontú oldószerrel a fémorganikus prekursorok bomlási hőmérséklete fölé melegítenek (>300°C).

A koprecipitációs módszerrel többek között NaGdF_4 , NaTbF_4 , CaF_2 és LaF_3 alapvázú felkonvertáló nanorészecskék állíthatóak elő.^{33,40,41,42} A koprecipitációs reakciók a felsorolt módszerek közül a leggyorsabbak, leghatékonyabbak és viszonylag egyszerűen kivitelezhetők.

A szolvotermális eljárás méret-, alak- és fáziskontrollált, monodiszperz UCNP előállítására alkalmas. A reagenseket alkalmas oldószerben oldják, a kémiai reakció az oldószer kritikus pontja feletti hőmérsékleten és nyomáson játszódik le. A szuperkritikus körülmények a megfelelő reakciósebesség és oldhatóság eléréséhez szükségesek. Ezen körülmények biztosításához autoklávrá van szükség. A jól megválasztott oldószernek köszönhetően alacsonyabb hőmérsékletet igényel, mint a hőbontásos módszer. A legjobb alapvázak fluoridtartalmúak, a szintézishez fluorid prekursorok szükségesek. Ebből következően a nyomástartó reaktor belső felületét korrózióálló védőbevonattal (teflon, titán) látják el. A szintézis során a prekursorban található ionok reakciójából jön létre a kívánt összetételű nanorészecske. A részecskeméret szabályozását és a hidrofil felület kialakítását a hozzáadott felületi ligandumok segítik.^{33,43,44}

2.3. Felkonvertáló nanorészecskék szerepe sugárzási kölcsönhatásokban

A felkonvertáló nanorészecskék hasznosításának egyik alapvető követelménye, hogy a felkonvertálás során keletkező nagyobb energiájú elektromágneses sugárzást valamilyen más *species* hasznosítani tudja. Ehhez hatékony energiaátadást (azaz megfelelő hozzáférhetőséget, távolságot, a gerjesztési és emissziós sávok átfedését) kell biztosítani az energiadonor felkonvertáló nanorészecskék és az akceptorrészecske között.^{45,46}

V. Muhr és munkatársai UCNP felületére adszorbeált színezékmolekulákat (pl. szulforodamin B) vizsgáltak. 980 nm hullámhosszú gerjesztés hatására a színezékmolekulák nem mutatnak fluoreszcenciát, azonban a 980 nm hullámhosszon gerjeszthető felkonvertáló nanorészecske jelenlétében fluoreszkálnak a színezékmolekulák. Az energiaátadás során a donor UCNP zöld anti-Stokes emissziójának élettartama megrövidült, ez alapján Förster-féle rezonáns energiaátadás (FRET) játszódott le. A donor aktiváló ion és az akceptor fluoreszcens színezék közti dipólus-dipólus kölcsönhatások által valósult meg az energiaátadás.⁴⁵

B. Wu és munkatársai SYBR zöld I DNS-színezék gerjeszthetőségét terjesztették ki az infravörös tartományra felkonvertáló nanorészecskék segítségével. A színezékmolekulák és a felkonvertáló nanorészecskék között Förster-féle rezonáns energiaátadást mutattak ki.

A NIR-gerjesztés alkalmazásával jelentősen csökken az autofluoreszcencia mértéke, ami előnyös biológiai érzékelők fejlesztésénél, mert az autofluoreszcencia zajforrás jelfeldolgozáskor.⁴⁷

Chen és munkatársai SARS-CoV-2 tüskefehérje detektálására alkalmas bioszenzort fejlesztettek UCNP felhasználásával. Tipikusan, a fehérjék nagy mérete (COVID tüskefehérje kb. 20 nm méretű) sztérikusan megakadályozza az energiaátadási folyamatokat. Ennek kiküszöbölésére mágneses nanorészecskéket kötöttek a tüskefehérjéhez, mágneses térben a tüskefehérjéhez kötött mágneses arany-nanorészecske energiaátadást mutatott felkonvertáló nanorészecskékkel.⁴⁸

Az energiaátadási folyamatok szintén jelentősek UCNP-tartalmú gyógyszerhatóanyag-leadó rendszerek fejlesztésénél: a felkonvertáló nanorészecskék anti-Stokes emissziója előidézhető a szervezeten belül is, külső, az élő szövetekben mélyre hatoló NIR-gerjesztéssel. A mikrofázisok felületéhez fényérzékeny anyagok rögzíthetőek, melyek az anti-Stokes emisszió hatására szerkezetváltozást szenvednek. Ekkor a fényérzékeny molekulákhoz kapcsolt gyógyszerhatóanyagok felszabadulnak, a szervezetbe jutnak. UCNP segítségével a szervezetre ártalmatlan besugárzással érhető el célzott, fotodinámiás terápia.^{4,5,49} A fotodinámiás terápia általában rákos sejtek elpusztítására irányul célzott módon, a besugárzott területen.⁵⁰ Ebben az emisszió által kiváltott hőmérsékletnövelés (ha van ilyen), illetve – a besugárzás hatására – a gyógyszerhordozó által leadott hatóanyag is szerepet játszhat. A felkonvertáló nanorészecskék emellett – hasonló elvek alapján – biológiai jelzőanyagként is szolgálhatnak képalkotó vizsgálatok során.^{28,33,47}

Nsubuga és munkatársai összefoglalták a felkonvertálás fotodinámiás terápiában való hasznosításának kihívásait: nehézfémmentes érzékenyítő molekula szükséges (pl. szerves színezékek), melyeknek az UCNP felületéhez kell kerülniük, ugyanakkor ezen molekulának a környezettel is érintkeznie kell, hogy szabad oxigéngyökök keletkezzenek a kölcsönhatás termékeként. A felkonvertáló nanorészecskéket ezzel egyidejűleg a kvencselő hatások elkerülése végett védeni szükséges egy olyan vékony héjjal, mely még nem hátráltatja a FRET folyamatát. A vékony védőréteg további fontos tulajdonsága annak biokompatibilitása.⁵¹

A biopolimer mátrixú bevonatok jó modellközegként szolgálhatnak az élő szövetekben bekövetkező folyamatok előrejelzésében.

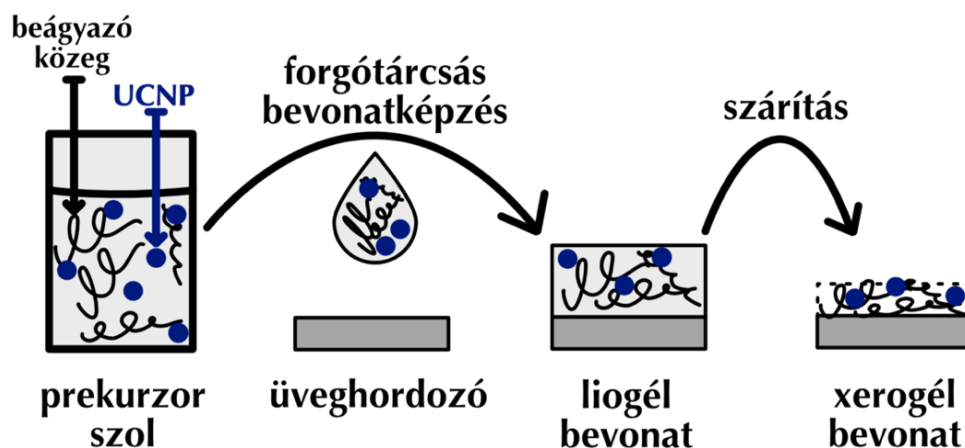
2.4. Kolloidkémiai bevonatképzési eljárások

Egy kompozit rendszer (azaz alkotói előnyös tulajdonságait kiemelő, hátrányosakat háttérbe szorító társított rendszer) tulajdonságait a komponensei, azok aránya, szerkezete és a komponensek között fellépő határfelületi kölcsönhatások befolyásolják. A felkonvertáló nanorészecskéket tartalmazó kompozit vékonyrétegek esetén a rétegvastagság, az adalékolt nanorészecskék és a komponensek közti határfelületi kölcsönhatások is kolloidális léptékűek.

A hozzáadott nanorészecskéket tartalmazó bevonatokat gyakran szol-gél eljárással alakítják ki. Az eljárás alapja az, hogy egy oldatfázisban végbemenő kémiai reakció során a bevonat anyagát képző polimermolekulák vagy nanorészecskék, azaz prekursor szolok keletkeznek. A bevonatot alkotó kolloidrészecskék a reagensek sav- vagy báziskatalizált hidrolízisét követően jellemzően polikondenzációs reakció során jönnek létre.^{52,53}

A szolt ezután különböző bevonatképzési módszerekkel (pl. mártásos vagy forgótárcsás eljárással) egy szilárd hordozó felületére viszik fel, ekkor nagy folyadéktartalmú gél (liogél) keletkezik. Hőkezelés által addig szárítják a bevonatokat, míg a diszpergáló folyadékközeg a vékonyréteg belsejéből is távozik, és az száraz gélle (xerogél) alakul. Emellett a kondicionáló, hőkezelési lépés során még befejeződnek a kémiai reakciók, valamint a bevonat szerkezete is stabilizálódik.⁵⁴

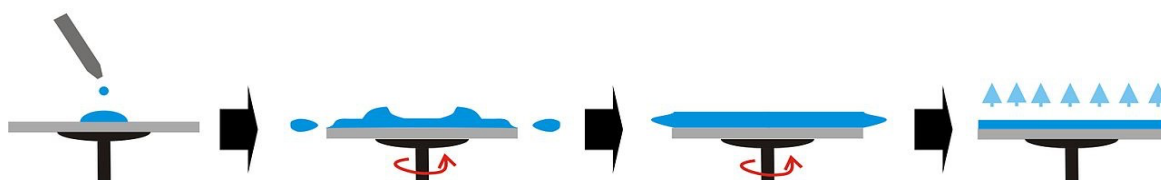
Ha felkonvertáló nanorészecskéket oszlatunk el a bevonatképzésre alkalmas szolban, akkor képesek vagyunk felkonvertálás jelenségét mutató kompozit vékonyrétegek előállítására. A felkonvertáló nanorészecskéket tartalmazó bevonatok előállításának sematikus folyamatábráját az 5. ábrán mutatom be.



5. ábra: A bevonatképzési eljárás sematikus ábrázolása

A forgótárcsás eljárás gyors, hatékony és egyszerű bevonatképzési folyamat. Az eljárás három fő lépésből áll, melyek: a szol felületre adagolása, a folyadék radiális áramlása által hajtott rétegvékonyodás és a közeg elpárolgása által biztosított végső szerkezet kialakulása.⁵⁵

A leválasztott réteg vastagságát a prekursor szárazanyag-tartalma, viszkozitása, a berendezés fordulatszáma és a környezet hőmérséklete határozza meg. A diszpergáló közeg illékonysága kisebb mértékben, de szintén hat a film vastagságára. Ezenkívül a felületen vagy a szolban található szennyezők felületi hibák kialakulásához vezethetnek. További fontos tényező a szubsztrátum megfelelő nedvesíthetősége. A rétegvastagság legegyszerűbben a fordulatszámmal változtatható, a prekursor tulajdonságait a kész bevonat későbbi felhasználása, illetve az alkalmazott nedves kolloidkémiai előállítási folyamat paraméterei szabják meg. A bevonatképzés menetét a 6. ábrán mutatom be.



6. ábra: A forgótárcsás bevonatképzés sematikus ábrázolása⁵⁶

2.5. Felkonvertáló nanorészecskéket tartalmazó szol-gél bevonatok

A szakirodalomban találunk példákat arra, hogy UCNP-szuszpenziót használva rögzítettek felkonvertáló nanorészecskéket különböző hordozókon^{15,57,58}, a részecskék felülethez való adhézióját szolgáló adalékanyagok használata nélkül. Ez a megközelítés azonban nem alkalmas olyan stabil szerkezetű bevonatok fejlesztéséhez, amelyek hosszabb időn keresztül folyamatosan, megbízhatóan használhatóak. Ezért fontos kutatási irány a felkonvertáló nanorészecskék mátrixanyagba való beágyazása, vagy a részecskék immobilizálása az UCNP-rétegre képzett más bevonattal.

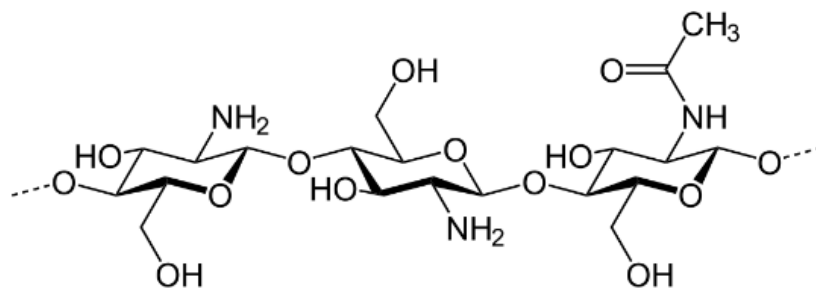
Torresan és munkatársai üvegszubsztrátumra vittek fel felkonvertáló nanorészecskéket, majd erre egy mezopórusos fém-oxid (TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2) réteget forgótárcsás vagy mártásos eljárással, mellyel távlati céljukhoz, optikai hőmérsékletérzékelő fejlesztéséhez kerültek közelebb.⁵⁹ A többrétegű bevonatrendszer anti-Stokes emissziót mutatott, és a porózus szerkezetnek köszönhetően folyadékáteresztő-képességgel is rendelkezett.

Sivakumar és munkatársai szilícium-dioxid mátrixba ágyaztak LaF_3 : Yb, Tm/Er/Ho részecskéket, melyből forgótárcsás módszerrel készítettek kompozit bevonatokat kvarc szubsztrátumra, hogy fehér fényforrást fejlesszenek.¹⁷ *Sudarsan és munkatársai* szilícium-dioxidot és alumínium-oxidot használtak mátrixanyagként UCNP-tartalmú kompozit bevonatok előállításához. Azt találták, hogy dópolt nanorészecskék szilícium-dioxid rétegbe való beépítése jobb emissziós tulajdonságokat eredményezett (a csökkent kvencselő hatások miatt), mintha csak a lantanoida ionokat adalékolták volna szilika mátrixba.⁶⁰

Polimereket is gyakran használnak mátrixanyagként: *Lin és munkatársai* úgy találták, hogy a poli(metil-metakrilát) (PMMA) jó mátrixanyag felkonvertáló nanorészecskék üvegszubsztrátumon vagy akár hőérzékeny szubsztrátumokon történő rögzítésére, mivel nincs szükség a forgótárcsás bevonatképzést követő hőkezelésre.⁶¹ PMMA-ba ágyazott felkonvertáló nanorészecskéket hőmérsékletszenzorok⁶² és optoelektronikai eszközök¹⁶ fejlesztésénél hasznosíthatnak. Polisztirolt is alkalmaztak UCNP és pH-érzékeny színezékmolekulák rögzítésére szén-dioxid-⁹ és ammóniaérzékelők¹⁰ fejlesztése céljából. Fluor- és széntartalmú vegyületeken alapuló, ún. *fluorocarbon* gyantákat⁶³ (mártásos technológiát alkalmazva) és poli(vinil-kloridot)^{11,12} (oldószer elpárologtatása útján történő bevonatképzéssel) is vizsgáltak UCNP-kompozit bevonatok mátrixanyagaként napelemekben és szenzorokban való felhasználás céljából.

A biopolimerek környezetbarát alternatívát jelenthetnek az eddig mátrixanyagként sikeresen alkalmazott szintetikus polimerekhez képest. *Li és munkatársai* cellulóz nanokristály alapú, UCNP-tartalmú bevonatokat állítottak elő biológiai szondák, 3D kijelzők és optikai adattárolás területén való alkalmazásokhoz⁶⁴; míg *Achatz és munkatársai* UCNP-alapú, fluoreszcens oxigénérzékelőket fejlesztettek, etil-cellulóz mátrixú kompozit bevonatot készítettek illékony oldószer (tetrahidrofurán) elpárologtatása által.⁶⁵

A kitozán biopolimer szintén ígéretes anyag lehet az UCNP-tartalmú vékonyrétegek mátrixaként. A kitozán egy olcsó, hozzáférhető bioalapú polimer, amelyet főként rákfélék páncéljából nyernek, a bennük található kitin részleges deacetilezésével.⁶⁶ A kitozán kopolimer, glükózamin és N-acetil-glükózamin egységekből áll (7. ábra). A kétféle ismétlődő egység arányát az acilezettségi fok jellemzi (ez az általam alkalmazott esetben 15–20%).⁶⁷



7. ábra: A kitozánmolekula egy részlete

A kitozán biokompatibilis és biológiailag lebomló anyag, amely jó vízdékonysággal és alacsony citotoxicitással rendelkezik, továbbá felhasználható szerves molekulák (pl. színezékek) számára átjárható bevonatok előállítására.⁶⁸ Ezen tulajdonságok nagy jelentőségűek UCNP-tartalmú kompozit funkcionális bevonatok esetén. A kitozánt eddig csak a fotodinámiás terápiához fejlesztett mag-héj szerkezetű UCNP héjanyagaként vizsgálták^{18,19}; valamint UCNP-tartalmú nanokompozitban (aerogélek és mikrogömbök).⁶⁹ Azonban a kitozán kompozit bevonatok mátrixanyagaként való alkalmazására nincs még példa az irodalomban.

3. CÉLKITŰZÉS

Kutatómunkám célja funkcionális, kompozit vékonyrétegek kialakítása felkonvertáló nanorészecskék felhasználásával. Olyan modellrendszereket fejleszték, amelyekben tanulmányozni lehet a felkonvertáló nanorészecskék emissziós intenzitását, valamint a gyakorlati alkalmazások szempontjából fontos energiaátadási folyamatokat felkonvertáló nanorészecskék és színezékmolekulák között. A nanorészecskék szerves komponensekkel kialakított sugárzási kölcsönhatásai fontos szerepet játszanak többek közt a korábbiakban már említett fotodinámiás rákterápiában, valamint szenzorikai és fotovoltaikus alkalmazásokban.

Céljaimat az alábbiak mentén tervezem megvalósítani:

1. NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ felkonvertáló nanorészecskéket állítok elő szolvotermális eljárással. Az előállított szuszpenziók 980 nm hullámhosszon történő gerjesztés mellett mérhető emisszióját spektrofluoriméterrel jellemzem, kristályfázisát röntgendiffraktométerrel azonosítom. Vizsgálom az emissziós intenzitás változását a hőmérséklet függvényében.
2. Felkonvertáló részecskéket tartalmazó, eltérő mátrixanyagú (kompakt, mezopórusos és hibrid szilika, valamint kitozán biopolimer) kompozit bevonatokat alakítok ki forgótárcsás (*spin-coating*) eljárással. A kitozán mátrixanyag vizsgálata újdonságot jelent ebben a kutatómunkában, mivel – legjobb tudomásom szerint – a szakirodalomban még nem vizsgáltak UCNP-tartalmú kitozánbevonatokat. Elvégzem az előállított vékonyrétegek szerkezeti jellemzését spektroszkópai és mikroszkópos módszerekkel, továbbá a nanorészecske-tartalmú bevonatok emissziós tulajdonságainak spektrofluorimetriai vizsgálatát. Fontos cél, hogy az összetétel, a rétegszerkezet és a rétegleválasztást követő hőkezelési paraméterek változtatásával a lehető legnagyobb emissziós intenzitást mutassák a bevonatok, mivel ez szinte minden alkalmazási lehetőség esetén.⁷⁰ Céлом megtalálni azt a mátrixanyagot, mellyel a legnagyobb emissziós intenzitás érhető el.
3. Tanulmányozom Rodamin 6G színezékmolekulák és felkonvertáló részecskék sugárzási kölcsönhatását szuszpenzióban, valamint a színezékoldatba helyezett kompozit bevonatminták felhasználásával. A színezékmolekulák és a gerjesztett felkonvertáló kolloidrészecskék közti Förster-féle rezonáns energiaátadás számos gyakorlati hasznosítás egyik alapvető feltétele, kutatómunkám során ezen folyamatokat jellemzem a megfelelő modellrendszerekben.

Távlati célom a felkonvertáló nanorészecskéket tartalmazó kompozit bevonatok optikai szenzorokban való alkalmazása.

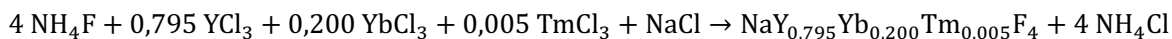
4. KÍSÉRLETI RÉSZ

A kísérleteim során használt anyagok, eszközök és műszerek részletes adatai a Mellékletben olvasható.

4.1. Preparatív munka

4.1.1. Felkonvertáló nanorészecskék előállítása és hőkezelése

A 0,5 mol% túliummal és 20 mol% itterbiummal adalékolt NaYF₄ alapvázú nanorészecskéket szolvotermális módszerrel állítottam elő, etilén-glikol oldószert és poli(vinilpirrolidon) (PVP) felületi ligandumot használva, az eredetileg *Lisjak és munkatársai* által közölt eljárás alapján.⁷¹ A szervesetlen sókat és a PVP-t etilén-glikolban oldottam fel teflon főzőpohárban (mennyiségek 2. táblázatban), majd 80 °C-on kevertettem. A reakcióelegyet rozsdamentes acél autoklávba helyeztem (térfogatkitöltés szobahőmérsékleten, légköri nyomáson 50%), majd 200 °C-on 12 órán át hőkezelttem kemencében. A reakcióegyenlet a következő volt:

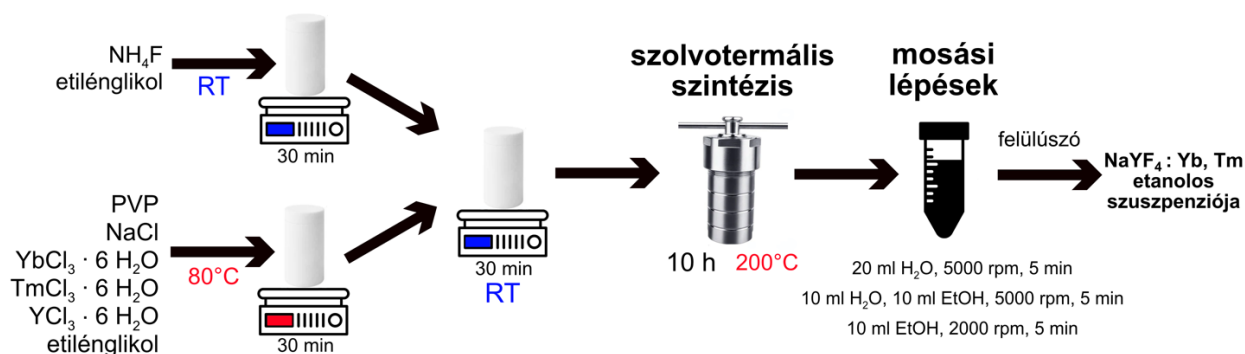


2. táblázat: A szintézis során bemért anyagok mennyisége

anyag	bemérendő tömeg [g]
NaCl	0,2104
PVP ($M=40\,000 \text{ g/mol}$)	1,2826
YbCl ₃ · 6 H ₂ O	0,1395
TmCl ₃ · 6 H ₂ O	0,0035*
YCl ₃ · 6 H ₂ O	0,4341
NH ₄ F	0,2104

* 0,0300 g TmCl₃ · 6 H₂O 5,00 ml etilén-glikolban való feloldása 80 °C-on, ebből az oldatból 575 µl felhasználása

Szobahőmérsékletre (RT) történő lehűlés után a terméket több centrifugálási lépésben (*HERMLE Z 36 HK*, 5000 rpm, 5 perc) desztillált vízzel és etanollal mostam. Az így kapott stabil etanoszuszpenzió szárazanyag-tartalmát oldószer-elpárologatást követő tömegmérés alapján határoztam meg. A szuszpenziót a nanorészecskék jellemzéséhez és kompozit bevonatok előállításához használtam fel. A szintézis pontos lépései a 8. ábrán láthatóak.



8. ábra: A szintézist összefoglaló folyamatábra

A porminták kb. 20 mg (de pontosan ismert) tömegű részletét 20 perc felfűtés után 10 órán át 120 °C-on vagy 30 percig 450 °C-on hőkezelttem. Megmértem a minták tömegét a hőkezelést követően is. Félretettem hőkezelés előtti pormintát is a későbbi vizsgálatokhoz.

A hőkezelt porok fluorimetriás vizsgálatához szükséges volt továbbá a részecskék etanolban való újradiszpergálása, ezt ultrahangfürdő (10 perc) és vortex keverőkészülék segítségével valósítottam meg.

4.1.2. UCNP-tartalmú bevonatok előállítása

A szubsztrátum előzetes tisztítása:

Az előállítani kívánt bevonatokat megtisztított üveghordozókra vittem fel. A tisztítást az alábbi vegyszerek felhasználásával végeztem: Ultra mosogatópor, 10 tömegszázalékos kénsavoldat, izopropanol, ultratiszta víz.

Kezdetben félbevágtam mikroszkóp tárgylemezeket. Az így kapott 38x26x1 mm méretű üveghordozókat először a mosogatópor oldatába mártottam, majd ultratiszta vízzel leöblítettem azokat. Ezzel a lépéssel az üveggyártáshoz használt adalékanyagokat és szennyezőket igyekeztem eltávolítani az üvegfelületről. Ezután papírvattával szárazra töröltem az üveglapokat, és megismételtem az előző lépéseket kénsavoldattal is. Ekkor a felületi hidroxilcsoportokat protonáltam. Ezt követően izopropanolos vattával törölgettem át az üvegeket, majd leöblítettem izopropanollal, végül ultratiszta vízzel. Utolsó lépésként 70 °C-os szárítószekrénybe helyeztem a megtisztított üveghordozókat.

Az ellipszometriai méréshez izopropanollal tisztított szilíciumhordozóra készítettem bevonatokat.

Bevonatrendszer előállítás:

Egykomponensű UCNP-bevonat: Először beágyazó közeget nem tartalmazó vékonyrétegeket képeztem 10 mg/ml szárazanyagtartalmú etanolos UCNP-szuszpenzióból forgótárcsás módszerrel *Specialty Coating Systems 6800 Spin Coater* készülékkel. 30 µL térfogatú cseppel vittem fel 7000 rpm fordulatszámmal forgó üveghordozóra, a gyorsulás időtartama 20 s, a sebességtartásé 60 s, a fékezése 5 s volt. A bevonatképzést háromszor ismételttem.

Kompozit bevonatok: A különböző mátrixanyagba (kompakt és mezopórusos szilícium-dioxid, hibrid szilícium-dioxid és kitozán biopolimer) ágyazott felkonvertáló nanorészecskékből álló kompozit bevonatokat szintén forgótárcsás (*spin-coating*) módszerrel állítottam elő üvegszubsztrátum felületén. Az ellipszometriai mérésekhez szilíciumlapra képzett kitozán mátrixú bevonatmintát is készítettem.

A szervetlen oxid mátrixanyagú (eltérő szerkezetű SiO_2) bevonatokat szol-gél módszerrel készítettem: a bevonatképzési eljárás alapja szilícium-alkoxidok savkatalizált hidrolízise és polikondenzációja etanol közegben. Az amorf, kompakt (legfeljebb mikropórusos) szilikarétegeket a következő összetételű, 100 ml össztérfogatú prekursor szolból állítottam elő: $n(\text{TEOS}) : n(\text{etanol}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 4,75 : 7,2 \cdot 10^{-4} : 4,00$.^{72,73} Mezőpórusos szilikabevonat esetén az előző szol 35 ml térfogatú részletéhez 22 ml 2 g P123 triblokk-kopolimert tartalmazó etanolos oldatot öntöttem.⁷⁴ Hibrid szilika esetén pedig $n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{etanol}) = 1 : 10 : 7,7$ összetételű oldathoz öntöttem $n(\text{MTES}) : n(\text{CTAB}) : n(\text{etanol}) = 1 : 0,2 : 1$ oldatot úgy, hogy az $n(\text{TEOS})/n(\text{MTES})$ molarány 1, az össztérfogat 100 ml volt.⁷⁵ A prekursor szolokat a megfelelő térfogatú (mérőhengerrel vagy automata pipettával kimért) folyadékok összeöntésével, kevertetés mellett állítottam elő, és a szolkészítést követő napon használtam fel bevonatképzésre.

A kitozánbevonatokat az oldószer (víz) elpárolgásával állítottam elő kitozánoldat felhasználásával. A kitozánoldatot 0,5 g kitozán 49,5 g 1 m/m%-os ecetsavat tartalmazó vizes oldatban történő feloldásával készítettem. Az oldatot 24 órán át kevertettem, majd centrifugáltam (30 perc, 4000 rpm) az oldhatatlan (nem tökéletesen deacetilezett) kitozánmolekulák eltávolítása érdekében.

A diszpergálendő nanorészecskéket az UCNP-szintézis termékeként kapott etanolos szuszpenzió centrifugálásával (5 perc, 5000 rpm) választottam el a diszpergáló közegtől. A megfelelő mennyiségű felkonvertáló nanorészecskét vortex keverő és ultrahangfürdő segítségével diszpergáltam a különböző prekursor szolokban vagy kitozánoldatban, így 10 mg/ml UCNP-tartalmú szuszpenziót kaptam. NaYF₄-alapvázú UCNP esetén maximum 10 mg/ml töménységű stabil szuszpenzió volt előállítható valamennyi prekursor szol esetén korábbi eredményeim alapján.

A forgótárcsás bevonatképzés paraméterei a következők voltak: A kompakt szilika mátrixanyaghoz 30 µl térfogatú cseppet és 6800 rpm fordulatszámot használtam, pórusos és hibrid szilícium-dioxid bevonatokhoz 30 µl térfogatú cseppet és 6500 rpm fordulatszámot, a kitozán mátrix bevonatokhoz pedig 50 µl cseppet és 7000 rpm fordulatszámot. Az adott sebességen tartózkodási idő minden esetben 60 s volt 20 s gyorsulást követően. Korábbi TDK eredményeim alapján a szubsztrátumokra három UCNP-tartalmú réteget vittem fel, a rétegek között 5 perces, szobahőmérsékleten történő szárítási lépéssel (rétegvastagság és UCNP-tartalom emissziós intenzitásra gyakorolt hatását l. a Mellékletben).

A szol-gél bevonatok végleges, stabilizált szerkezetének eléréséhez a szerves-oxid mátrixú bevonatok esetén kondicionálásra, azaz egy hőkezelési lépésre volt szükség. A hőkezelési hőmérséklet kompozit bevonatok anti-Stokes emissziós intenzitására gyakorolt hatásának vizsgálatához a SiO₂ mátrixú mintákat kemencébe (*Nabertherm B170*) helyeztem, és egy alacsonyabb (120 °C, 20 perc felfűtés, 10 óra hőntartás), illetve egy magasabb hőmérsékletű (450 °C, 20 perc felfűtést követő 30 perc hőntartás a kompakt; 5 °C/perc felfűtési sebesség, 1 óra 480 °C-on tartás a pórusos és 5 °C/perc felfűtési sebesség, 2 óra 400 °C-on való hőkezelés a hibrid SiO₂ bevonatok esetén) hőkezelési programot állítottam be. A magasabb hőmérsékletű hőkezelési paramétereket a stabil szerkezet elérése érdekében választottam a Kutatócsoport korábbi eredményei alapján, elkerülve a bevonatok jelentős zsugorodását és repedezését. A kitozán mátrixú kompozit bevonatokat 24 órán keresztül szobahőmérsékleten, levegőn szárítottam, a bevonatok szerkezete a víz elpárolgása által stabilizálódott (a bevonat egyensúlyba kerül a levegőben levő vízgőzzel).

Valamennyi mátrixanyag esetén készítettem felkonvertáló nanorészecskéket nem tartalmazó bevonatokat is referenciamérések kivitelezéséhez.

4.1.3. Előállított modellrendszerek összefoglalása

A modellrendszerek sokrétősége végett egységes jelölésrendszert vezetnek be a bevonatok jellemzésére. A szubsztrátumtól kezdve felfelé haladva sorolom fel a képzett bevonatrétegek vázanyagát balról jobbra, a felkonvertáló nanorészecskéket tartalmazó kompozitokat pedig UCNP@„mátrix” kifejezéssel jelölöm.

A képzett bevonatok összefoglalását a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: Az előállított modell bevonatrendszerek összefoglalása

Bevonat típusa	Bevonat jelölése	UCNP környezete	Bevonat szárítása
Egykomponensű	UCNP/üveg	levegő	Szobahőmérsékleten
Szervetlen-oxid mátrixú kompozit	UCNP@kSiO ₂ /üveg	kompakt szilika	Hőkezelés útján
	UCNP@pSiO ₂ /üveg	mezopórusos szilika	Hőkezelés útján
	UCNP@hSiO ₂ /üveg	hibrid szilika	Hőkezelés útján
Biopolimer mátrixú kompozit	UCNP@kitozán/üveg	kitozán	Szobahőmérsékleten

Az egyes bevonatok képzéséhez (a szol terítéséhez és a liogél bevonat szárításához) alkalmazott paramétereket a 9. ábrán foglalom össze.

30 µL csepptérfogat, 8500 rpm Hőkezelési lépés: 120 °C, 10 h vagy 450 °C, 0,5 h	30 µL csepptérfogat, 6500 rpm Hőkezelési lépés: 120 °C, 10 h vagy 480 °C, 1 h	30 µL csepptérfogat, 6500 rpm Hőkezelési lépés: 120 °C, 10 h vagy 400 °C, 2 h	50 µL csepptérfogat, 6000 rpm Nem szükséges hőkezelés Szárítás szobahőmérsékleten
↓	↓	↓	↓
UCNP-tartalmú kompakt SiO ₂ mátrixanyagú kompozit bevonat	UCNP-tartalmú pórusos SiO ₂ mátrixanyagú kompozit bevonat	UCNP-tartalmú hibrid SiO ₂ mátrixanyagú kompozit bevonat	UCNP-tartalmú kitozán mátrixanyagú kompozit bevonat
üvegszubsztrátum	üvegszubsztrátum	üvegszubsztrátum	üvegszubsztrátum

9. ábra: Az előállított kompozit bevonatok összefoglalása - bevonatképzés és kondicionálás paraméterei

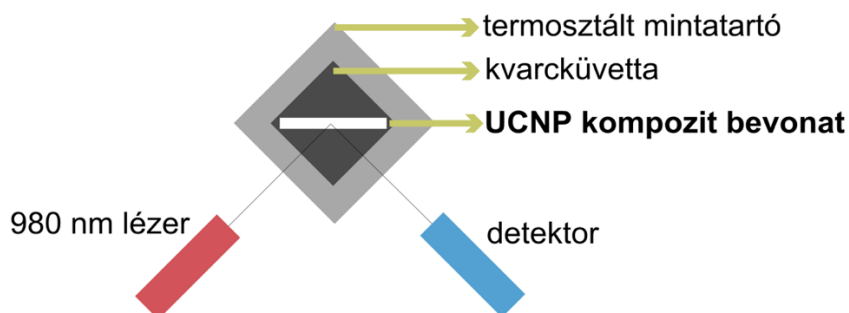
4.2. Előállított rendszerek jellemzése

4.2.1. Fotonemisszió spektrofluorimetriai jellemzése

A felkonvertáló nanorészecskék emisszióját fluoreszcencia-spektroszkópiával (*Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5*) vizsgáltam, gerjesztő sugárforrásként 980 nm hullámhosszú monokromatikus CW (folytonos hullámú) lézerefényforrást használtunk.

1 mg/ml etanos UCNP-szuszpenzió emissziós spektrumát 20,0 °C-on termosztált 1 cm optikai úthosszú kvarcküvetében, 300–700 nm hullámhossztartományban vettem fel, 1 nm lépésközzel, 0,5 s tartózkodási idővel, 1,85 nm résszélességgel és 1,81 W lézerteljesítménnyel. A kompozit bevonatok emissziós spektrumát ugyanezen paraméterekkel rögzítettem, az egyetlen különbség a szilárd mintákhoz alkalmas mintatartó használata és a rés 4,5 nm szélességre állítása volt. A mért emissziós intenzitás függ a készüléktől, a mérési elrendezéstől és a mérés paramétereitől. Minden bevonat mérése során valamennyi paraméter értéke megegyezett, és a spektrumokat ugyanazon készülékkel és mintatartóval vettem fel, így ezen mérések eredménye összehasonlítható.

A hőmérsékletfüggés vizsgálata csak küvetta mérésére alkalmas mintatartóban végezhető el, mert ebben az esetben megoldott a minta termosztálása. Így a szuszpenziók mérése egyszerűen kivitelezhető volt, a bevonatok vizsgálatához azonban hosszában, 3 egyenlő részre kellett vágnom a mikroszkóp tárgylemezen előállított mintákat. Méréseimet a középső mintarészlettel végeztem (11–12 mm szélességűre vágott darab), ezt helyeztem el az üres küvetében kb. 45° szögben. A mérési elrendezést a 10. ábra mutatja. Az adott hőmérséklet beállítását (20,0–50,0 °C tartományon) követően további 10 percet vártam minden esetben, hogy a küvetta, a benne levő levegő és a minta hőmérséklete is biztosan elérje a beállított értéket.



10. ábra: A bevonatminta elhelyezkedése a küvetében; hőmérsékletfüggés és energiaátadási folyamatok vizsgálatához alkalmazott kísérleti elrendezés

4.2.2. Energiaátadási folyamatok jellemzése

A felkonvertáló nanorészecskék és a fluoreszcens színezékmolekulák közötti energiaátadási folyamat jellemzéséhez a nanorészecskék etanos szuszpenziójához Rodamin 6G (R6G) színezékoldatot adtam, és felvettem az emissziós spektrumát a fentiekkel megegyező paraméterek mellett. A színezékkoncentráció mintánként változott (0–20 µM), míg az UCNP-tartalom állandó volt (1 mg/ml).

Hasonló méréseket végeztem a bevonatmintákkal is, az UCNP-tartalmú kitozán mátrixú bevonatot különböző koncentrációjú (0–100 μM) színezékoldatokba merítve. A bevonatokhoz alkalmazott mérési elrendezés azonos a hőmérsékletfüggés vizsgálatánál ismertetettel (ez a 10. ábrán látható).

4.2.3. Szerkezeti elemzés

Megjegyzés: A nanorészecskék és bevonataik jellemzésében, az AFM, TEM, XPS és XRD mérések kivitelezésében külső partnereink voltak segítségünkre. A spektroszkópai, ellipszometriai és vízperemszögmérési vizsgálatokat a Kolloidkémia Csoport műszereivel végeztük.

A nanorészecskék morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkóppal (*JEOL JEM-100 CXII*) jellemeztük. A mérés előtt a részecskéket víz-levegő határfelületre vittük fel, majd Formvar-filmmel bevont rézrácsra helyeztük át. A TEM-felvételek alapján, legalább 200 részecske megméréssel határoztuk meg a részecskék átlagos átmérőjét, annak szórását és a méreteloszlást.

A részecskék kristályfázisát a hőkezelés előtt és után röntgendiffraktométerrel (*Philips PANalytical X'pert Pro*, Cu-K α , $\lambda = 0,1542$ nm sugárzás) jellemeztük. A részecskék etanolos szuszpenziójából 70 °C-on történő szárítással, majd hőkezeléssel állítottam elő a pormintákat, ugyanazokkal a paraméterekkel, mint amelyeket a bevonatoknál alkalmaztam (120 °C és 450 °C). A méréseket a $2\theta = 4\text{--}84^\circ$ tartományban végeztük 40 kV mérőfeszültség, 30 mA röntgensőre adott áram mellett, 5 s integrálási idővel és $0,0167^\circ$ lépésközzel.

A kompozit bevonatok felületi morfológiáját atomerő-mikroszkópiával (*atomic force microscopy*, AFM) jellemeztük egy *AIST-NT SmartSPM 1000* típusú AFM készülékkel kopogtató (*tapping*) üzemmódban, *PPP-NCHR20 NanoSensors* tűvel (a tű névleges sugara $r < 20$ nm). A felületekről magassági és fázisképeket rögzítettünk. A kiértékelést *Gwyddion* szoftverrel végeztük.

Az üveghordozó és a bevonatok transzmissziós spektrumát UV-Vis spektrofotométerrel (*Analytik Jena Specord 200*) vettem fel 350–1100 nm hullámhossz-tartományban, levegő referenciával, 10 nm/s pásztázási sebességgel és 1 nm felbontással.

A kitozánbevonatok rétegvastagságának és törésmutatójának jellemzéséhez spektroszkópai ellipszometriát alkalmaztam. A mérést *Semilab's PS-2000* ellipszométerrel végeztem. A vizsgálat során a vékonyréteg pórusszerkezetében bekövetkező gőzabszorpciót (pl. vízgőz) lépésről lépésre tanulmányozzuk. A mérési technikával pórusos vékonyrétegek törésmutatója, rétegvastagsága, nyitott porozitása és pórusméret-eloszlása számítható. A mérés során az adszorpciós anyag gőze a pórusrendszerben kondenzálódik, ami effektív törésmutató-eltolódást okoz. Kitozánbevonatok esetén tanulmányozhatjuk a vízgőz abszorpcióját, mely a higroszkópos rétegek duzzadásához, így törésmutatójának megváltozásához vezet. Ebből számítható a felvett víz mennyisége az effektív közeg közelítés (Lorentz-Lorenz) alapján amennyiben csak a bevonat vastagsága változik a duzzadás során. UCNP-tartalmú és UCNP-mentes referencia kitozánbevonatokat vizsgáltunk szilícium szubsztrátumon. Az abszorpciós és deszorpciós (csökkenő vízgőztenzió) izotermákat 24 °C-on vettük fel ultratiszta desztillált víz gőzterében. A mérést a 173,6–971,5 nm-es hullámhossztartományon végeztük 60°-os (beesési)szögben. A törésmutatót és a kezdeti filmvastagságot nulla relatív nyomáson a Cauchy-modell segítségével határoztuk meg *Semilab Ltd. SEA* szoftverrel.

A röntgen fotoelektron-spektroszkópai (*X-Ray photoelectron spectroscopy*, XPS) méréseket *Thermo Scientific ESCALAB Xi⁺* készüléken végeztük. A törzselektronok ionizációja alapján atomi összetételt határoztunk meg a minta felületéről, 900 µm sugarú területről, Al K α ($\lambda = 0,8340$ nm) sugárforrás segítségével. Mélységi eloszlási információt *MAGCIS* Ar ionmaratás segítségével kaptunk klaszter módban (8 keV, 45° beesési szög, 500-as klaszterméret). 0,1 eV lépésközzel, 50 ms tartózkodási idővel rögzítettünk szilícium (2p), oxigén (1s), szén (1s), nitrogén (1s), nátrium (1s), ittrium (3d) és fluor (1s) spektrumokat. A nanorészecskékben szintén kis mennyiségben jelen lévő Yb és Tm elemek kimutatásához a készülék nem volt elég érzékeny. A kiértékelés *CasaXPS* szoftverrel történt, atomszázalékos összetételt *Althermo* könyvtárból származó érzékenységi adatok segítségével kaptunk.

A kitozánbevonatok nedvesíthetőségét is tanulmányoztuk: ülőcsepp-módszerrel, cseppfelépítés-cseppelvétel technikáját alkalmazva meghatároztuk a referencia és UCNP-tartalmú kompozit kitozánbevonatok haladó és hátráló peremszögét (ultratiszta víz-levegő-kitozán határfelületen) szobahőmérsékleten, 70% páratartalom mellett. A folyadékcsepp digitális képéről *ADVANCE* szoftverrel valós időben olvastam le a meghatározott peremszöget. Minden mérés esetében 6 csepp adataiból számoltam az eredmények átlagát és szórását.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

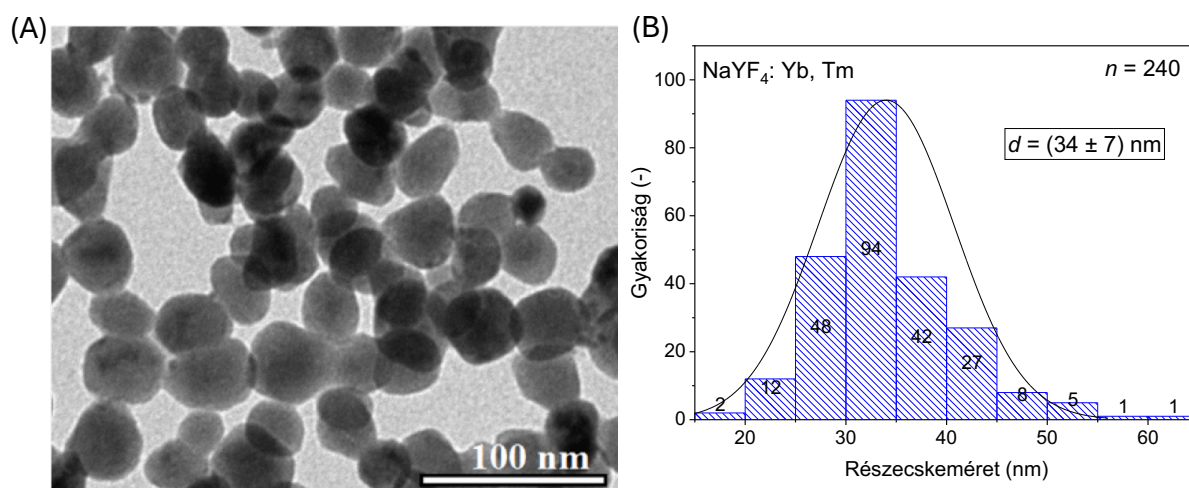
5.1. Felkonvertáló nanorészecskék jellemzése

Két különálló szintézis során kapott etanolos UCNP-szuszpenzió szárazanyagtartalma $(15,3 \pm 0,6) \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ és $(13 \pm 1) \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ volt.

A bepárolt szuszpenziókból visszamaradt UCNP-porok hőkezelés során bekövetkező tömegváltozása a 120 °C-on történő kezelés esetén elhanyagolható volt, a 450 °C-os hőkezelés esetén pedig 9% tömegcsökkenést tapasztaltam. Ez valószínűleg a szerves felületi stabilizátor (PVP) bomlásának, degradációjának következménye. Továbbá a pormintában még a szárítás után is lehet kis mennyiségben etanol, illetve a levegő páratartalmából származó víz – ezeknek a távozása is okozhatta részben a tömegcsökkenést.

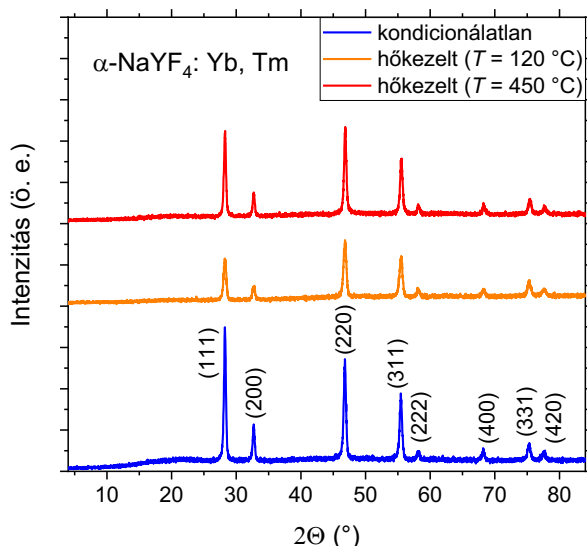
5.1.1. Részecskemorfológia, -méret és szerkezeti jellemzés

A NaYF₄: 20% Yb³⁺, 0,5% Tm³⁺ nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópos képe és számított méreteloszlása a 11. ábrán látható. A részecskék közel gömb alakúak és viszonylag szűk méreteloszlásúak, az átlagos részecskeátmérő (34 ± 7) nm.



11. ábra: NaYF₄: Yb, Tm UCNP (A) TEM felvétele és (B) a részecskék méreteloszlása, ahol n a vizsgált részecskék darabszáma (-), d az átlagos részecskeméret (nm)

A 12. ábra a 120 °C és 450 °C hőmérsékleten való hőkezelésen átesett porminták diffraktogramját hasonlítja össze a nem hőkezelt mintákkal.

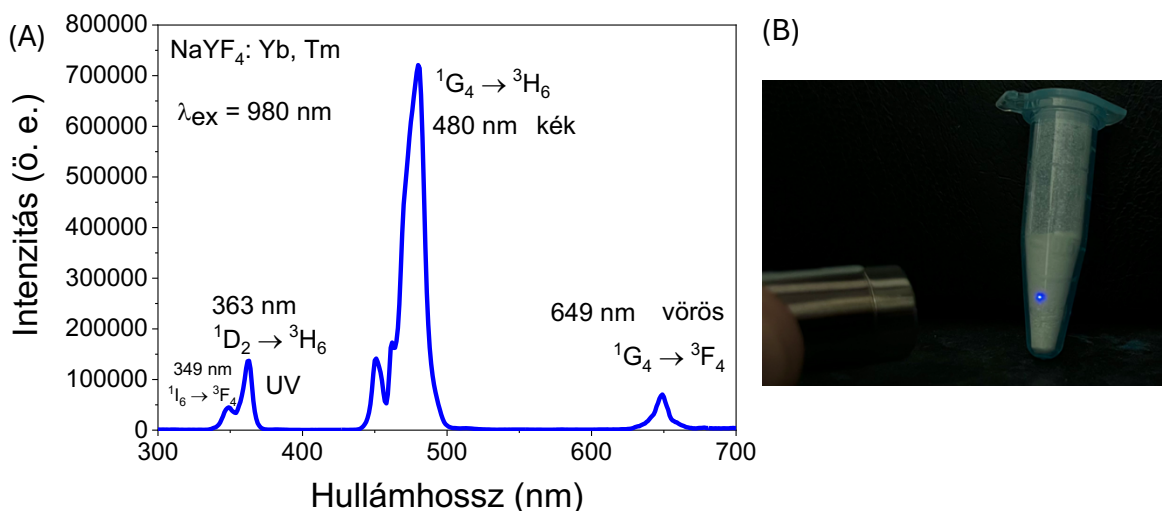


12. ábra: A kondicionálatlan és hőkezelt UCNP röntgendiffraktogramja a köbös kristályfázisra jellemző csúcsok Miller-indexeinek feltüntetésével (JCPDS No. 77-2042)

Az előállított nanorészecskék kristályfázisa az adatbázis szerint köbös (α). A hőkezelés hatására a kristályfázis nem változott meg (lásd a 12. ábrán).

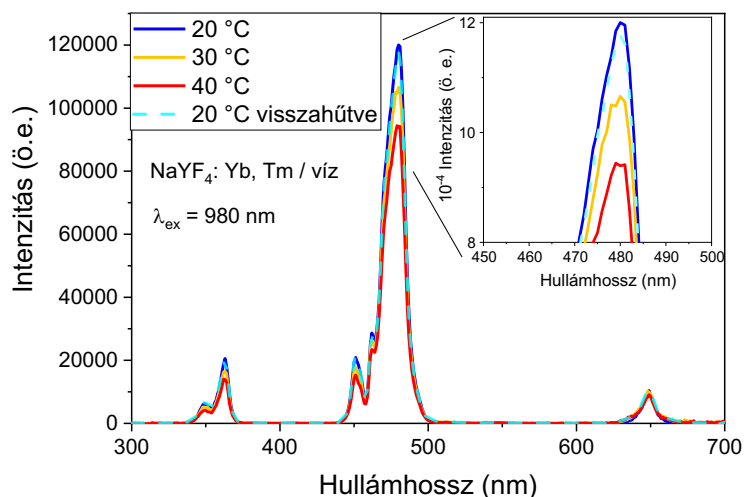
5.1.2. Spektrofluorimetriai jellemzés

Az előállított NaYF₄: 20% Yb³⁺, 0,5% Tm³⁺ 1 mg/ml koncentrációra hígított etanolos szuszpenziója 980 nm hullámhosszú besugárzás esetén intenzív látható és UV emissziót mutat. Az emissziós csúcsok a szakirodalmi adatoknak megfelelő hullámhosszokon mérhetőek²². A 13. ábra mutatja az emissziós spektrumot és az adott csúcsokhoz tartozó energiaátmeneteket³³ túlium és itterbium adalékiont tartalmazó UCNP esetén.



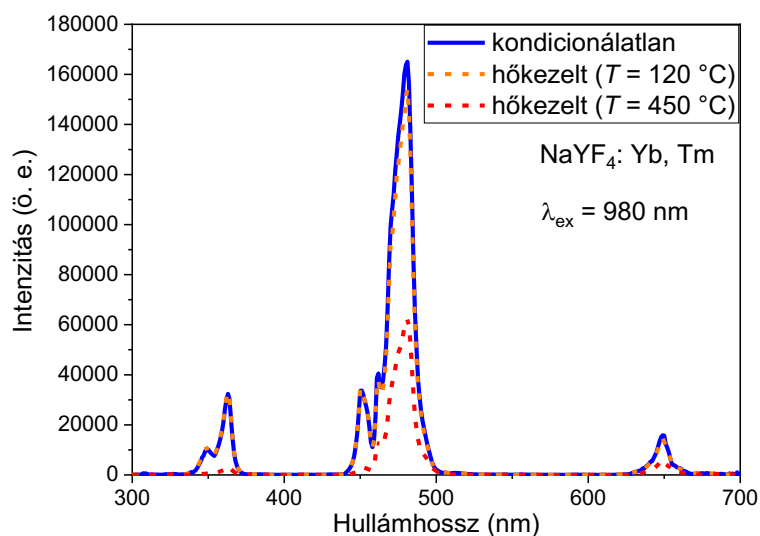
13. ábra: (A) 1 mg/ml UCNP-tartalmú etanolos szuszpenzió emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézergyjlesztés mellett, (B) UCNP-por NIR lézer-pointerrel megvilágítva

Vizsgáltam a hőmérséklet változtatásának hatását a felkonvertáló emissziós intenzitásra 20,0–40,0 °C között. Az etanolos és vizes közegű szuszpenzió esetén is megállapítható, hogy a hőmérséklet emelésével csökken az emissziós intenzitás, azonban a felmelegítést követően az eredeti hőmérsékletre visszahűtött szuszpenziók esetén újra a kiindulási intenzitás mérhető, tehát a melegítés hatására megfigyelt intenzitáscsökkenés reverzibilis. A 14. ábrán a vizes szuszpenzióban való mérés eredményét mutatom be, etanolos közegben hasonló következtetések vonhatók le.



14. ábra: 1 mg/ml vizes UCNP-szuszenzió emissziós spektruma különböző hőmérsékleteken 980 nm hullámhosszú lézergerjesztés mellett

A hőkezelt porokból 1 mg/ml UCNP-tartalmú etanolos szuszpenziót készítettem, majd ezeket spektrofлуорiméterben vizsgáltam. A különböző előéletű felkonvertáló nanorészecskék emissziós intenzitását a 15. ábrán mutatom be.

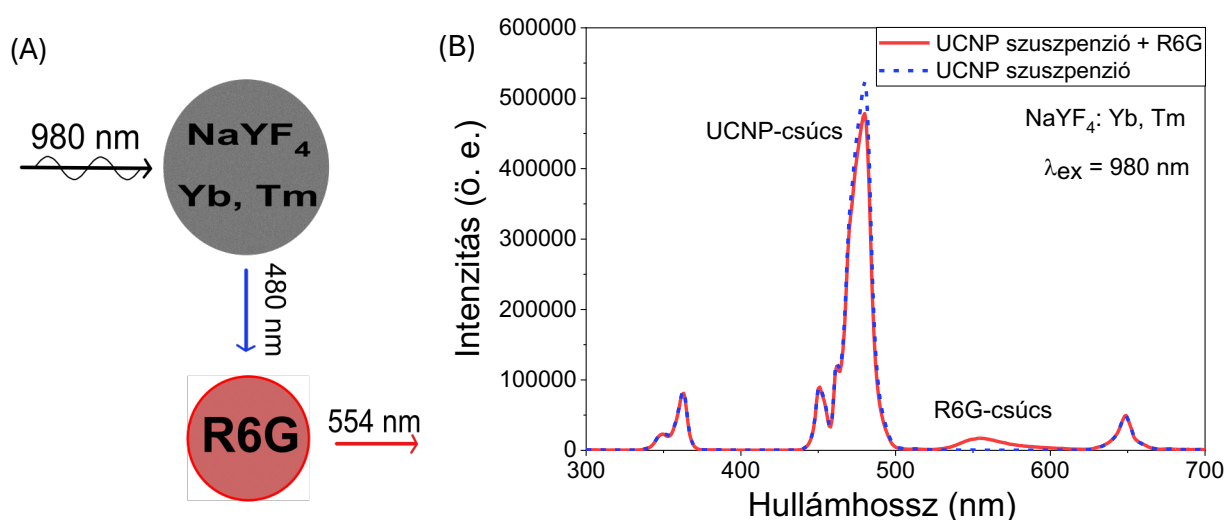


15. ábra: Kondicionálatlan és kétféle módon hőkezelt UCNP-porok 1 mg/ml etanolos szuszpenziójának emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézergerjesztés mellett

Észrevehető, hogy a 120 °C-on hőkezelt α -NaYF₄: Yb, Tm porból készített szuszpenzió a kezeletlen mikrofázisok szuszpenziójával közel egyező emissziós intenzitást mutatott. A kisebb hőmérsékleten való kondicionálás nincs negatív hatással az emissziós intenzitásra. A 450 °C hőmérsékleten való hőkezelés jelentősen csökkentette a mért felkonvertáló emissziós intenzitást. Ez összefüggésben állhat a hőkezelés során tapasztalható tömegcsökkenéssel is: ha részben elbomlott a – kismolekulás anyagok közvetett gerjesztése ellen védő – ligandumburok, a sugárzásmentes emissziók valószínűsége megnőtt, így csökkenés tapasztalható az intenzitásban. Emellett előfordulhatnak a hőkezelés hatására egyéb szerkezeti változások is, például magasabb hőmérsékletű hőkezeléskor a dópoló ionok szegregálódhatnak külön részecskében, ami szintén csökkentheti az anti-Stokes emissziós intenzitást.⁴²

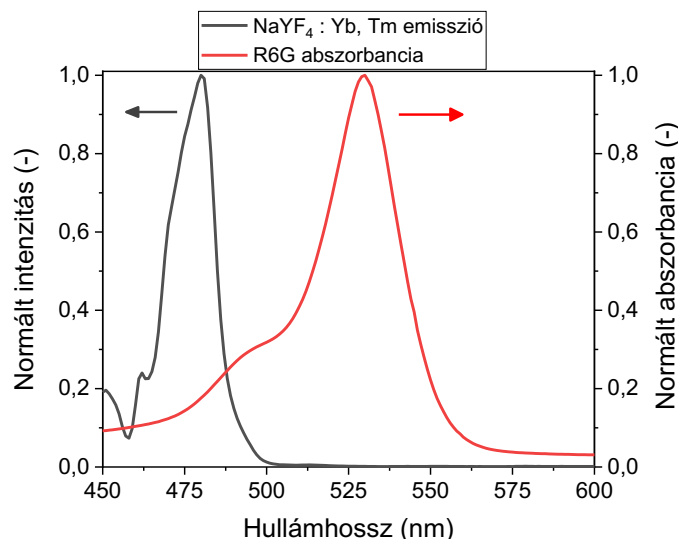
5.1.3. Energiaátadási folyamatok jellemzése

A felkonvertáló részecskék sugárzási kölcsönhatásait Rodamin 6G fluoreszcens színezék mint szerves modellanyag segítségével vizsgáltam. A sugárzási kölcsönhatást a 16. ábra segítségével érthetjük meg: a színezékoldatot nem tartalmazó 1 mg/ml UCNP-szuszenzió 980 nm hullámhosszú gerjesztés hatására látható, illetve UV-fotonokat emittál, azonban a Rodamin 6G színezékmolekulára jellemző 554 nm hullámhossznál nem mutat emissziót. A Rodamin 6G színezéket a 980 nm hullámhosszú fotonok nem gerjesztik (A R6G abszorpciós csúcsa 530 nm hullámhossznál található). UCNP jelenlétében azonban 980 nm gerjesztő sugárzás mellett is megjelenik a színezék emissziós csúcsa, energiaátadási folyamat játszódik le a Tm³⁺ adalékiont tartalmazó UCNP és a Rodamin 6G színezék között.



16. ábra: (A) UCNP–R6G energiaátadási folyamat sematikus ábrázolása, (B) Színezék emissziós csúcsa UCNP-szuszenzió emissziós spektrumában 980 nm hullámhosszú lézergyjteszt mellett

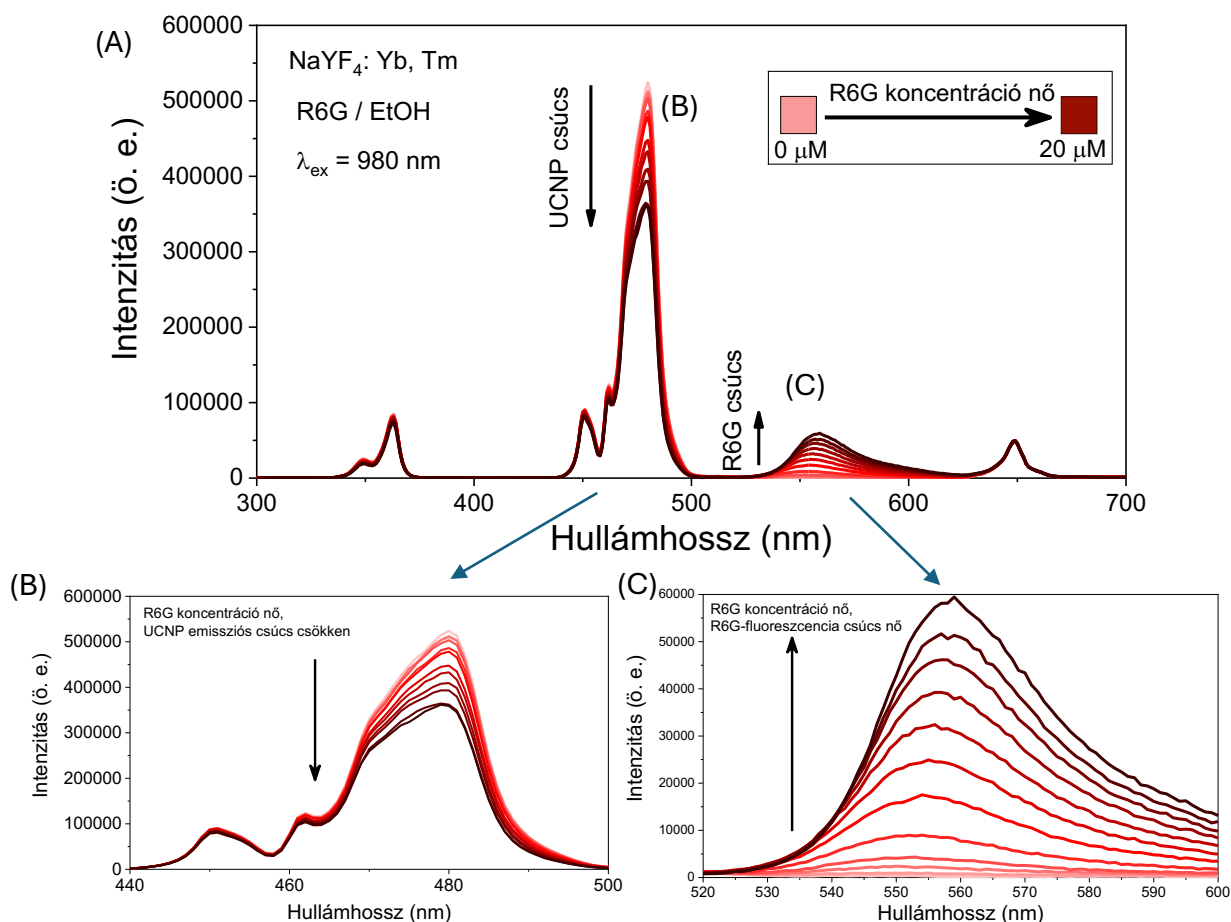
A sugárzási kölcsönhatást az teszi lehetővé, hogy az UCNP 440–500 nm hullámhossztartományba eső, nagy intenzitású emissziós csúcsa részben átfed a Rodamin 6G abszorpciós csúcsával (17. ábra).



17. ábra: UCNP emissziós spektrumának és R6G abszorbanciaspektrumának átfedése

A 18. ábra 1 mg/ml UCNP és 1–20 μM Rodamin 6G koncentrációjú etanolos szuszpenziók emissziós spektrumait mutatja. Ekkor azt tapasztaltam, hogy a színezékkoncentráció növelésével csökkent a Rodamin 6G-t potenciálisan gerjesztő 480 nm hullámhosszú emisszió intenzitása, és megjelent a Rodamin 6G-re jellemző 555 nm-es emissziós csúcs. Irodalmi kutatómunkám alapján kijelenthető, hogy Förster-féle rezonáns energiaátadás (FRET) játszódik le a színezékmolekulák és a felkonvertáló nanorészecskék között.⁴⁵ A R6G színezékre jellemző, új emissziós csúcs megjelenésének magyarázata tehát, hogy a fénymoduláló részecskék felkonvertáló hatásuknak köszönhetően képesek a színezékmolekulákat gerjesztett állapotba hozni, amely relaxációja során fluoreszcens emissziót mutatott.

A színezékkoncentráció növekedésével az emissziós intenzitás a színezék emissziós csúcsa esetén nő (ld. 18. ábra 554 nm csúcs), a színezéket gerjesztő felkonvertáló emissziós csúcs esetén pedig csökkenő tendenciát mutat (ld. 18. ábra 480 nm csúcs).

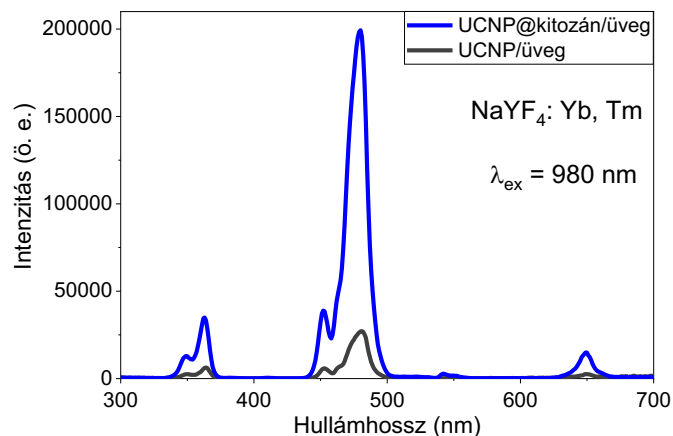


18. ábra: (A) 1 mg/ml UCNP-tartalmú 0–20 μM Rodamin 6G koncentrációjú etanolos szuszpenzió emissziós 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett. A sugárzási kölcsönhatás donorának (B) és akceptorának (C) emissziós csúcsa a színezékkoncentráció függvényében.

5.2. Felkonvertáló nanorészecskéket tartalmazó bevonatok jellemzése

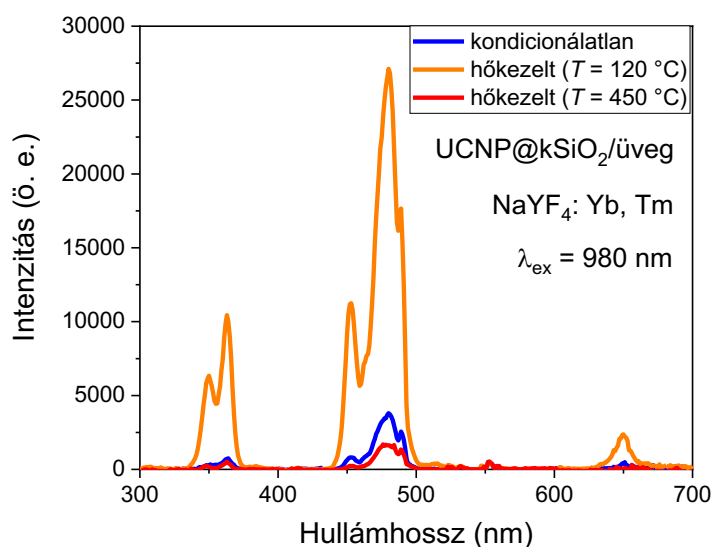
5.2.1. UCNP-tartalmú bevonatok emissziós intenzitásának vizsgálata

UCNP/üveg bevonat: Etanolos UCNP-szuszpenziót terítve a hordozón a kompozit bevonatokéhoz képest lényegesen kisebb emissziós intenzitást sikerült elérnem (19. ábra). Beágyazó közeg alkalmazása nélkül nem lehet elég nagy mennyiségű felkonvertáló nanorészecskét rögzíteni a felületen, több réteg egymást követő felvitelével sem.



19. ábra: Az egykomponensű, etanolos szuszpenzióból képzett UCNP-bevonat és a kitozán mátrixanyagú kompozit bevonat emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg)

UCNP@SiO₂/üveg bevonatok: A hőkezelt és kondicionálatlan UCNP-tartalmú kompakt szilikabevonatok emissziós spektrumát a 20. ábrán mutatom be.

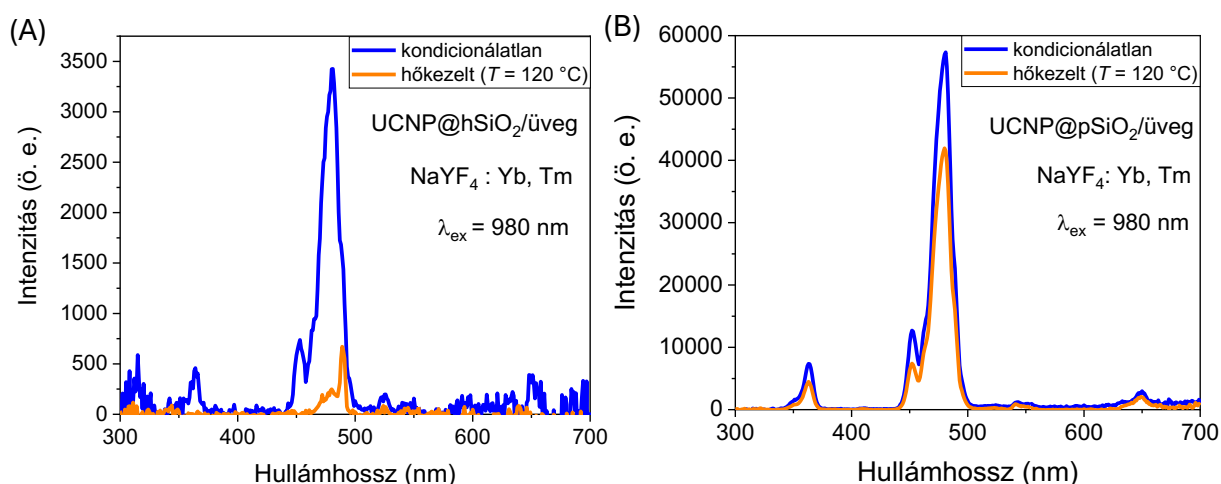


20. ábra: A kondicionálatlan és hőkezelt kompakt szilika mátrixú kompozit bevonatok emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg)

Megállapítható, hogy az UCNP-porok hőkezelésénél tapasztaltakhoz hasonlóan a 450 °C-on való kezelés káros a részecskékre, az így kondicionált bevonatok már nagyon kis intenzitású felkonvertáló emissziót mutatnak. A hőkezelés azonban szükséges a vékonyréteg mechanikai tulajdonságainak javításához, anélkül könnyen megsérülhet, a tulajdonságai időben is változhatnak, ha levegőn, kontrollálatlanul alakul át a bevonat összetétele. Ezenkívül SiO₂-váz még etanolt, átalakulatlan kiindulási anyagokat és szennyezőket is tartalmaz, melyek hőkezelés útján távoznak a mátrixból.

A 10 órán át 120 °C-on kezelt bevonatok esetén a felkonvertáló emissziós intenzitás nőtt a kezeletlen bevonatokhoz viszonyítva. A hőkezelésen átesett kompakt szilikabevonatok azonban repedezett szerkezetűek (l. Melléklet), a repedésképződést a szilika mátrix szerkezetének és összetételének módosításával kerültem el.

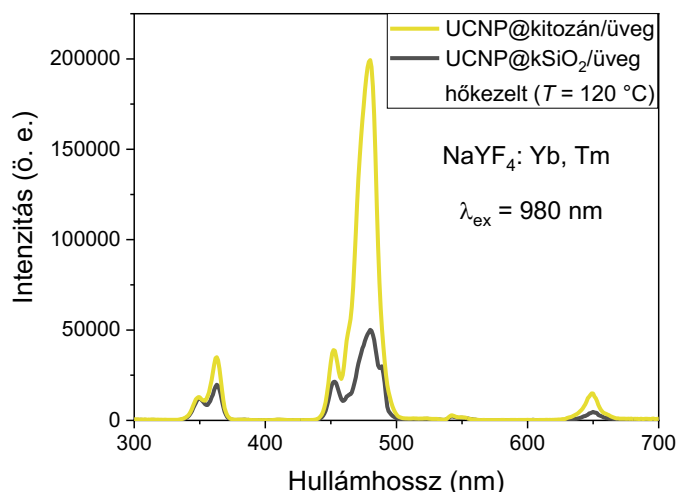
Hibrid és pórusos szilika bevonat alkalmazásakor a hőkezelés minden esetben csökkentette a bevonat anti-Stokes emisszióját (21. ábra), 400 °C feletti hőmérsékleten kezelve teljesen megszűnt az anti-Stokes emisszió. Ezen mátrixanyagok mechanikai és optikai tulajdonságaiban a kompakt szilikánál előnyösebbek, mert hőkezelés hatására nem repednek meg a kondicionált vékonyrétegek. Kis emissziós intenzitása alapján a hibrid szilika nem alkalmas UCNP-tartalmú kompozit bevonatok mátrixanyagának. A pórusos szilikabevonatok esetén azonban a 120 °C-os hőkezelés után is megfelelően nagy emissziós intenzitás mérhető, ezen mátrixanyag alkalmas lehet gyakorlati alkalmazások területén végzett kísérletekhez.



21. ábra: A kondicionálatlan és hőkezelt (A) hibrid és (B) pórusos szilika mátrixú kompozit bevonatok emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg)

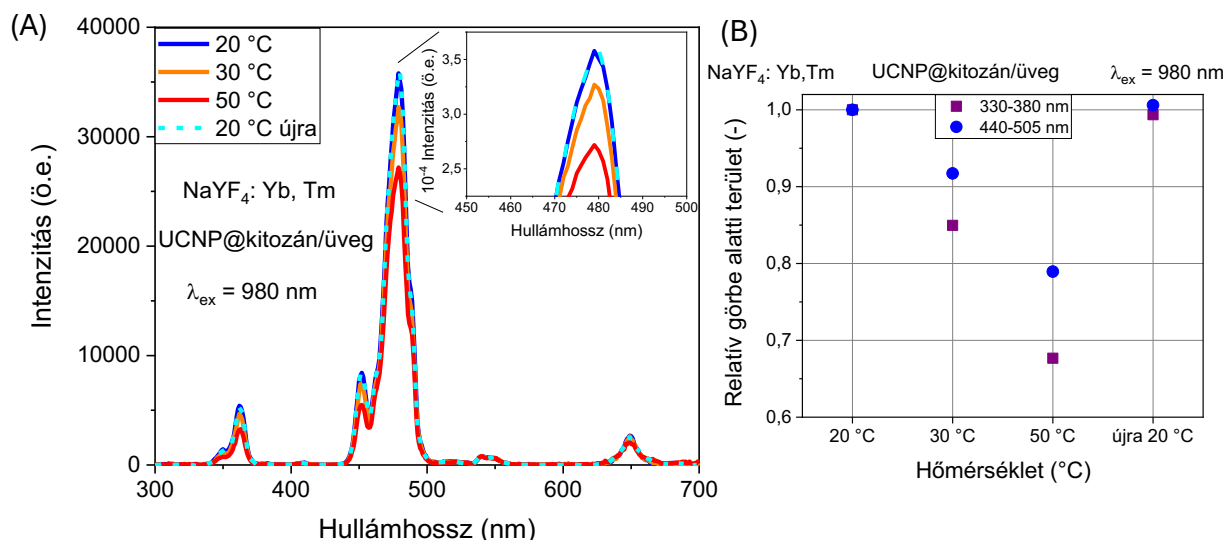
A jellemzett szilika mátrixanyagok közti különbséget azok eltérő szerkezete és összetétele okozhatta. Emellett a kompakt szilikabevonatok kialakításához alkalmazott szol viszkózusabb a másik két folyadéknál, így a kompakt szilikabevonatok vastagabbak (l. Melléklet). Az UCNP-tartalmú kompakt szilikabevonatok nem képesek elviselni a hőkezeléssel járó alakváltozást, a mezopórusos szerkezetű és a szerves oldalláncokat is tartalmazó, elasztikus hibrid bevonatok már nem repednek meg. Ezek alapján a nagy emissziós intenzitású, de repedezett kompakt és a kissé csökkent emissziós intenzitást mutató, de jó optikai tulajdonságokkal rendelkező pórusos szilika mátrixanyagok alkalmasak beágyazó közegként való hasznosításra lantanoida-adalékolt NaYF₄ felkonvertáló részecskék esetén.

UCNP@kitozán/üveg bevonatok: Kitozán mátrix alkalmazásánál a bevonat kondicionálására elegendő annak szobahőmérsékleten való szárítása. A háromrétegű, 10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursorból készült kompozit kitozánbevonatok emissziós intenzitása a 120 °C-on hőkezelt szintén háromrétegű és 10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursorból készült kompakt szilikabevonatokénál jelentősen nagyobb (22. ábra).



22. ábra: A kitozán mátrixú (levegőn szárított) és a hőkezelt kompakt szilika mátrixú bevonatok emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg)

A kompozit kitozánbevonatok emissziós intenzitásának hőmérsékletfüggését a 23. ábrán mutatom be. Megállapítható, hogy az emissziós intenzitás a hőmérséklet növelésével csökkent, a hatás reverzibilis. Az emissziós intenzitás csökkenésének oka ebben az esetben is a sugárzásmentes relaxációk valószínűségének növekedése nagyobb belső energiával rendelkező részecskék esetén.

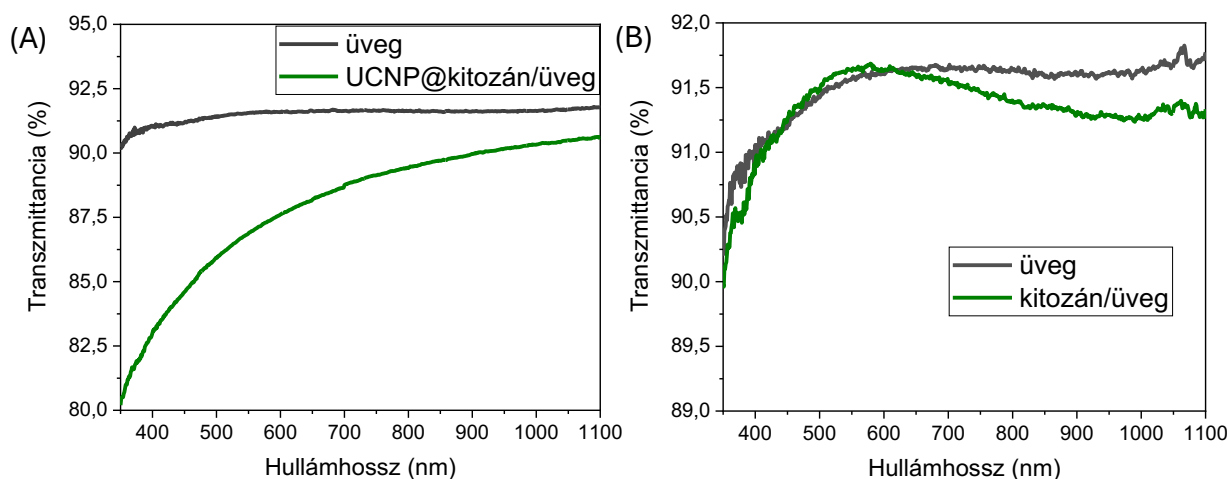


23. ábra: (A) Kitozán mátrixú kompozit bevonat emissziós spektruma különböző hőmérsékleteken 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg), (B) a hőmérsékletfüggés szemléltetése csúcs alatti területek alapján

5.2.2. UCNP-tartalmú bevonatok szerkezeti elemzése

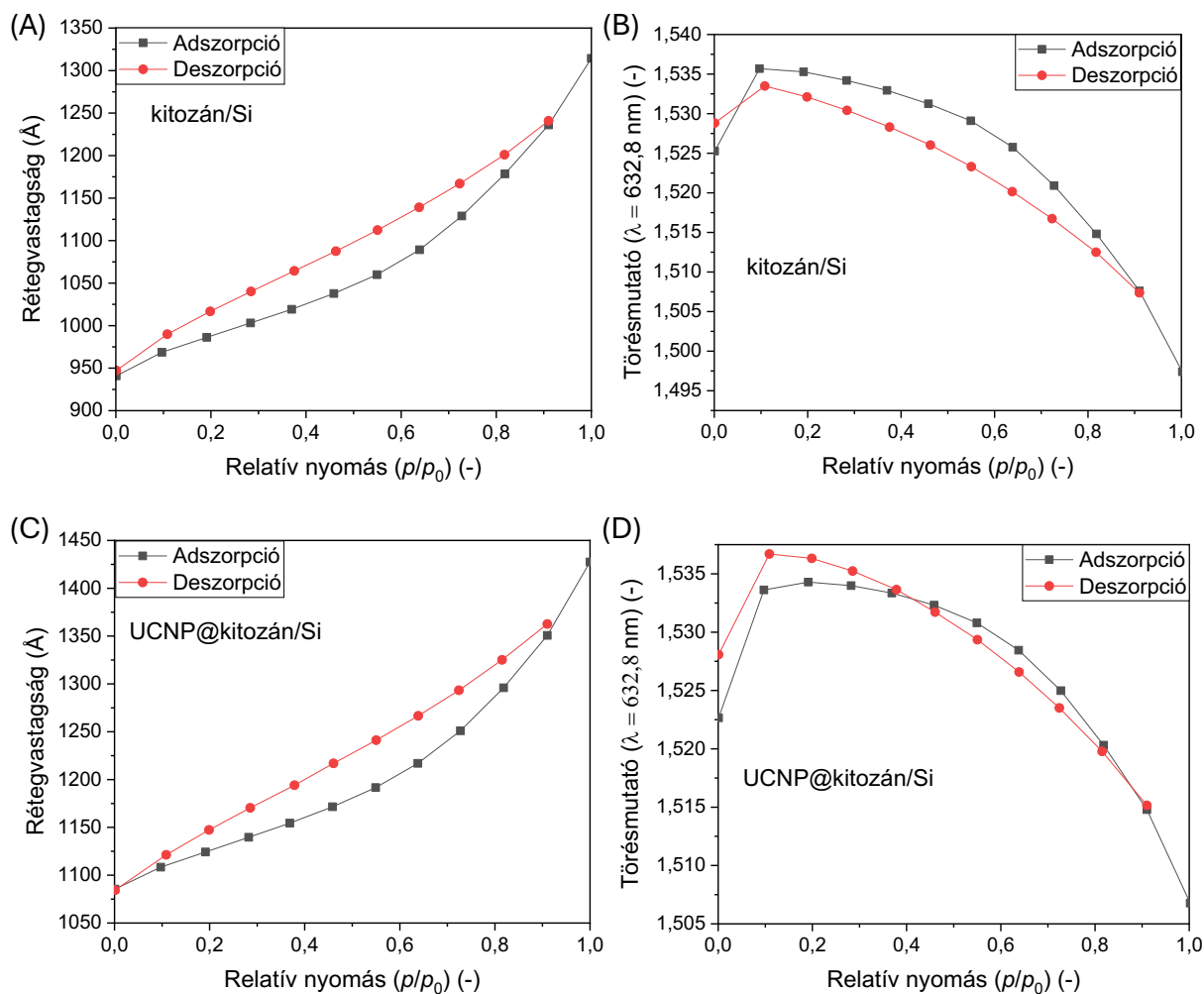
Emissziós intenzitás szempontjából a legelőnyösebb tulajdonságokat a kitozán mátrixanyagú kompozit bevonatok mutatták. Így dolgozatom fő részében ezen bevonatok szerkezeti elemzését mutatom be részletesen.

UCNP@kitozán bevonatok: A kompozit kitozánbevonat és a referenciabevonat transzmittanciaspektruma a 24. ábrán látható. A nanorészecskék a látható fény hullámhosszán fényszórást okoznak. Ez a hatás a kisebb hullámhosszokon jelentősebb. Az UCNP-tartalmú bevonatok transzmittancia-spektrumán is megfigyelhető ez. A nanorészecskéket nem tartalmazó bevonatok (24/B. ábra) spektruma alapján *Hild Erzsébet* által alkotott vékonyréteg-optikai modellillesztéssel⁷⁶ meghatároztam a kitozánbevonatok effektív törésmutatóját $n_{\text{eff}} = 1,543 \pm 0,008$ és rétegvastagságát $d = (162 \pm 5)$ nm.



24. ábra: (A) UCNP@kitozán/üveg kompozit és (B) kitozán/üveg referenciabevonat transzmittanciaspektruma (3 bevonatréteg)

A fényszórást mutató, UCNP-tartalmú bevonatok rétegvastagsága és effektív törésmutatója spektroszkópai ellipszometriával határozható meg. A spektroszkópai ellipszometriás mérés eredménye a 25. ábrán látható. A Si szubsztrátumon képzett kitozán és UCNP@kitozán bevonatok ellipszometriai jellemzésekor a következők állapíthatók meg: az UCNP-mentes kitozánbevonat rétegvastagsága 95 nm, míg az UCNP-tartalmú kompozit kitozánbevonatoké 109 nm volt. A relatív nyomás növelésével a bevonatok vastagsága 131 nm-re, illetve 135 nm-re nőtt a víz felvételének következtében. A kitozán vízzeloldható biopolimer, a belőle készült bevonat víz felvételére képes, amely hatására a bevonat duzzad. A kitozánbevonatok tehát kismolekulás anyagok számára valóban átjárhatóak, ez az UCNP-bevonatok energiaátadáson alapuló alkalmazásánál hasznos tulajdonság.



25. ábra: A szilíciumhordozón végzett spektroszkópai ellipszometriai mérés eredménye: referenciabevonat (A) rétegvastagsága és (B) törésmutatója, valamint az UCNP-tartalmú kompozit (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg) bevonat (C) rétegvastagsága és (D) törésmutatója a relatív nyomás függvényében.

A $p/p_0 \cong 0$ értékhez tartozó törésmutatók és az $\alpha\text{-NaYF}_4$ törésmutatója alapján a Lorentz–Lorenz-egyenlet segítségével becsültem a felkonvertáló nanorészecskék térkitöltési hányadát a kompozit bevonatban. A Lorentz–Lorenz-egyenlet:

$$\frac{n_{\text{eff}}^2 - 1}{n_{\text{eff}}^2 + 2} = x \cdot \frac{n_{\text{UCNP}}^2 - 1}{n_{\text{UCNP}}^2 + 2} + (1 - x) \cdot \frac{n_{\text{kitozán}}^2 - 1}{n_{\text{kitozán}}^2 + 2} \quad (2)$$

ahol:

$n_{\text{eff}} = 1,523$ a kompozit bevonat effektív törésmutatója (-)

$n_{\text{kitozán}} = 1,525$ a vákuumozott kitozánréteg törésmutatója (-)

$n_{\text{UCNP}} = 1,438$ az UCNP törésmutatója⁷⁷ (-)

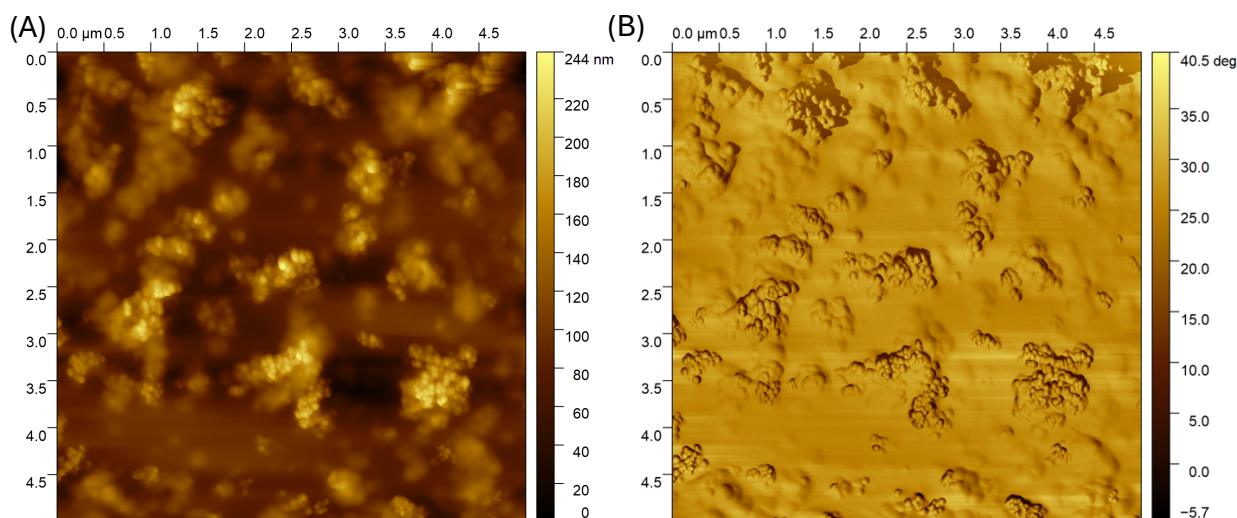
x az UCNP térkitöltési hányada a bevonatban (-)

Ezek alapján a térkitöltési hányad 0,02898, tehát kb. 3 térfogatszázaléknyi felkonvertáló nanorészecskét tartalmaz a kitozán mátrixú xerogél bevonat.

Az UCNP-mentes kitozánbevonatok ellipszometriai mérése során meghatározott $n_{\text{eff}} = 1,525$ értékhez közeli törésmutatót számítottam a transzmittanciaspektrum vékonyréteg-optikai modellillesztése során is ($n_{\text{eff}} = 1,543$). Az üveghordozón (vékonyréteg-optikai illesztéssel) meghatározott $d = 162$ nm rétegvastagság nagyobb a szilíciumhordozóra felvitt kitozánbevonatok (ellipszometriai módon meghatározott) vastagságánál ($d = 95$ nm). Ezt a hordozók eltérő tulajdonságai (pl. polaritása, hővezetőképessége) okozhatja.

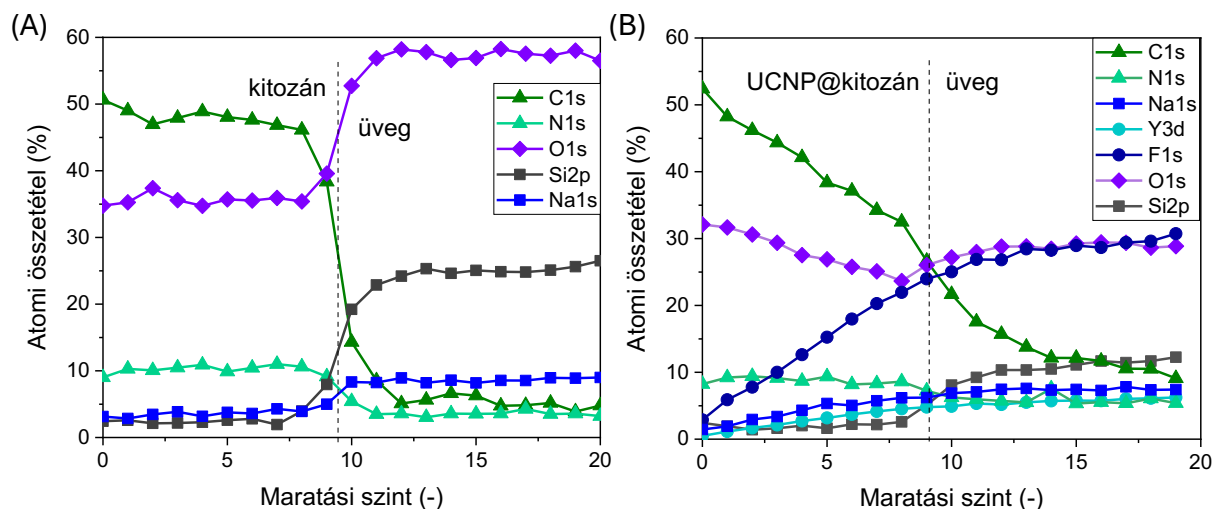
Az üveghordozóra felvitt, UCNP-tartalmú kompozit kitozánbevonatok atomierő-mikroszkóppal mért felvétele a 26. ábrán látható. A nanorészecskék eloszlása a bevonatban nem egyenletes: jól látható, hogy aggregátumokat képeznek. A felvételeken átlagosan 400 nm-es „szigetekben” aggregálódtak a kisebb részecskék, amelyek sok esetben kiemelkednek a felületből. A magasságbeli eltérések a minta felületén átlagosan 100 nm kiterjedésűek, de akár a 200–250 nm-t is eléri, ez jelentős érdességet biztosít a felületnek. A felületi érdességi faktor (valós felület és geometriai, „felülnézeti” felület aránya) a felvételeket elemző szoftver szerint $f = 1,078$. A nanorészecskéket nem tartalmazó kitozán felülete sima ($f \cong 1$).⁷⁸

A felületi, illetve az emissziós tulajdonságok szempontjából fontos kérdés, hogy a felületből kiemelkedő részecskéket vékony kitozán réteg borítja-e, vagy szabad nanorészecskék türemkednek ki a rétegből. Az AFM-felvételeken látható legkisebb részecskék mérete kb. 100 nm, a TEM alapján meghatározott méret (kb. $\varnothing 40$ nm) ennél jelentősen kisebb, ez arra utalhat, hogy egy kitozán réteg borítja a részecskék felületét. Ennek további vizsgálatához röntgen fotoelektron-spektroszkópiát alkalmaztunk.



26. ábra: Az UCNP-tartalmú kompozit kitozánbevonat atomierő-mikroszkóppal mért (A) magassági és (B) fázisképe (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg)

Az XPS-mérés eredménye a referencia kitozánbevonat és az UCNP@kitozán/üveg bevonat atomi összetétele a bevonat mélységének függvényében (27. ábra).



27. ábra: (A) referencia és (B) UCNP-tartalmú kompozit kitozánbevonat atomi összetétele a bevonat mélységének függvényében XPS-mérés alapján (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg)

Megállapítható, hogy a referencia kitozánbevonat esetén a kitozánt alkotó elemek (C, N) százalékos aránya ugrásszerűen csökken a vékonyréteg és szubsztrátum határán. A felkonvertáló nanorészecskéket tartalmazó kompozit bevonat esetén a vékonyréteg legfelső részén nagy a kitozán százalékos aránya, ez a bevonat mélyebb rétegeiben fokozatosan csökken, az UCNP-alkotó Na, Y és F mennyisége pedig fokozatosan növekszik (Yb és Tm adalékionok csúcsa a kimutatási határ alatti). Az Y és F jele akkor is növekszik, amikor a C és N jel alapján elméletileg elértük az üveghordozót. Ennek magyarázata, hogy a nanorészecskéket az ionmaratás nem tudta teljesen eltávolítani a felületről: a kitozánt hatékonyabban lehet lemaratni a felületről, illetve a maratást követően visszajuthat a szervetlen anyag a felületre szennyezőként.

Mérési eredményünkből arra következtetünk, hogy a vékonyréteg felületén található UCNP-aggregátumok kitozánnal fedettek, nem érintkeznek közvetlenül a külső környezettel. A kitozán biopolimer így a szerves felületi ligandumokhoz hasonló védőfunkciót láthat el a kompozit bevonatban. Ez magyarázhatja azt, hogy ezen bevonatokat mutatták a legnagyobb intenzitású anti-Stokes emissziót a vizsgált bevonatrendszer között.

A felület anyagi minősége és érdessége befolyásolhatja a bevonat nedvesíthetőségét is, azaz a bevonatokon mért vízperemszögek értékét. A vízperemszögmérés eredménye a 4. táblázatban látható. A mért haladó és hátráló peremszögből peremszöghiszterézist és Young-peremszöget is számoltam, ez utóbbit a Wolfram–Faust-összefüggéssel:⁶⁷

$$\theta_Y = \arccos\left(\frac{\cos(\theta_A) + \cos(\theta_R)}{2}\right) \quad (3)$$

4. táblázat: A kitozánbevonatokon mért haladó és hátráló vízperemszög, illetve az abból számított peremszöghiszterézis és Young-peremszög

	kitozán/üveg	UCNP@kitozán/üveg
Haladó peremszög (θ_A)	$(53 \pm 4)^\circ$	$(41 \pm 5)^\circ$
Hátráló peremszög (θ_R)	$(27 \pm 3)^\circ$	$(21 \pm 2)^\circ$
Peremszöghiszterézis (θ_R)	$(25 \pm 2)^\circ$	$(20 \pm 2)^\circ$
Young-peremszög (θ_Y)	$(42 \pm 3)^\circ$	$(32 \pm 2)^\circ$

UCNP hozzáadása után kismértékben csökkentek a mintákon mérhető vízperemszögek. Az AFM-képek alapján ismerjük, hogy a kompozit bevonatok felülete érdes, ennek következtében a mért peremszögértékek nem a valós peremszögek, hanem úgynevezett látszólagos peremszögek (θ_{app}), melyek meghatározásánál nem vettük figyelembe a felület morfológiáját. Amennyiben a felület érdességi faktora nem túl nagy, feltehetjük, hogy a folyadékcsepp az érdességek közé befolyva a teljes felületet nedvesíti (homogén nedvesedés). Ebben az esetben az f érdességi faktoral jellemezhető érdes felületen mért látszólagos peremszög és az ugyanolyan anyagi minőségű, de sima felületen mért peremszög közötti összefüggés a következő (Wenzel-féle homogén nedvesedési modell):⁷⁹

$$\theta_{app} = \arccos(f \cdot \cos(\theta_Y)) \quad (4)$$

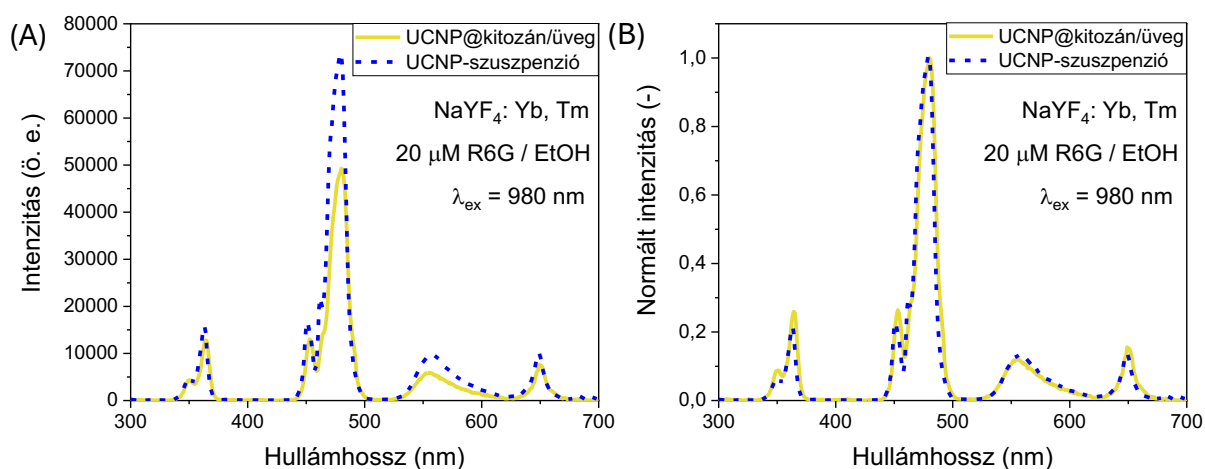
Ha feltesszük, hogy a részecskék felületét is kitozán borítja, akkor a sima felületű kitozán/üveg mintákon mért Young-peremszögek és az f érdességi faktor segítségével a (4) egyenlet szerint kiszámítható az UCNP-tartalmú kitozánbevonat látszólagos peremszöge: $\theta_{app} = (36 \pm 4)^\circ$.

Ha feltevésünk igaz, akkor az így számolt peremszögnek meg kell egyeznie a kompozit bevonaton mért $(32 \pm 2)^\circ$ értékkel. Az egyezés hibahatáron belüli, a Wenzel-modell helytálló a

kompozit kitozánbevonatok esetén, a vízperemszög csökkenése magyarázható a felület érdességével, a felület anyagi minősége vélhetően egységes (kitozán) a bevonat felületén, a felületi UCNP-aggregátumok a vízperemszögmérés eredménye alapján is vékony kitozánréteggel borítottak.

5.2.3. Energiaátadási folyamatok jellemzése UCNP@kitozán/üveg bevonatokban

A szuszpenziókhoz hasonlóan, színezékoldatba helyezett szilárd minták esetén is megjelent 980 nm hullámhosszú gerjesztő lézer hatására a Rodamin 6G színezékre jellemző emissziós csúcs (28. ábra). Etanolos közegbe helyezve a bevonatokat, hosszú ideig állandó emissziós intenzitás érhető el. Megállapítható, hogy a színezéket gerjesztő 480 nm hullámhossznál található UCNP emissziós csúcsának és a színezék fluoreszcenciás emissziós csúcsának (554 nm) intenzitásaránya azonos az etanolos színezékoldatba merülő kitozán mátrixanyagú bevonat és a színezéktartalmú etanolos szuszpenzió esetén (28/B. ábra). Tehát a kitozán mátrixba ágyazott UCNP esetén tapasztalt sugárzási kölcsönhatás hatékonysága megegyezik a szuszpenzióban szabadon levő UCNP és színezékmolekulák közti kölcsönhatás hatékonyságával, a kitozánmolekulák jelenléte nincs negatív hatással a *species*-ek közti rezonáns energiaátadásra.



28. ábra: 20 μM R6G etanolos oldatába merülő kitozán mátrixú kompozit bevonat és R6G-tartalmú etanolos 1 mg/ml UCNP-szuszpénzió emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett, (A) abszolút és (B) maximumra normált intenzitások

Nagyon hasonló eredményeket kaptunk szuszpenzióban szabadon levő és kitozán mátrixba ágyazott UCNP esetén. Az energiaátadási folyamat mechanizmusa kompozit bevonatok esetén is Förster-féle rezonáns energiaátadás lehet (ahogyan azt korábban szuszpenziók esetében már leírták⁴⁵). A FRET azonban kis távolságot igényel a donor és az akceptor között (r / nm), így a színezékmolekuláknak a bevonatba kellene migrálniuk.

A FRET hatásfokának (η / -) távolságfüggését az alábbi egyenlet írja le:⁴⁸

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} \quad (5)$$

ahol R_0 (nm) az ún. Förster-távolság.

A Förster-távolság az a távolság, amelynél a FRET hatékonysága 50%-ra csökken. R_0 az alábbi módon becsülhető:

$$R_0 = 0,2108 \cdot (\kappa^2 \cdot \Phi_d \cdot n^{-4} \cdot J)^{\frac{1}{6}} [\text{nm}] \quad (6)$$

ahol:

κ az orientációs tényező (általában 2/3)

Φ_d a kvantumhatásfok (UCNP esetén 3%)⁸⁰

n a közeg törésmutatója (kitozánbevonat esetén az ellipszometriai mérés alapján 1,52527)

J az átfedési integrál (nm)

A Förster-távolságot *Labview* szoftver segítségével számítottam ki (erre alkalmas programmal⁸¹), a kapott érték:

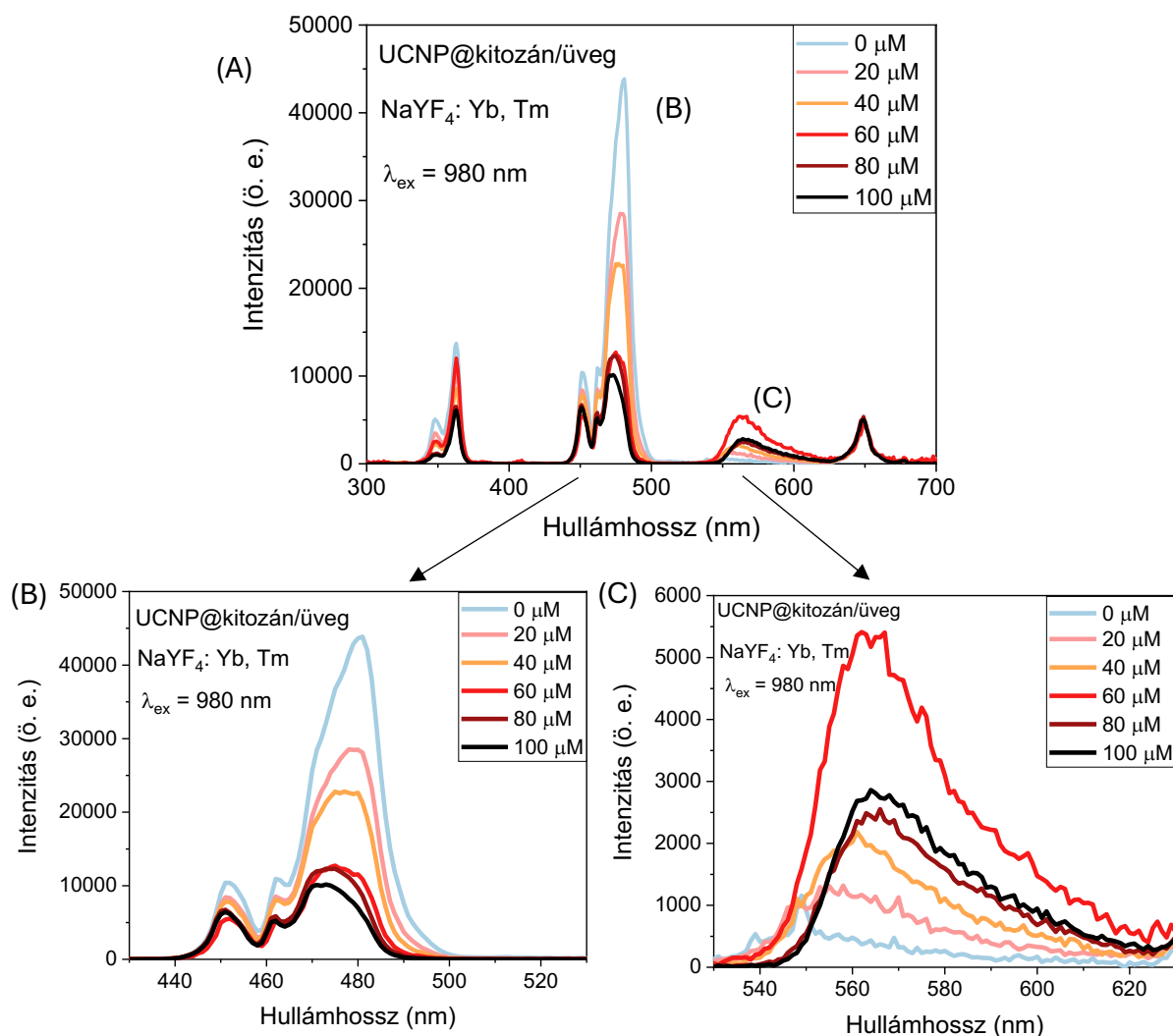
$$R_0(\text{R6G} - \text{NaYF}_4:\text{Yb, Tm@kitozán}) = 2,51 \text{ nm}$$

A kapott érték összhangban van a más közegekben számolt értékekkel ($R_0(\text{UCNP}) = 2-6 \text{ nm}$).⁸² A *species*-ek között fellépő FRET kis távolságot követel, csak akkor valósulhat meg, ha a színezékmolekula behatol a bevonat mátrixanyagába.

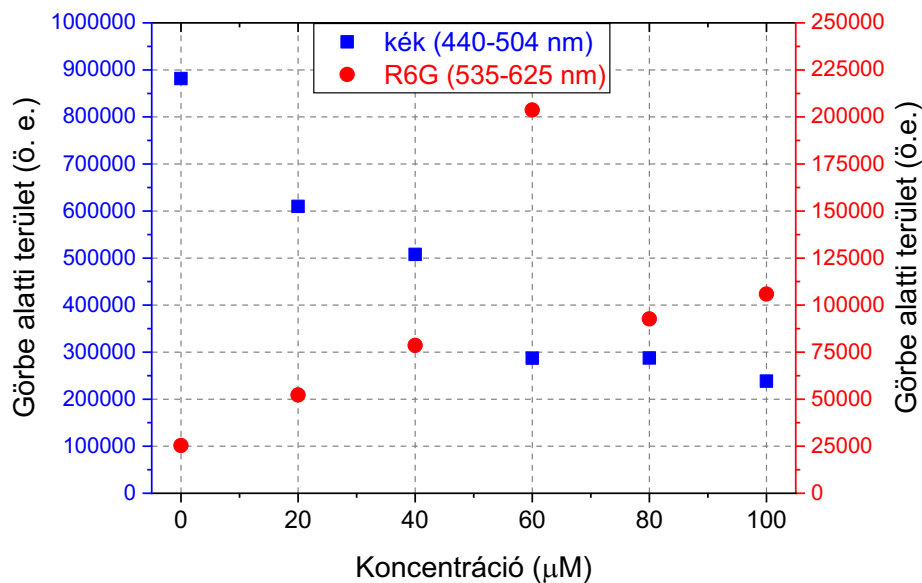
A sugárzási kölcsönhatás egy másik lehetséges mechanizmusa az lehet, hogy a kompozit bevonat anti-Stokes fotonemissziója gerjeszti az oldatban lévő színezékmolekulákat. További vizsgálatok szükségesek a színezékmolekulák és a kompozit bevonatokba ágyazott felkonvertáló nanorészecskék közötti energiaátadási folyamat pontos mechanizmusának meghatározásához.

A bevonat oldatból való eltávolítása után visszamaradó színezékoldatot vizsgálva megállapítható, hogy az UCNP nem diffundált a színezékoldatba, az nem mutat anti-Stokes emissziót, sem Tyndall-jelenséget. A kitozán mátrixanyag ez alapján tartós, stabil, kismolekulás anyagok számára mégis átjárható kompozit bevonatok létrehozását teszi lehetővé.

Az energiaátadási folyamat koncentrációfüggését kitozán mátrixú vékonyrétegben is vizsgáltam. Az eredmények a 29. és 30. ábrán láthatóak. A színezék fluoreszcenciájának intenzitása maximumot mutatott, míg az UCNP anti-Stokes emissziós csúcsánál monoton csökkenő tendencia figyelhető meg. Ennek a maximumnak a lehetséges magyarázata a színezék nagy koncentrációknál jelentkező önkilóttása (*self-quenching*) lehet.⁸³



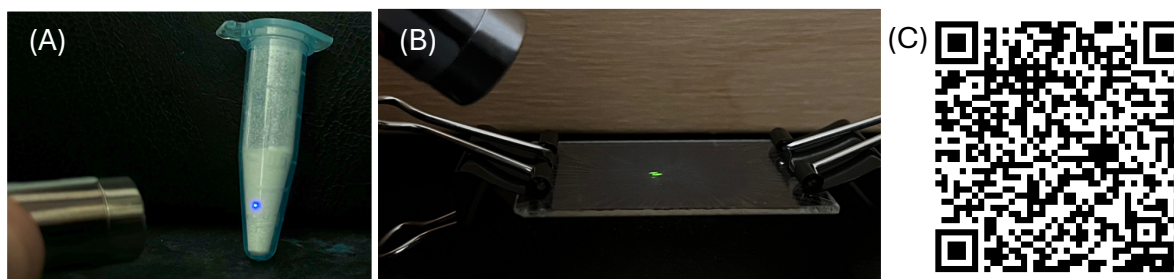
29. ábra: (A) 0–100 μM R6G-koncentrációjú etanolos oldatba merülő kitozán mátrixú kompozit bevonat emissziós spektruma különböző hőmérsékleteken 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg), (B) donor UCNP-csúcs és (C) akceptor R6G-csúcs nagyítva



30. ábra: Az UCNP–R6G sugárzási kölcsönhatás koncentrációfüggése kitozán mátrixanyagú kompozit bevonat esetén: donor UCNP-csúcs és akceptor R6G-csúcs alatti terület a koncentráció függvényében

Demonstrációs kísérletek:

Végezetül, a 31. ábrán a felkonvertálás jelenségéről készült válogatott fotók és videók láthatóak (a fotókat és videókat én készítettem). Ezen példák jól illusztrálják, hogy a felkonvertáló nanorészecskék NIR-sugárzás hatására a látható tartományban is emittálnak. A jelenség szabad szemmel is megfigyelhető mind por alakban, mind kitozán mátrixú kompozit bevonatokban.



31. ábra: 980 nm hullámhosszú NIR lézerpointerrel megvilágított (A) Tm-adalékolt UCNP-porminta és (B) Er-adalékolt (részletek Mellékletben) UCNP-tartalmú, kitozán mátrixanyagú kompozit bevonat, (C) demonstrációs videóanyaghoz vezető [QR-kód](#)

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkámban NaYF_4 : 20% Yb^{3+} , 0,5% Tm^{3+} felkonvertáló nanorészecskéket állítottam elő szolvotermális módszerrel. A nanorészecskék szuszpenziói 980 nm hullámhosszú gerjesztés mellett anti-Stokes emissziót mutattak. A felkonvertáló nanorészecskék felhasználásával kompozit bevonatokat alakítottam ki, a folyamat paramétereit az elért emissziós intenzitás maximalizálása érdekében változtattam.

A forgótárcsás eljárás alkalmas homogén vékonyréteg ismételt módon történő kialakítására üveghordozóra és szilíciumlapra. A vizsgált UCNP-tartalmú kompakt, pórusos és hibrid szilícium-dioxid, valamint kitozán biopolimer kompozit bevonatok mindegyike anti-Stokes emissziót mutatott 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés hatására.

A szerves-oxid mátrixanyag (kompakt, pórusos és hibrid szilika) esetén hőkezelés szükséges a bevonat kívánt szerkezetének kialakításához. A kondicionálás emissziós intenzitásra gyakorolt hatása összetett. Kompakt szilikabevonatok esetén a 120 °C-os hőkezelés növelte az emissziós intenzitást, azonban a bevonatok megrepedtek, rossz optikai tulajdonságúak voltak. Pórusos szilika esetén kismértékben csökkent az emissziós intenzitás hőkezelést (120 °C) követően, a bevonatstruktúra azonban ép maradt. Ezen eredmények alapján a kompakt és pórusos szilika egyaránt alkalmas lehet szenzorikában való hasznosításra, amennyiben a gyakorlati felhasználás felkonvertálást mutató, inert, szerves közeget követel. A biopolimer bevonatok esetén elkerülendő a hőkezelés, továbbá kismolekulás anyagok számára átjárható kompozit vékonyrétegrendszer állítható elő felhasználásukkal. A kompozit kitozánbevonatok a vizsgált szilikabevonatoknál nagyobb emissziós intenzitást mutattak. Kitozán molekulaszervezetének köszönhetően a szerves felületi ligandumok előnyös tulajdonságait is hordozza, így a biopolimer mátrix alkalmazásával nagy emissziós intenzitás érhető el kompozit bevonatban. Az AFM, XPS és peremszögmérések eredményei igazolták, hogy vékony kitozánréteg borítja a felkonvertáló nanorészecskéket a kompozit bevonatban. Az UCNP-tartalmú kompozit kitozánbevonatok területe a szakirodalomban korábban nem ismert: dolgozatomban (igazodva az előkészületben lévő közleményünkhöz) ezen bevonatok szerkezeti vizsgálatát, anti-Stokes emissziós és energiaátadási folyamatainak jellemzését végeztem el.

Gyakorlati alkalmazások szempontjából fontos az anti-Stokes emissziós intenzitás hőmérsékletfüggése és energiaátadási folyamatokban való hasznosulása. A további vizsgálatokat a – legelőnyösebbnek bizonyult – kitozán mátrixanyagú bevonatokon végeztem el. Az emissziós intenzitás hőmérsékletfüggését tanulmányoztam szuszpenziók és kitozán mátrixanyagú bevonatok esetén. A hőmérséklet emelkedésekor minden esetben reverzibilisen csökken az emissziós intenzitás. A bevonatokban tapasztalt változások hasznosak lehetnek optikai hőmérsékletszenzorok fejlesztésében, valamint emberi szövetben, fiziológias körülmények között történő hasznosíthatóság feltérképezésében is.

Felkonvertáló nanorészecskék és Rodamin 6G modell fluoreszcens színezékmolekulák közötti energiaátadási folyamatokat vizsgáltam színezéket tartalmazó UCNP-szuszpenziókban, valamint színezékoldatba merülő kitozán mátrixú UCNP-tartalmú kompozit vékonyrétegekben. 980 nm hullámhosszú NIR-gerjesztés mellett is megjelent a R6G fluoreszcenciacsúcsa annak ellenére, hogy a színezék abszorbanciája a látható tartományban van. A kísérletek tehát igazolták, hogy a felkonvertáló nanorészecskék NIR-besugárzás alatt is képesek gerjeszteni a színezékmolekulákat, szakirodalmi kutatás szerint ennek mechanizmusa Förster-féle rezonáns energiaátadás. Az energiaátadás hatékonysága közel azonos kitozánbevonatok és szuszpenziók esetén.

A jövőbeli céljaink közé tartozik a mátrixanyagok hatásának mélyebb elemzése, valamint a kompozit bevonatokban lejátszódó energiaátadási folyamatok részletes tanulmányozása. Ez egy optimális szerkezetű és összetételű UCNP-tartalmú bevonaton alapuló optikai szenzor kifejlesztését is segítené.

7. IRODALOMJEGYZÉK

1. Kállay-Menyhárd, A., Kirschweng, B., Hári, J., Polyák, P., László, K., Hórvölgyi, Z., Albert, E., Kubinyi, M., Gyarmati, B., Szilágyi, A. és Kállay, M. Kutatómunka a BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszékén. *Magy. Kémiai Folyóirat* **124**, 142–148 (2018).
2. Haase, M. és Schäfer, H. Upconverting nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 5808–5829 (2011).
3. Altavilla, C. *Upconverting Nanomaterials. Upconverting Nanomaterials: Perspectives, Synthesis, and Applications* (CRC Press, 2016). doi:10.1201/9781315371535.
4. Bagheri, A., Arandiyani, H., Boyer, C. és Lim, M. Lanthanide-doped upconversion nanoparticles: Emerging intelligent light-activated drug delivery systems. *Advanced Science* vol. 3 1500437 (2016).
5. Liang, G., Wang, H., Shi, H., Wang, H., Zhu, M., Jing, A., Li, J. és Li, G. Recent progress in the development of upconversion nanomaterials in bioimaging and disease treatment. *J. Nanobiotechnology* **18**, 1–22 (2020).
6. Liang, T., Fu, J., Li, M., Li, H., Hao, Y., Ma, W. Application of upconversion photoluminescent materials in perovskite solar cells: opportunities and challenges. *Mater. Today Energy* **21**, (2021).
7. Yao, W., Tian, Q. és Wu, W. Tunable Emissions of Upconversion Fluorescence for Security Applications. *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1–19 (2019).
8. Dubey, N. és Chandra, S. Upconversion nanoparticles: Recent strategies and mechanism based applications. *J. Rare Earths* **40**, 1343–1359 (2022).
9. Ali, R., Saleh, S. M., Meier, R. J., Azab, H. A., Abdelgawad, I. I., Wolfbeis, O. S. Upconverting nanoparticle based optical sensor for carbon dioxide. *Sensors Actuators, B Chem.* **150**, 126–131 (2010).
10. Mader, H. S. és Wolfbeis, O. S. Optical ammonia sensor based on upconverting luminescent nanoparticles. *Anal. Chem.* **82**, 5002–5004 (2010).
11. Xie, L., Qin, Y. és Chen, H.-Y. Polymeric optodes based on upconverting nanorods for fluorescence measurements of Pb^{2+} in complex samples. *Sensors Actuators, B Chem.* **84**, 1969–1974 (2012).
12. Saleh, S. M., Alminderej, F. M., Ali, R. és Abdallah, O. I. Optical sensor film for metribuzin pesticide detection. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **229**, 117971 (2020).
13. Hao, S., Shang, Y., Li, D., Ågren, H., Yang, C. és Chen, G. Enhancing dye-sensitized solar cell efficiency through broadband near-infrared upconverting nanoparticles. *Nanoscale* **9**, 6711–6715 (2017).
14. Zhang, J., Shen, H., Guo, W., Wang, S., Zhu, C., Xue, F., Hou, J., Su, H. és Yuan, Z. An upconversion $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{TiO}_2$ core-shell nanoparticle photoelectrode for improved efficiencies of dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **226**, 47–53 (2013).
15. Martínez, E. D., Brites, C. D.S., Carlos, L. D., García-Flores, A. F., Urbano, R. R. és Rettori, C. Electrochromic Switch Devices Mixing Small- and Large-Sized Upconverting Nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–12 (2019).
16. Martínez, E. D., Brites, C. D. S., Carlos, L. D., Urbano, R. R. és Rettori, C. Upconversion nanocomposite materials with designed thermal response for optoelectronic devices. *Front. Chem.* **7**, (2019).
17. Sivakumar, S., Van Veggel, F. C. J. M. és Raudsepp, M. Bright white light through up-conversion of a single NIR source from sol-gel-derived thin film made with Ln^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12464–12465 (2005).

18. Li, S., Cui, S., Yin, D., Zhu, Q., Ma, Y., Qian, Z., Gu, Y. Dual antibacterial activities of a chitosan-modified upconversion photodynamic therapy system against drug-resistant bacteria in deep tissue. *Nanoscale* **9**, 3912–3924 (2017).
19. Zong, B., Li, X., Xu, Q., Wang, D., Gao, P. és Zhou, Q. Enhanced Eradication of *Enterococcus faecalis* Biofilms by Quaternized Chitosan-Coated Upconversion Nanoparticles for Photodynamic Therapy in Persistent Endodontic Infections. *Front. Microbiol.* **13**, 1–14 (2022).
20. DaCosta, M. V., Doughan, S., Han, Y. és Krull, U. J. Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review. *Analytica Chimica Acta* vol. 832 1–33 (2014).
21. Jacobsohn, L. G. Kucera, C. J., James, T. L., Sprinkle, K. B., DiMaio, J. R., Kokuoz, B., Yazgan-Kukou, B., DeVol, T. A. és Ballato, J. Preparation and characterization of rare earth doped fluoride nanoparticles. *Materials (Basel)*. **3**, 2053–2068 (2010).
22. Mader, H. S., Kele, P., Saleh, S. M. és Wolfbeis, O. S. Upconverting luminescent nanoparticles for use in bioconjugation and bioimaging. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **14**, 582–596 (2010).
23. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chemical Reviews* vol. 104 139–173 (2004).
24. Sun, L. N., Peng, H., Stich, M. I. J., Achatz, D. és Wolfbeis, O. S. PH sensor based on upconverting luminescent lanthanide nanorods. *Chem. Commun.* 5000–5002 (2009)
25. Yanina, I. Y., Volkova E. K., Zaharevich A. M., Konyukhova J. G., Kochubey V. I és Tuchin V. V. Temperature sensing of adipose tissue heating with the luminescent upconversion nanoparticles as nanothermometer: in vitro study. *Dyn. Fluctuations Biomed. Photonics XIV* **10063**, 100631A (2017).
26. <https://www.darpa.mil/news-events/2022-01-12a>. (utolsó látogatás: 2024.10.15.)
27. Yi, G. S. és Chow, G. M. Synthesis of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals with Efficient Up-Conversion Fluorescence. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2324–2329 (2006).
28. Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun, Y. és Li, F. Upconversion luminescent materials: Advances and applications. *Chemical Reviews* vol. 115 395–465 (2015).
29. Qiu, J., Jiao, Q., Zhou, D. és Yang, Z. Recent progress on upconversion luminescence enhancement in rare-earth doped transparent glass-ceramics. *Journal of Rare Earths* vol. 34 341–367 (2016).
30. Dan, H. K., Zhou, D., Rongfei, W., Hau, T. M., Jiao, Q., Yu, X. és Qiu, J. Up-conversion of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped transparent glass-ceramics containing Ba₂LaF₇ nanocrystals. *J. Rare Earths* **31**, 843–848 (2013).
31. Ma, D., Yang, D., Jiang, J., Cai, P. és Huang, S. One-dimensional hexagonal-phase NaYF₄: Controlled synthesis, self-assembly, and morphology-dependent up-conversion luminescence properties. *CrystEngComm* **12**, 1650–1658 (2010).
32. Shi, F., Wang, J., Zhai, X., Zhao, D. és Qin, W. Facile synthesis of β-NaLuF₄:Yb/Tm hexagonal nanoplates with intense ultraviolet upconversion luminescence. *CrystEngComm* **13**, 3782–3787 (2011).
33. Liu, Y., Tu, D., Zhu, H. és Chen, X. Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: Controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 6924–6958 (2013).
34. Zhang, W. J., Chen, Q. J., Qian, Q., Zhang, Q. Y. és Jiang, Z. H. Cooperative energy transfer in Tb³⁺/Yb³⁺- and Nd³⁺/Yb³⁺/Tb³⁺-codoped oxyfluoride glasses. *Phys. B Condens. Matter* **405**, 1062–1066 (2010).

35. Boyer, J. C., Vetrone, F., Cuccia, L. A. és Capobianco, J. A. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄ nanocrystals doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7444–7445 (2006).
36. Wang, F. és Liu, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 976–989 (2009).
37. Jiang, T., Qin, W., Di, W., Yang, R., Liu, D., Zhai, X. és Qin, G. Citric acid-assisted hydrothermal synthesis of α -NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ nanocrystals and their enhanced ultraviolet upconversion emissions. *CrystEngComm* **14**, 2302–2307 (2012).
38. Bierwagen, G. P. Film coating technologies and adhesion. *Electrochim. Acta* **37**, 1471–1478 (1992).
39. Zhao, G., Tong, L., Cao, P., Nitz, M. és Winnik, M. A. Functional PEG-PAMAM-tetraphosphonate capped NaLnF₄ nanoparticles and their colloidal stability in phosphate buffer. *Langmuir* **30**, 6980–6989 (2014).
40. Gai, S., Yang, G., Li, X., Li, C., Dai, Y., He, F. és Yang, P. Facile synthesis and up-conversion properties of monodisperse rare earth fluoride nanocrystals. *Dalt. Trans.* **41**, 11716–11724 (2012).
41. Wang, F., Zhang, Y., Fan, X. és Wang, M. Facile synthesis of water-soluble LaF₃ Ln³⁺ nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **16**, 1031–1034 (2006).
42. Tegze, B., Tolnai, Gy., Hessz, D., Kubinyi, M., Madarász, J., Sáfrán, Gy. és Hórvölgyi, Z. Effect of heat treatment temperature on the morphology and upconversion properties of LaF₃:Yb,Er nanoparticles. *J. Therm. Anal. Calorim.* **148**, 10795–10802 (2023).
43. Zeng, J. H., Su, J., Li, Z. H., Yan, R. X. és Li, Y. D. Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ phosphors of controlled size and morphology. *Adv. Mater.* **17**, 2119–2123 (2005).
44. Wang, M., Mi, C., Liu, J., Wu, X., Zhang, Y., Hou, W., Li, F. és Xu, S. One-step synthesis and characterization of water-soluble NaYF₄:Yb,Er/Polymer nanoparticles with efficient up-conversion fluorescence. *Journal of Alloys and Compounds* vol. 485 (2009).
45. Muhr, V., Würth, C., Kraft, M., Buchner, M., Baeumner, A. J., Resch-Genger, U. és Hirsch, T. Particle-Size-Dependent Förster Resonance Energy Transfer from Upconversion Nanoparticles to Organic Dyes. *Anal. Chem.* **89**, 4868–4874 (2017).
46. Hampel, B., Hernadi, K., Baia, L. és Pap, Z. The impact of Au nanoparticles and lanthanide-doped NaYF₄ on the photocatalytic activity of titania photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **547**, 149123 (2021).
47. Wu, B., Cao, Z., Zhang, Q. és Wang, G. NIR-responsive DNA hybridization detection by high efficient FRET from 10-nm upconversion nanoparticles to SYBR green I. *Sensors Actuators, B Chem.* **255**, 2853–2860 (2018).
48. Chen, J., Ho, W. K. H., Yin, B., Zhang, Q., Li, C., Yan, J., Huang, Y., Hao, J., Yi, C., Zhang, Y., Wong, S. H. D. és Yang, M. Magnetic-responsive upconversion luminescence resonance energy transfer (LRET) biosensor for ultrasensitive detection of SARS-CoV-2 spike protein. *Biosens. Bioelectron.* **248**, 115969 (2024).
49. Garcia, J. V. Yang, J., Shen, D., Yao, C., Li, X., Wang, R., Stucky, G. D., Zhao, D., Ford, P. C. és Zhang, F. NIR-triggered release of caged nitric oxide using upconverting nanostructured materials. *Small* **8**, 3800–3805 (2012).
50. Pham, T. C., Nguyen, V. N., Choi, Y., Lee, S. és Yoon, J. Recent Strategies to Develop Innovative Photosensitizers for Enhanced Photodynamic Therapy. *Chem. Rev.* **121**, 13454–13619 (2021).

51. Nsubuga, A., Morice, K., Fayad, N., Pini, F., Josserand, V. és Le Guével, X. Sub 20 nm Upconversion Photosensitizers for Near-Infrared Photodynamic Theranostics. *Adv. Funct. Mater.* **2410077**, 1–11 (2024).
52. Kócs, L. Zámbo, D., Albert, E., Basa, P., Sáfrán, G. és Hórvölgyi, Z. Nanoszerkezetű, transzparens bevonatok előállításakolloidkémiai módszerekkel. *Magy. Kémiai Folyóirat* **125**, 25–34 (2019).
53. Kócs, L. Albert, E., Tegze, B., Kabai-Faix, M., Major, C., Szalai, A., Basa, P. és Hórvölgyi, Z. Silica Sol-gel coatings with improved light transmittance and stability. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **62**, 21–31 (2018).
54. Brinker, C. J., Hurd, A. J., Schunk, P. R., Frye, G. C. és Ashley, C. S. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* vols 147–148 424–436 (1992).
55. Schneller, T., Waser, R., Kosec, M. és Payne, D. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. (Springer-Verlag Wien, 2013). doi:10.1007/978-3-211-99311-8.
56. <http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>. (utolsó látogatás: 2024.10.15.)
57. Park, J. Kim, K., Jo, E. J., Kim, W., Kim, H., Lee, R., Lee, J. Y., Jo, J. Y., Kim, M. G., Jung, G. Y. Plasmon enhanced up-conversion nanoparticles in perovskite solar cells for effective utilization of near infrared light. *Nanoscale* **11**, 22813–22819 (2019).
58. Trabelsi, F., Mercier, F., Blanquet, E., Crisci, A. és Salhi, R. Synthesis of upconversion TiO_2 : Er^{3+} - Yb^{3+} nanoparticles and deposition of thin films by spin coating technique. *Ceram. Int.* **46**, 28183–28192 (2020).
59. Fernanda Torresan, M. Morrone, J., Sorbello, C., Etchenique, R. A., Angelome, P. C., és Wolosiuk, A. Emissive Platforms Employing NaYF_4 -based Upconverting Nanoparticles and Mesoporous Metal Oxide Thin Films. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2343–2352 (2021).
60. Sudarsan, V., Sivakumar, S., Van Veggel, F. C. J. M. és Raudsepp, M. General and convenient method for making highly luminescent sol-gel derived silica and alumina films by using LaF_3 nanoparticles doped with lanthanide ions (Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ho^{3+}). *Chem. Mater.* **17**, 4736–4742 (2005).
61. Lin, C., Berry, M. T., Anderson, R., Smith, S. és May, P. S. Highly luminescent NIR-to-visible upconversion thin films and monoliths requiring no high-temperature treatment. *Chem. Mater.* **21**, 3406–3413 (2009).
62. Rodrigues, E. M., Gállico, D. A., Mazali, I. O. és Sigoli, F. A. Self-supported films of poly(methyl methacrylate) (PMMA) containing Tm III -doped upconverting core@shell nanoparticles as high sensitivity temperature optical probe. *Sensors Actuators, A Phys.* **291**, 1–6 (2019).
63. Huang, W., Lu, C., Jiang, C., Wang, W., Song, J., Ni, Y. és Xu, Z. Controlled synthesis of NaYF_4 nanoparticles and upconversion properties of NaYF_4 : Yb, Er (Tm)/FC transparent nanocomposite thin films. *J. Colloid Interface Sci.* **376**, 34–39 (2012).
64. Li, W., Xu, M., Ma, C., Liu, Y., Zhou, J., Chen, Z., Wang, Y., Yu, H., Li, J. és Liu, S. Tunable Upconverted Circularly Polarized Luminescence in Cellulose Nanocrystal Based Chiral Photonic Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 23512–23519 (2019).
65. Achatz, D. E., Meier, R. J., Fischer, L. H. és Wolfbeis, O. S. Luminescent sensing of oxygen using a quenchable probe and upconverting nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 260–263 (2011).
66. Sebestyén, Z., Jakab, E., Domán, A., Bokrossy, P., Bertóti, I., Madarász, J. és László, K. Thermal degradation of crab shell biomass, a nitrogen-containing carbon precursor. *J. Therm. Anal. Calorim.* **142**, 301–308 (2020).

67. Márton, P., Rácz, A., Szolnoki, B., Madarász, J., Nagy, N., Fodor, B., Basa, P., Rohonczy, J. és Hórvölgyi, Z. Chitosan nanocoatings N-acylated with decanoic anhydride: Hydrophobic, hygroscopic and structural properties. *Carbohydr. Polym.* **343**, (2024).
68. Márton, P., Nagy, Ö. T., Kovács, D., Szolnoki, B., Madarász, J., Nagy, N., Szabó, G. S. és Hórvölgyi, Z. Barrier behaviour of partially N-acetylated chitosan layers in aqueous media. *Int. J. Biol. Macromol.* **232**, (2023).
69. Duong, H. Van, Chau, T. T. L., Dang, N. T. T., Vanterpool, F., Salmerón-Sánchez, M., Lizundia, E., Tran, H. T., Nguyen, L. V. és Nguyen, T. D. Biocompatible Chitosan-Functionalized Upconverting Nanocomposites. *ACS Omega* **3**, 86–95 (2018).
70. Wilhelm, S. Perspectives for Upconverting Nanoparticles. *ACS Nano* **11**, 10644–10653 (2017).
71. Lisjak, D., Plohl, O., Vidmar, J., Majaron, B. és Ponikvar-Svet, M. Dissolution Mechanism of Upconverting $\text{AYF}_4\text{:Yb,Tm}$ ($\text{A} = \text{Na}$ or K) Nanoparticles in Aqueous Media. *Langmuir* **32**, 8222–8229 (2016).
72. Albert, E., Albouy, P. A., Ayral, A., Basa, P., Csík, G., Nagy, N., Roualdès, S., Rouessac, V., Sáfrán, G., Suhajda, Á., Zolnai, Z. és Hórvölgyi, Z. Antibacterial properties of Ag-TiO_2 composite sol-gel coatings. *RSC Adv.* **5**, 59070–59081 (2015).
73. Tegze, B., Albert, E., Fodor, B., Sáfrán, G. és Hórvölgyi, Z. Photoinduced processes of adsorbed and associated dye molecules in mesoporous titania coatings. *Dye. Pigment.* **167**, 109–119 (2019).
74. Albert, E. Mezopórusos szol-gél bevonatok: előállítás, jellemzés, alkalmazás, PhD értekezés. (2015).
75. Ábrahám, A., Kócs, L., Albert, E., Tegze, B., Szolnoki, B., Nagy, N., Sáfrán, G., Basa, P. és Hórvölgyi, Z. Durability of microporous hybrid silica coatings: Optical and wetting properties. *Thin Solid Films* **699**, 137914 (2020).
76. Hild, E. Determination of Refractive Indices of Thin Transparent Layers From the Transmittance or Reflectance Measured At the Wavenumber of an Interference Peak. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **19**, 291–305 (1975).
77. Roy, D. M. és Roy, R. Controlled Massively Defective Crystalline Solutions with the Fluorite Structure. *J. Electrochem. Soc.* **111**, 421 (1964).
78. Márton, P., Áder, L., Kemény, D., Rácz, A., Kovács, D., Nagy, N., Szabó, G. S. és Hórvölgyi, Z. Chitosan-Surfactant Composite Nanocoatings on Glass and Zinc Surfaces Prepared from Aqueous Solutions. *Molecules* **29**, (2024).
79. Wolansky, G. és Marmur, A. Apparent contact angles on rough surfaces: The Wenzel equation revisited. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **156**, 381–388 (1999).
80. Jones, C. M. S., Gakamsky, A. és Marques-Hueso, J. The upconversion quantum yield (UCQY): a review to standardize the measurement methodology, improve comparability, and define efficiency standards. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **22**, 810–848 (2021).
81. <https://osmanbilsel.com/software/forster-distance-calculator/>. (utolsó látogatás: 2024.10.15.)
82. Kotulska, A. M., Pilch-Wróbel, A., Lahtinen, S., Soukka, T. és Bednarkiewicz, A. Upconversion FRET quantitation: the role of donor photoexcitation mode and compositional architecture on the decay and intensity based responses. *Light Sci. Appl.* **11**, 256 (2022).
83. Selanger, K. A., Falnes, J. és Sikkeland, T. Fluorescence lifetime studies of Rhodamine 6G in methanol. *J. Phys. Chem.* **81**, 1960–1963 (1977).

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Hórvölgyi Zoltánnak, és konzulensemnek, Dr. Tegze Borbálának, rengeteg szakmai segítségükért, folyamatos és lelkiismeretes támogatásukért.

Szeretném megköszönni Dr. Albert Emőkének, Dr. Hessz Dórának, Dr. Kubinyi Miklósnak, Dr. Madarász Jánosnak, Márton Péternek, Dr. Nagy Norbertnek, Dr. Rác Adélnak a használt anyagok, mérőműszerek, szoftverek kezelésében, az eredmények kiértékelésében nyújtott segítséget, tanácsot! Köszönöm szépen a Kolloidkémia Csoport munkatársainak és hallgatóinak a barátságos, családi, nyugodt közeget, amiben dolgozhattam!

Köszönöm a Fizikai Kémia és Anyagtudományi, valamint az Anyagtudomány és Technológia Tanszéknek kutatási témám befogadását!

Nagyon köszönöm emellett családomnak és barátaimnak egyetemi éveim alatt nyújtott folyamatos szakmai és lelki támogatást, segítséget!

A Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-23-1-I-BME-252 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának és EKÖP-24-2-BME-348 kódszámú Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Programjának Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A kutatáshoz hozzájárult a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) K-128266 számú (OTKA) pályázata. A TKP2021-NVA-02 és TKP2021-EGA-02 számú projektek a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a TKP2021-NVA és TKP2021-EGA pályázati programok finanszírozásában valósultak meg.



KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS
MINISZTERIUM



NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL



Új Nemzeti
Kiválóság Program



Egyetemi Kutatói
Ösztöndíj Program



Felkonvertáló nanorészecskék kompozit vékonyrétegei: emissziós intenzitás és energiaátadási folyamatok jellemzése

TDK dolgozat

Melléklet

Szerző: Borbás Balázs^{1,2}

MSc gépészmérnök-hallgató

Témavezető: Hórvölgyi Zoltán¹

Egyetemi tanár

Konzulens: Tegze Borbála¹

Egyetemi adjunktus

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Kolloidkémia Csoport

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Anyagtudomány és
Technológia Tanszék

Lezárva: 2024. október 16.

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Rövidítések

Jelölés	Értelmezés
CTAB	cetil-trimetil-ammónium-bromid
CW	folytonos hullámú
ETU	energiaátadás általi felkonvertálás
FRET	Förster-féle rezonáns energiaátadás
GSA	alapállapotú gerjesztés
MTES	metil-trietoxiszilán
NIR	közeli infravörös
PMMA	poli(metil-metakrilát)
PVP	poli(vinil-pirrolidon)
RT	szobahőmérséklet
R6G	Rodamin 6G
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
TEOS	tetraetil-ortoszilikát
UCNP	felkonvertáló nanorészecske
UV	ultraibolya
XPS	röntgen fotoelektron-spektroszkópia
XRD	röntgendiffrakció

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, érték	Mértékegység
d	rétegvastagság	nm
H_θ	peremszög-hiszterézis	°
J	átfedési integrál	nm
M	moláris tömeg	g/mol
n	anyagmennyiség	mol
n	minta elemszám	1
n	törésmutató	1
P	teljesítmény	W
r	távolság	nm
R_0	Förster-távolság	nm
T	hőmérséklet	°C
x	térkitöltési hányad	1

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés	Mértékegység
α	lineáris hőtágulási együttható	K^{-1}
ε	porozitás	%
Φ_d	kvantumhatásfok	%
η	viszkozitás	cps
κ	orientációs tényező (2/3)	1
λ	hullámhossz	nm
θ	diffrakciós szög	°
θ	peremszög	°

Indexek

Jelölés	Értelmezés
A	haladó
app	látszólagos
eff	effektív
ex	gerjesztő
névl	névleges
R	hátráló
Y	Young

ALKALMAZOTT ANYAGOK, ESZKÖZÖK

Felhasznált anyagok

- Acetil-aceton (Acros Organics, 99+%)
- Ammónium-fluorid (Sigma Aldrich, 99,99%)
- Cetil-trimetil-ammonium-bromid (for molecular biology, 99+%, Acros Organics)
- Ecetsav (Lachner, 99,8% for analysis)
- Erbium(III)-klorid hexahidrát (Sigma Aldrich, 99,9%)
- Etanol (Emplura, 98%)
- Etilénglikol (Lachner, 99,6%)
- Itterbium(III)-klorid hexahidrát (Sigma Aldrich, 99,9%)
- Ittrium(III)-klorid hexahidrát (Sigma Aldrich, 99,9%)
- Izopropil-alkohol (Reanal Labor, 99,7%, for analysis)
- Kénsav (Carlo Erba, 96%, for analysis)
- Kitozán (Sigma-Aldrich, közepes móltömeg, $\eta = 598$ cps, acilezettségi fok: 15...20%)
- Lantán-trifluorid: 4% itterbium, 0,1% túlium UCNF ($\text{La}_{0.959}\text{Yb}_{0.04}\text{Tm}_{0.001}\text{F}_3$, *Holikem Kft.*)
- Nátrium-ittrium-tetrafluorid: Yb, Er ($\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$) (Sigma Aldrich, 99%)
- Nátrium-klorid (Merck, for analysis)
- Pluronic® P-123 PEG-PPG-PEG triblokk kopolimer (Sigma Aldrich, $M = 5800$ g/mol)
- Poli(vinil-pirrolidon) (Sigma Aldrich, K-30, $M = 40000$ g/mol)
- Rodamin 6G (Sigma Aldrich, 95%)
- Sósav (Carlo Erba, 37% for analysis)
- Szilíciumhordozó (p típus, 1–30 Ωcm , (100), prime grade, Siebert)
- Tetraetil-ortoszilikát (Acros Organics, 98%)
- Túlium(III)-klorid hexahidrát (Sigma Aldrich, 99,9%)
- Ultra mosogatópor (DunaChem Kft.)
- Ultratiszta víz (Fajlagos ellenállás: 18,2 $\text{M}\Omega\text{cm}$, TOC: 7 ppb, Adrona Integrity+)
- Üveghordozó (Menzel-Gläser, 76 x 26 x 1 mm mikroszkóp tárgylemez)

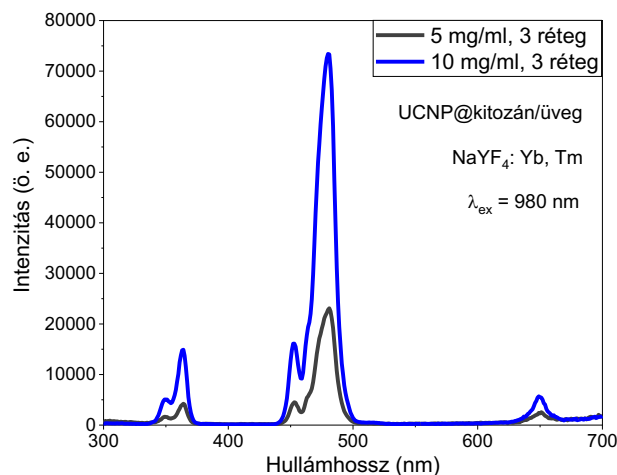
Alkalmazott eszközök, műszerek

- Analitikai mérleg (*Kern ABJ 120-4NM*)
- Autokláv (rozsdamentes acél, térfogata: 100 cm³)
- Automata pipetta (*Artorius Biohit, Biohit Proline, Jencons Sealpette*)
- Centrifugáló berendezés (*HERMLE Z 36 HK*)
- Ellipszométer (*Semilab Sopra EP-12*)
- Fénymikroszkóp (*Carl Zeiss Jena*)
- Forgótárcsás bevonatképző (*Specialty Coating Systems 6800 Spin Coater Series*)
- Kamera (*Nikon COOLPIX 995*)
- Kemence (*Nabertherm Controller B 170*)
- Mágneses keverő (IKA) és keverőmag
- NIR CW-lézer (980 nm, $P_{\text{névl}} = 2 \text{ W}$, *Edinburgh Instruments MDL-III-980-2W*)
- NIR lézer pointer (980 nm, $P < 50 \text{ mW}$)
- Peremszögmérő (Krüss, DSA30)
- Röntgen diffraktométer (*Philips Analytical X'Pert Pro*)
- Spektrofluoriméter (*Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5*)
- Szárítószelekrény (*Memmert BASIC*)
- Táramérleg (*Sartorius L 2200 P*)
- Ultrahangos fürdő (*Simex, Elma, S 15 H Elmasonic*)
- UV-Vis spektrofotométer (*Analytik Jena Specord 200*)
- Vízisztító berendezés (*Adrona Integrity+*)
- Vortex (*FALC*)
- XPS-készülék (*Thermo Scientific ESCALAB Xi+*)
- Egyéb laboreszközök: üvegeszközök, porceláneszközök, teflon főzőpoharak, centrifugacsövek, spatula, csipesz

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

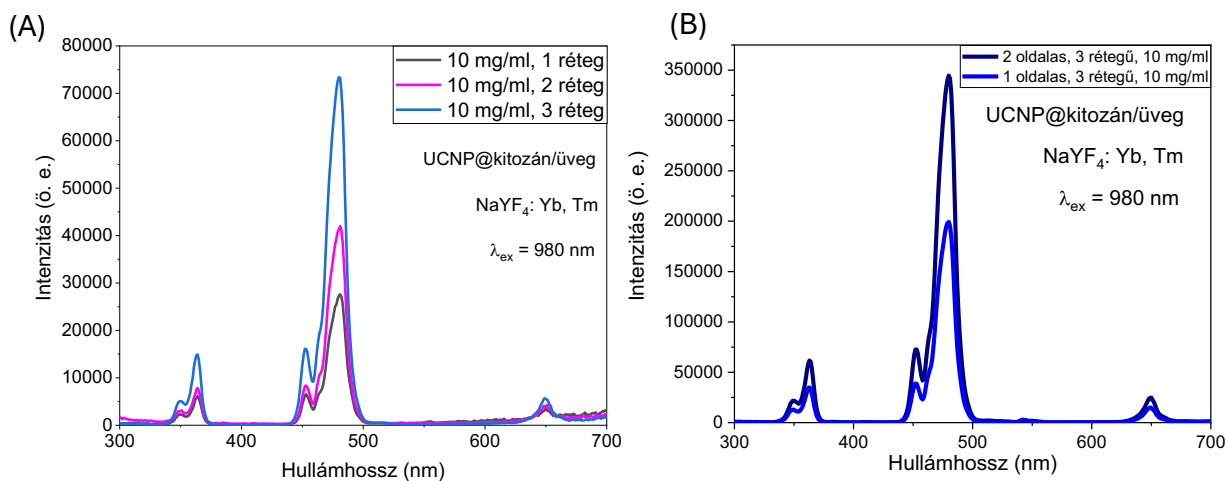
UCNP-tartalom és rétegvastagság hatása UCNP@kitozán bevonatok emissziós intenzitására

Tanulmányoztam a rétegvastagság és a részecsketartalom hatását kitozán mátrixanyagú kompozit bevonatok emissziós intenzitására. Az 5 és 10 mg/ml részecsketartalmú szuszpenziókból képzett háromrétegű kitozánbevonatok emissziós spektruma az M1. ábrán látható. Megállapítható, hogy a prekursor szuszpenzió koncentrációjának növelésével nő az emissziós intenzitás. Ennek felső korláta az UCNP prekursorban való diszpergálhatósága.



M1. ábra: Kitozán mátrixú kompozit bevonatok emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett (5 vagy 10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg)

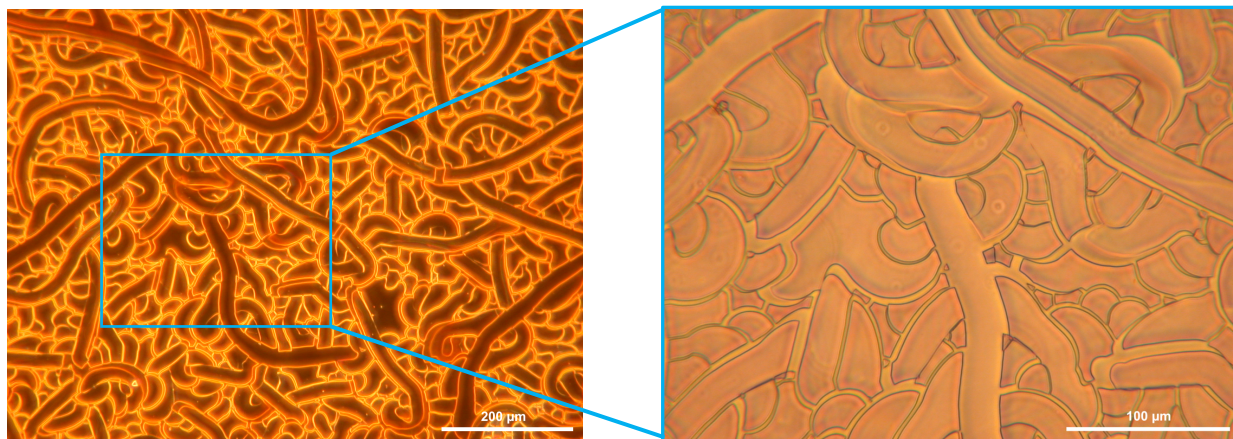
A rétegvastagság hatását az M2. ábrán mutatom be. A rétegvastagság növelésével az emissziós intenzitás is növekszik, így a további méréseimhez háromrétegű bevonatokat alakítottam ki. Ezen kívül a mindkét oldalán bevonatot tartalmazó minták emissziós intenzitása magasabb.



M2. ábra: Különböző rétegvastagságú kitozán mátrixú kompozit bevonatok emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor): (A) 1–3 rétegű, (B) egy- és kétoldalas bevonatok

UCNP-tartalmú kompakt szilika mátrixú kompozit bevonatok optikai mikroszkópos elemzése

Az elkészült bevonatokat optikai mikroszkóp (*Carl Zeiss Jena*) alatt vizsgáltam 40x nagyítású objektívvel, a mikroszkópos képeket kamerával (*Nikon COOLPIX 995*) rögzítettem. A nagyított képek valódi méreteit etalon segítségével határoztam meg *ImageJ* szoftverrel. Kompakt szilkabevonatok esetén repedezett bevonatfelület figyelhető meg (M3. ábra).



M3. ábra: UCNP@kSiO₂/üveg bevonatok optikai mikroszkópos képe

A képeken jellegzetes repedésmintázatot láttam. A repedéscsúcsok ívelt geometriája arra utal, hogy a hőkezelés során összetett fizikai-kémiai, határfelületi folyamatok lépnek fel a komponensek között, melyek hátrányosak lehetnek a kész xerogél bevonatra. A nanorészecskét nem tartalmazó bevonatok nem repedtek meg hőkezelés során. A repedéskeletkezés egyik lehetséges magyarázata, hogy a mátrix ($\alpha(\text{SiO}_2) = 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)¹ és a NaYF₄ ($\alpha(\text{UCNP}) = 27,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)² hőtágulása között jelentős a különbség. A pórusos és hibrid szilika mátrixanyagok nagyobb elaszticitása miatt a bevonatok a hőkezelés során fellépő alakváltozást képesek repedés, károsodás nélkül elviselni.

Referenciabevonatok vékonyrétegoptikai elemzése

A referenciabevonatok (UCNP nélküli bevonatok) átlagos rétegvastagságának (d [nm]) és effektív törésmutatójának (n [-]) (632,8 nm hullámhosszon vett) értékét a transzmittanciaspektrumok alapján *Hild Erzsébet* által alkotott vékonyréteg-optikai modell segítségével határoztam meg.⁴ Az illesztés eredményét az M1. táblázatban foglalom össze.

M1. táblázat: A különböző bevonattípusok vékonyréteg-optikai modellillesztés során nyert effektív törésmutatója és rétegvastagsága (3 forgótárcsás eljárással készített bevonatréteg)

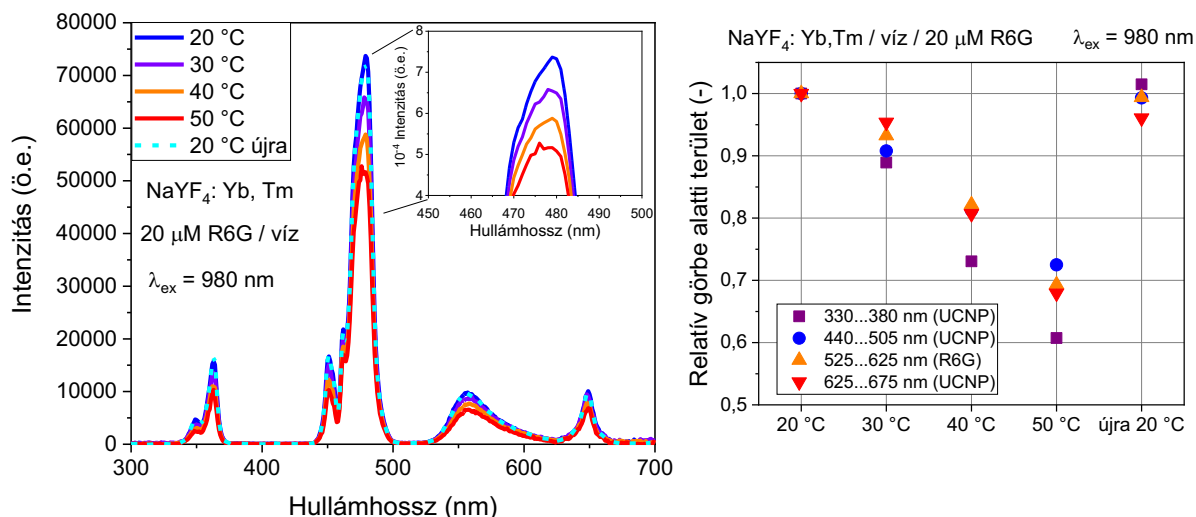
	kompakt SiO₂ bevonat	pórusos SiO₂ bevonat	hibrid SiO₂ bevonat
Kondicionálás hőmérséklete	400 °C	480 °C	450 °C
n [-]	1,438	1,251	1,313
d [nm]	500–580	320–400	380–450

A kompakt szilika rétegek törésmutatója igen közel esik az irodalmi törésmutatóhoz (1,462)⁵, ami azt mutatja, hogy tényleg kompakt, tömör réteget sikerült kialakítani. Egy réteg kompakt szilikabevonat vastagsága kb. 200 nm, ez az érték összemérhető a többi mátrixanyag esetén 3 rétegnyi bevonat vastagságával. Ez a kompakt szilika prekursor szol nagy viszkozitásával és a forgótárcsás bevonatképzés viszkozitásfüggésével magyarázható.

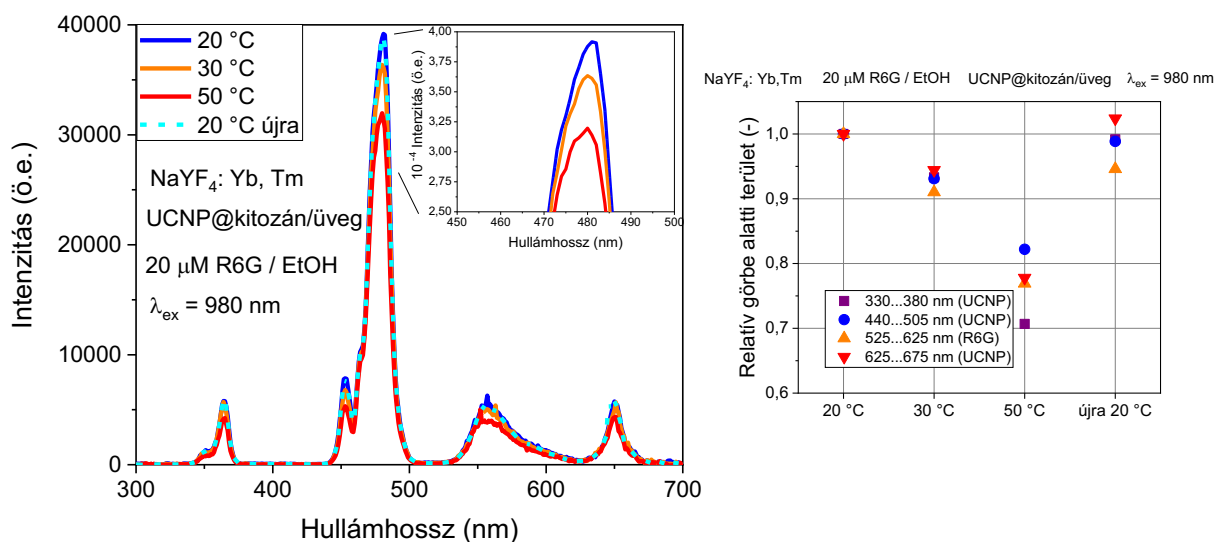
Energiaátadási folyamatok hőmérsékletfüggése

Az energiaátadási folyamat hőmérsékletfüggését is tanulmányoztam: 20,0–50,0 °C hőmérséklet-tartományon vizsgáltam 20 μ M R6G-tartalmú vizes UCNP-szuszpenziót (M5. ábra), illetve 20 μ M színezékkoncentrációjú etanolba merülő kitozán mátrixú kompozit bevonatot (M6. ábra). A bevonat háromrétegű és 10 mg/ml szárazanyagtartalmú prekursorból készült.

A színezék fluoreszcenciacsúcsa hasonló hőmérsékletfüggést mutatott, mint az UCNP anti-Stokes emissziós intenzitása. Az energiaátadási folyamatok is hőmérsékletfüggők. Fontos megjegyezni, hogy jól kimutatható sugárzási kölcsönhatás lép fel fiziológiás hőmérsékleten is, a felkonvertáló nanorészecskék anti-Stokes emissziói a szervezeten belüli energiaátadási folyamatok során is hasznosíthatóak lehetnek.



M5. ábra: (A) 1 mg/ml UCNP-tartalmú 20 μ M Rodamin 6G koncentrációjú vizes szuszpenzió emissziós spektruma különböző hőmérsékleteken 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett, (B) az emissziós csúcsok alatti terület hőmérsékletfüggése

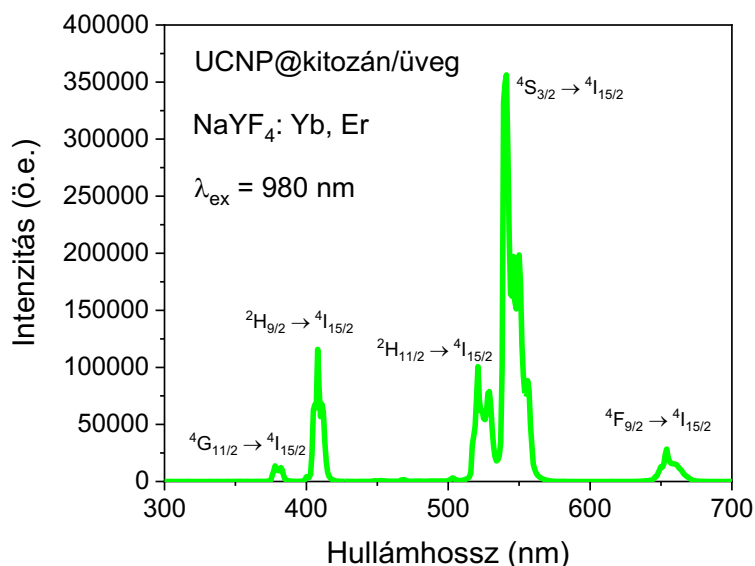


M6. ábra: (A) 20 μ M R6G-koncentrációjú etanolos oldatba merülő kitozán mátrixú kompozit bevonat emissziós spektruma különböző hőmérsékleteken 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett (10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursor, 3 bevonatréteg), (B) a hőmérsékletfüggés szemléltetése csúcs alatti területek alapján

A hőmérséklet növelésekor a színezékcúcs intenzitásese a felkonvertáló nanorészecske emissziós csúcaival hasonló trendet mutatott bevonatban is, és szintén reverzibilis volt. Az eredmény lehetőséget ad színezékkérszenyített, sugárzási kölcsönhatáson alapuló optikai szenzorok fejlesztésére.

Demonstrációs videóban alkalmazott Er-adalékolt UCNP emissziós spektruma

A NaYF₄: 20% Yb³⁺, 3% Er³⁺ UCNP-tartalmú bevonat emissziós spektruma a hozzá tartozó energiaátmenetekkel⁶ az M7. ábrán látható.



M7. ábra: Háromrétegű, 10 mg/ml UCNP-tartalmú prekursorból készített kompozit kitozánbevonat emissziós spektruma 980 nm hullámhosszú lézeres gerjesztés mellett

MELLÉKLET IRODALOMJEGYZÉKE

1. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1114>. (utolsó látogatás: 2024.10.15.)
2. Mathews, M. D., Ambekar, B. R., Tyagi, A. K. és Köhler, J. High temperature X-ray diffraction studies on sodium yttrium fluoride. *J. Alloys Compd.* **377**, 162–166 (2004).
3. Mashreghi, A. Determining the volume thermal expansion coefficient of TiO₂ nanoparticle by molecular dynamics simulation. *Comput. Mater. Sci.* **62**, 60–64 (2012).
4. Hild, E., Deák, A., Naszályi, L., Sepsi, Ö., Ábrahám, N. és Hórvölgyi, Z. Use of the optical admittance function and its WKB approximation to simulate and evaluate transmittance spectra of graded-index colloidal films. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **9**, 920–930 (2007).
5. <https://refractiveindex.info>. (utolsó látogatás: 2024.10.15.)
6. DaCosta, M. V., Doughan, S., Han, Y. és Krull, U. J. Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review. *Analytica Chimica Acta* vol. 832 1–33 (2014).