



**Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk**

**Nanocząstki ZnO i ZrO₂ do zastosowań w biologii
i medycynie –
wzrost i charakteryzacja**

Julita Rosowska

PRACA DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. Marek Godlewski

Promotor pomocniczy: dr inż. Jarosław Kaszewski

Warszawa 2022

Podziękowania

Chciałabym złożyć serdeczne podziękowania:

-promotorowi pracy - prof. dr. hab. Markowi Godlewskiemu za wielką życzliwość, nieocenione wsparcie, cenne rady i wskazówki, wyrozumiałość, pozostawienie swobody badawczej oraz wielkie zaufanie,

-promotorowi pomocniczemu – dr. inż. Jarosławowi Kaszewskiemu za wprowadzenie w tajniki hydrotermalnych syntez chemicznych i pomiarów *PL*, *PLE*, poświęcony czas na liczne dyskusje, wszechstronną pomoc raz wsparcie w chwilach zwątpienia.

Słowa wdzięczności kieruję także w stronę wielu życzliwych mi osób, bez których realizacja przedstawionych w pracy zadań badawczych byłaby trudna bądź niemożliwa. Szczególne podziękowania składam:

dr. hab. Bartłomiejowi S. Witkowskiemu, prof. IF PAN za wykonanie pomiarów *SEM*, *CL*, *EDX*,

dr. Łukaszowi Wachnickiemu za pomiary *XRD*,

dr. hab. Izabeli Kuryliszyn-Kudelskiej za wykonanie pomiarów magnetycznych oraz pomoc w ich interpretacji,

mgr. Lwowi-Iwanowi Bulykowi za zmierzenie luminescencji wybranych próbek ZnO z wykorzystaniem lasera *OPO*,

mgr. Damianowi Włodarczykowi za pomiary widm Ramana oraz pomoc w ich interpretacji,

dr. Marcinowi Krajewskiemu z IPPT PAN za realizację badań *TGA*, *FTIR* oraz *TEM*.

Dziękuję także pozostałym koleżankom i kolegom z IF PAN oraz ze współpracującej grupy badawczej z SGGW za stworzenie przyjaznej, motywującej do pracy atmosfery oraz codzienną, nieocenioną pomoc.

Osobne podziękowania składam swoim bliskim, podkreślając jednocześnie ich dużą rolę w procesie powstawania tej pracy. Dziękuję Rodzicom, którzy wpoili we mnie chęć nieustannego zdobywania wiedzy, Mężowi Pawłowi, bez którego zaangażowania nie podjęłabym trudu studiów doktoranckich oraz dzieciom – Zosi, Julkowi i Marusiowi, którzy towarzyszyli mi na każdym etapie drogi naukowej, z determinacją ucząc mnie cierpliwości, wytrwałości oraz wiary w rzeczy niemożliwe.

SPIS TREŚCI

Abstrakt.....	4
Wykaz najważniejszych symboli stosowanych w pracy.....	9
1. Wprowadzenie, cel pracy	11
2. Metoda hydrotermalna	23
2.1 Wspomaganie reakcji hydrotermalnej mikrofalami.....	26
2.1.1 Reaktor do syntez hydrotermalnych wspomaganych promieniowaniem mikrofalowym ...	32
2.1.2 Synteza hydrotermalna mikrofalowa nanocząstek tlenków metali	33
2.1.3 Wpływ wybranych parametrów syntezy hydrotermalnej mikrofalowej na właściwości syntetyzowanych nanocząstek tlenków metali.....	35
2.1.3.1 Wpływ mocy promieniowania mikrofalowego.....	38
2.1.3.2 Wpływ temperatury.....	39
2.1.3.3 Wpływ rozpuszczalnika	39
2.1.3.4 Rodzaj użytego prekursora cynku	41
2.1.3.5 Wpływ uwodnienia prekursora cynku.....	41
2.1.3.6 Wpływ reagentów będących prekursorami anionów wodorotlenowych OH^-	42
2.1.3.7 Wpływ pH roztworu.....	43
3. Wybrane metody charakteryzacji nanocząstek i sposób opracowywania wyników	46
3.1 Metody pomiaru wielkości nanocząstek i określania ich kształtu.....	46
3.1.1 Badania skaningowej mikroskopii elektronowej (<i>SEM</i>).....	47
3.1.2 Badania transmisyjnej mikroskopii elektronowej (<i>TEM</i>)	48
3.1.3 Badania dyfaktometrii rentgenowskiej (<i>XRD</i>)	49
3.1.4 Pomiary wielkości nanocząstek za pomocą dynamicznego rozpraszania światła (<i>DLS</i>)....	51
3.2 Pomiary widm emisji i wzbudzenia fotoluminescencji (<i>PL, PLE</i>)	53
3.3 Analiza termogravimetryczna (<i>TGA</i>)	55
3.4 Spektroskopia Mössbauera.....	55
3.5 Spektroskopia w podczerwieni (<i>FT-IR</i>)	56
3.6 Spektroskopia Ramana.....	57
3.7 Pomiary magnetyczne	57
4. Nanocząstki ZnO.....	60
4.1 Tlenek cynku w zastosowaniach biomedycznych.....	60
4.2 Podstawowe właściwości tlenku cynku ZnO	62
4.3 Nanocząstki ZnO – dotychczasowe badania	68
4.4 Badania wstępne - Wpływ wybranych parametrów syntezy na właściwości strukturalne i luminescencję ZnO	70
4.4.1 Sposób przygotowania próbek	72

4.4.2 Charakterystyka nanocząstek ZnO powstałych przy użyciu różnych prekursorów cynku, odczynników strącających oraz w różnych mediach reakcji.....	73
4.4.3 Podsumowanie wyników.....	96
4.4.3.1 Dobór odczynników chemicznych a kształt i rozmiar nanocząstek	97
4.4.3.2 Dobór reagentów a właściwości optyczne nanocząstek ZnO.....	100
4.4.3.3 Podsumowanie wyników pomiarów dyfraktometrii rentgenowskiej	102
4.5 Nanocząstki o różnym stopniu zdefektowania – badania porównawcze na bazie nanocząstek ZnO powstałych z azotanu (V) i chlorku cynku.....	104
4.5.1 Morfologia i rozmiar nanocząstek.....	104
4.5.2 Stabilność nanocząstek w zawiesinie - pomiary potencjału Zeta ζ	108
4.5.3 Analiza składu chemicznego nanocząstek ZnO - wyniki pomiarów <i>EDX</i>	111
4.5.4 Spektroskopia Ramanowska.....	112
4.5.5 Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera	119
4.5.6 Analiza termograwimetryczna.....	122
4.5.7 Właściwości optyczne	127
4.5.7.1 Zależność widm luminescencji próbek ZnO od gęstości mocy pobudzenia	127
4.5.7.2 Radioluminescencja.....	129
4.5.8 Nanocząstki otrzymywane z chlorku cynku wygrzewane w atmosferze azotu.....	131
4.5.8.1 Wpływ wygrzewania na własności optyczne – pomiary widm luminescencji.....	134
4.6 Podsumowanie.....	138
5. Nanocząstki tlenku cynku ZnO domieszkowane jonami europu Eu	140
5.1 Kontekst badań	140
5.2 Podstawowe właściwości jonów europu	142
5.3 Synteza nanocząstek ZnO:Eu metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami.....	144
5.4 Charakterystyka próbek ZnO:Eu	145
5.4.1 Pomiary dyfraktometrii rentgenowskiej - wpływ ciśnienia reakcji na strukturę nanocząstek.....	145
5.4.2 Morfologia nanocząstek– badania skaningowej mikroskopii elektronowej.....	147
5.4.3 Właściwości optyczne nanocząstek ZnO:Eu - badania fotoluminescencji i katodoluminescencji.....	150
5.5 Podsumowanie.....	154
6. Nanocząstki tlenku cynku ZnO domieszkowane jonami żelaza.....	156
6.1 Nanocząstki ZnO:Fe jako potencjalna forma suplementacji jonów żelaza	156
6.2 Jony żelaza w ZnO	158
6.2.1 Zjawisko wygaszania luminescencji	159
6.2.2 Problem rozpuszczalności jonów żelaza	160
6.2.3 Właściwości magnetyczne półprzewodników tlenkowych domieszkowanych metalami przejściowymi	161
6.3 Synteza i charakterystyka nanocząstek ZnO:Fe	162

6.3.1 Sposób przeprowadzenia syntezy nanocząstek ZnO:Fe.....	162
6.3.2 Charakterystyka właściwości nanocząstek ZnO:Fe	163
6.3.2.1 Wyniki badań dyfraktometrii rentgenowskiej.....	163
6.3.2.2 Morfologia nanocząstek ZnO:Fe.....	166
6.3.2.3 Skład pierwiastkowy próbek	169
6.3.2.4 Własności optyczne nanocząstek ZnO:Fe – wyniki pomiarów PL i CL.....	170
6.3.2.5 Właściwości magnetyczne	175
6.3.2.6 Spektroskopia Mössbauera.....	179
6.4 Podsumowanie	181
7. Nanocząstki ZrO₂ domieszkowane jonami prazeodymu i iterbu.....	183
7.1 Kontekst badań.....	183
7.2 Podstawowe Właściwości ZrO ₂ i wprowadzanych domieszek	186
7.3 Zjawisko stabilizacji	190
7.4 ZrO ₂ otrzymywane metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami.....	192
7.5 Synteza i charakterystyka nanocząstek ZrO ₂ :Pr, Yb.....	193
7.5.1 Sposób przeprowadzenia syntezy	193
7.5.2 Właściwości otrzymanych materiałów.....	194
7.5.2.1 Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej	194
7.5.2.2 Wyniki pomiarów skaningowej mikroskopii elektronowej	196
7.5.2.3 Stabilność próbek ZrO ₂ : Pr, Yb - pomiar wartości potencjału Zeta.....	199
7.5.2.4 Skład chemiczny nanocząstek ZrO ₂ :Pr z różną zawartością jonów iterbu.....	200
7.5.2.5 Właściwości optyczne nanocząstek ZrO ₂ :Pr, Yb	201
7.5.3 Dyskusja otrzymanych wyników	206
7.5.3.1 Stabilizacja fazowa i rola defektów w nanocząstkach ZrO ₂	206
7.5.3.2 Luminescencja jonów Pr ³⁺	209
7.6 Podsumowanie	211
8. Zakończenie	212
Dorobek naukowy:.....	217

Niniejsza praca poświęcona jest syntezie i charakteryzacji materiałów tlenkowych przeznaczonych do potencjalnych zastosowań w biologii i medycynie. Stanowi komplementarną częścią projektu naukowego współrealizowanego przez dwie grupy badawcze – Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk oraz Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego. Jednym z jego celów jest opracowanie nowych materiałów, które znalazłyby swoje zastosowanie w metodzie znacznikowania zmian nowotworowych zastępując tradycyjnie stosowane barwniki organiczne. Osobny nurt badań stanowią materiały przeznaczone do suplementacji ważnych mikroelementów do żywego organizmu. W tym zakresie mieszczą się przedstawione w tej pracy nanocząstki ZnO z zawartością żelaza. Jednym z nadrzędnych celów było uzyskanie materiałów o rozmiarze submikronowym, a więc nieco większych niż dotychczas rozważane w bioaplikacjach półprzewodnikowe kropki kwantowe, których praktyczne zastosowanie ograniczone było trudnościami związanymi między innymi z brakiem stabilności emitowanej przez nich luminescencji, związanym ze zjawiskiem tak zwanego „migotania” (ang. *fluorescence blinking*) czy też toksycznością. Przeprowadzone do tej pory prace badawcze potwierdziły, że wykorzystanie materiałów o rozmiarach od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów zapobiega chaotycznym zmianom natężenia świecenia, jak i pozwala na identyfikację wprowadzanych obiektów przez system biologiczny i ich skuteczną eliminację.

W pracy skupiono się na dwóch szerokoprzerwowych matrycach: biodegradowalnego tlenku cynku i bardziej stabilnego dwutlenku cyrkonu charakteryzujących się dużym stopniem biogodności. Do syntezy będących tematem pracy materiałów wybrano metodę hydrotermalną wspomaganą mikrofalami, która poprzez modyfikację poszczególnych parametrów procesu technologicznego umożliwia sterowanie zarówno rozmiarem, kształtem jak właściwościami optycznymi powstających materiałów.

Duży wysiłek w pracy włożono w optymalizację technologii wytwarzania nanocząstek ZnO jako podstawowego materiału do większości zastosowań biomedycznych. Mimo istnienia bogatej literatury dotyczącej technologii wytwarzania nanocząstek ZnO nadal trudno o jednoznaczne wnioski, które wiązałyby wpływ poszczególnych parametrów technologicznych z właściwościami otrzymywanych nanomateriałów. W niniejszej pracy skupiono się na wpływie składu chemicznego wyjściowej mieszaniny reakcyjnej na podstawowe właściwości uzyskiwanych

materiałów (kształt, rozmiar, właściwości optyczne). Środkiem do realizacji tego zadania była skaningowa mikroskopia elektronowa (*SEM*), dyfrakcja rentgenowska (*X-ray*), pomiary fotoluminescencji (*PL*) i katodoluminescencji (*CL*). Przeprowadzone badania ujawniły zależność morfologii oraz własności optycznych otrzymywanych materiałów bazujących na ZnO od wyboru soli będącej prekursorem jonów cynku (odpowiednio octan, azotan oraz chlorek cynku), użytego reagenta strącającego (NaOH, KOH, NH₄OH) oraz rodzaju rozpuszczalnika (woda, nadtlenek wodoru, etanol), w którym przeprowadzana jest synteza. Dobór odpowiednich prekursorów prowadził do uzyskania materiałów nie tylko o różnym kształcie i rozmiarze, ale także charakteryzujących się różnymi wartościami stosunku intensywności pasma luminescencji przykrawędziowej do defektowej (I_{NBE}/I_{DLE}). Najwyższe jego wartości uzyskano dla próbek otrzymywanych z chlorku cynku, najniższe zaś były typowe dla materiałów powstałych z azotanu cynku. Próbki te stały się podstawą dalszych, dokładniejszych badań porównawczych. Przeprowadzono między innymi analizę składu chemicznego, dokonano pomiarów *EDX* (Energy dispersive X-Ray spectroscopy), wykorzystano spektroskopię Ramanowską i w podczerwieni z transformatą Fouriera (*FTIR*), analizę termogravimetryczną (*TGA*). Dodatkowo zbadano zależność widm luminescencji od gęstości mocy pobudzenia wykorzystując różne sposoby wzbudzenia badanych materiałów (fotoluminescencja, radioluminescencja, katodoluminescencja). W celu oceny stabilności wodnych zawiesin nanoproszków przeprowadzono pomiary dynamicznego rozpraszania światła (*DLS*). Zweryfikowano także wpływ dodatkowej obróbki cieplnej na materiały powstałe z chlorku cynku, które charakteryzowały się najwyższą wartością I_{NBE}/I_{DLE} spośród wszystkich uzyskanych próbek.

Do większości zastosowań, jak przykładowo znakowanie komórek nowotworowych czy suplementacja mikroelementów, niezbędne jest domieszkowanie. W pracy problem ten poruszono w rozdziałach dotyczących nanocząstek ZnO, do których wprowadzono jony europu (funkcja znaczników) bądź jony żelaza (powstałe w celach suplementacji). Na podstawie cyklu syntez nanocząstek ZnO:Eu przeprowadzanych w różnych ciśnieniach mieszczących się w zakresie od 2 do 10 MPa stwierdzono, że parametr ten odgrywa istotną rolę w procesie kształtowania się morfologii otrzymywanych materiałów, jak i wpływa na ich właściwości optyczne. Widma luminescencji ZnO:Eu otrzymanych w 6 i 8 MPa ujawniły obecność jonów europu w ściśle określonych pozycjach w sieci, w symetrii C_{3v}. Najwyższym stopniem czystości chemicznej i największą jednorodnością cechowały się nanocząstki

otrzymywane w 8MPa. Osobny rozdział pracy dotyczył nanocząstek ZnO, do których wprowadzano jony żelaza w celu uzyskania materiałów mających potencjalne zastosowanie w suplementacji. Zaskakujące wyniki uzyskano badając luminescencję. Nie zaobserwowano wydajnego wygaszania luminescencji typowego dla materiałów objętościowych, co otwiera pole do wielu spekulacji. Przeanalizowano podstawowe właściwości otrzymanych materiałów na podstawie pomiarów luminescencji, katodoluminescencji oraz stało- i zmiennoprądowych pomiarów magnetycznych

Dodatkowa tematyka badawcza obejmowała nanocząstki ZrO_2 , z dotychczasowego doświadczenia charakteryzujące się większą stabilnością w płynach ustrojowych niż ZnO i z założenia przeznaczone do dłuższych obserwacji. Do matrycy tej wprowadzano różną zawartość jonów Yb (zakres stężeń od 0,5 do 20% mol.) przy zachowaniu stałej koncentracji Pr (0,5% mol.). Rezultatem tego było uzyskanie częściowej bądź pełnej stabilizacji ZrO_2 . Właściwości materiałów powstałych metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami zestawiono z próbkami dodatkowo poddanymi wygrzewaniu w 1200°C w atmosferze powietrza.

Abstract

This thesis is devoted to the synthesis and characterization of oxide materials intended for potential applications in biology and medicine and is a complementary part of a research project co-implemented by two research groups from the Institute of Physics of the Polish Academy of Sciences and the Warsaw University of Life Sciences. One of the goals of the work is to develop new materials that could be used in the marking method (fluorescence labels), as an alternative for the traditionally used organic dyes. Materials intended for the supplementation of important microelements for a living organism are a separate topic of research. ZnO nanoparticles with iron content are presented in this range. One of the fundamental goals was to obtain materials with a submicron size, slightly larger than semiconductor quantum dots tested for biological applications. Their practical application was limited by difficulties related, inter alia, to toxicity and the lack of stability of the luminescence they emit, which is connected with the so-called 'fluorescence blinking'. The research work carried out so far has confirmed that the use of materials with sizes ranging from a few to several dozen nanometers prevents chaotic changes in luminescence and allows for the identification of the introduced objects by the biological system and their effective elimination. The work focuses on two matrices with a large gap: biodegradable zinc oxide and more stable zirconium dioxide, characterized

by a high degree of biocompatibility. For the synthesis of the materials being the subject of the work, the microwave-assisted hydrothermal method was selected. It allows to control both the size, shape and optical properties of the obtained materials by modifying individual parameters of the technological process.

Much effort has gone into optimizing the technology for producing ZnO nanoparticles as the primary material for most biomedical applications. Despite the existence of extensive literature on the technology of ZnO nanoparticles production, it is still difficult to draw unambiguous conclusions that would link the influence of individual technological parameters with the properties of the obtained nanomaterials. The work focuses on the influence of the chemical composition of the initial reaction mixture on the basic properties of the obtained materials (shape, size, optical properties). The means for this task were measurements using scanning electron microscopy (*SEM*), X-ray diffraction (*X-rays*), photoluminescence (*PL*) and cathodoluminescence (*CL*). The conducted research showed the dependence of the morphology and optical properties of the obtained ZnO-based materials on the choice of zinc ion precursor salt (acetate, nitrate and zinc chloride), the precipitation reagent used (NaOH, KOH, NH₄OH) and the type of solvent (water, hydrogen peroxide, ethanol) in which the synthesis was carried out. The selection of appropriate precursors led to obtaining materials not only of different shapes and sizes, but also characterized by different values of the ratio of the intensity of the edge to the defect luminescence band (I_{NBE} / I_{DLE}). Its highest values were obtained for samples obtained from zinc chloride, while the lowest were typical for materials made of zinc nitrate. These samples became the basis for further, more detailed comparative studies. Among other things, the chemical composition analysis was carried out using following methods: EDX measurements (Energy dispersive X-Ray spectroscopy) were performed, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (*FTIR*) and thermogravimetric analysis (*TGA*) were used. Additionally, the dependence of luminescence spectra on the excitation power density was investigated using various methods of excitation of the tested materials (photoluminescence, radioluminescence, cathodoluminescence). Dynamic light scattering (*DLS*) measurements were performed to assess the stability of aqueous suspensions of nanopowders. The influence of additional heat treatment on materials made of zinc chloride characterized by the highest I_{NBE} / I_{DLE} ratio among all the obtained samples was also verified.

For most applications, such as labeling cancer cells or supplementing with micronutrients, doping is necessary. This thesis deals with this problem in the chapters

on ZnO nanoparticles with europium ions (marker function) or iron ions (created for supplementation purposes). Based on the series of syntheses of ZnO:Eu nanoparticles that were carried out at various pressures ranging from 2 to 10 MPa it was found that this parameter affects the morphology of the obtained materials and their optical properties. The ZnO:Eu luminescence spectra obtained at 6 and 8 MPa revealed the presence of europium ions in strictly defined positions in the lattice, in the C_{3v} symmetry. The highest degree of chemical purity and the highest homogeneity were characteristic for nanoparticles obtained at 8 MPa. A separate chapter of the work concerned on ZnO: Fe nanoparticles created in order to supplement exogenous iron into a living organism. Surprising results were obtained by examining luminescence. Efficient luminescence quenching typical of bulky materials has not been observed, which opens the door to much considerations. The basic properties of the obtained materials were analyzed on the basis of luminescence, cathodoluminescence, *DC* and *AC* magnetic measurements.

Additional research topics included ZrO₂ nanoparticles. Based on the previous experience with this material it is characterized by greater stability in body fluids than ZnO and intended for longer observations. Various contents of Yb ions (concentration range from 0.5 to 20 mol %) were introduced into this matrix while maintaining the constant Pr concentration (0.5 mol%). As a result, ZrO₂ was partially or fully stabilized. The properties of the materials produced by the microwave assisted hydrothermal method were compared with the samples additionally annealed at 1200° C in the air atmosphere.

WYKAZ NAJWAŻNIEJSZYCH SYMBOLI STOSOWANYCH W PRACY

- CL (ang. CathodoLuminescence)* – katodoluminescencja
- DLE (ang. deep level emission)* – emisja z głębokich poziomów
- DLS (ang. dynamic light scattering)* – dynamiczne rozpraszanie światła
- DTA (ang. differential thermal analysis)* – różnicowa analiza termiczna
- EDX (ang. energy – dispersive X-ray spectroscopy)* - spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
- FRET (ang. Förster resonance energy transfer lub fluorescence resonance energy transfer)* – Försterowski rezonansowy transfer energii, rezonansowy transfer energii fluorescencji
- FTIR (ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy)* - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
- IR (ang. infrared)* - podczerwień
- MCS (ang. mean crystallite size)* – średnia wielkość krystalitów
- MRI (ang. magnetic resonance imaging)* – obrazowanie rezonansem magnetycznym
- NBE (ang. near band edge emission)* - emisja w pobliżu krawędzi pasma, emisja przykrawędziowa
- O_{Zn} (ang. oxygen antisite)* – tlen antypołożeniowy
- PL (ang. PhotoLuminescence)* – emisja fotoluminescencji
- PLE (ang. PhotoLuminescence Excitation)* – wzbudzenie fotoluminescencji
- RL (ang. RadioLuminescence)* - radioluminescencja
- ROS (ang. reactive oxygen species)* - reaktywne formy tlenu
- SEM (ang. Scanning Electron Microscopy)* - skaningowa mikroskopia elektronowa
- SM (ang. simonkolleite)* - monohydrat wodorotlenku chlorku cynku, simonkolleite
- TEM (ang. Transmission Electron Microscopy)* – transmisyjna mikroskopia elektronowa
- TGA (ang. Thermogravimetric analysis)* – analiza termogravimetryczna
- V_O (ang. oxygen vacancies)* – luki tlenowe
- V_{Zn} (ang. zinc vacancies)* – luki cynkowe
- XRD (ang. X-Ray Diffraction)* - dyfrakcja rentgenowska
- Zn_i (ang. zinc interstitial)* – międzywęzłowe jony cynku

1. WPROWADZENIE, CEL PRACY

II połowa XX wieku to okres, który doprowadził do urzeczywistnienia wizjonerskiej idei jednego z noblistów w dziedzinie fizyki – Richarda Feynmana zawartej w jednym z jego wykładów wygłoszonych w 1959 roku pod tytułem *There's plenty room at the bottom* (ang. *Tam na dole jest mnóstwo miejsca*). Minione 50 lat to czas intensywnego, trwającego po dzień dzisiejszy rozwoju nanotechnologii. Stopniowy postęp umiejętności manipulacji materią w nanoskali prowadził do coraz głębszego wkraczania w nieznany i niedostępny wcześniej świat obiektów w skali atomowej. Działania te były naturalną konsekwencją poprzedzającego je, intensywnego rozwoju fizyki kwantowej, a możliwość ich realizacji wiązała się z towarzyszącym im, równoległym procesem powstawania i doskonalenia narzędzi badawczych. Umożliwiły one dokładne poznawanie powstających nanomateriałów oraz intencjonalne wykorzystywanie ich nowych właściwości. Te ostatnie wynikają przede wszystkim z ograniczenia kwantowego elektronów oraz z dużego udziału atomów powierzchniowych w stosunku do tych znajdujących się wewnątrz nanocząstki. Zwiększenie powierzchni właściwej pociąga za sobą zmiany w otoczeniu koordynacyjnym jonów, wiąże się z powstawaniem dużej ilości nieskompensowanych wiązań na powierzchni, licznych naprężeń w sieci krystalicznej jak i tworzeniem stanów defektowych pełniących funkcję promienistych i niepromienistych centrów rekombinacyjnych. Zerwanie wiązań przy powierzchni jest przyczyną istnienia niezwykle reaktywnych stanów powierzchniowych w nanomateriałach. Obniżenie wymiarowości pociąga za sobą kształtowanie się unikalnych właściwości fizykochemicznych (między innymi optycznych, magnetycznych, elektrycznych, strukturalnych, zmian w gęstości, rozpuszczalności i reaktywności chemicznej) nanomateriałów. Te z kolei, wytyczają innowacyjne drogi ich aplikacji, obejmujące swym zasięgiem różnorodne gałęzie przemysłu i gospodarki jak chociażby technologie informatyczne, elektronikę, energetykę, chemię, farmaceutykę, a także sport. Duże nadzieje aplikacyjne z nanotechnologią wiąże również biologia i medycyna. Wydatnym tego przejawem jest powstanie osobnej dziedziny – nanomedycyny, definiowanej jako „kompleksowy monitoring, kontrola, naprawa, ochrona i poprawa ludzkich systemów biologicznych poprzez działanie na poziomie molekularnym z wykorzystaniem nanourządzeń i nanostruktur w celu osiągnięcia

korzyści medycznych”^{1, 2}. Perspektywy aplikacyjne nanotechnologii w biologii i medycynie są bardzo rozległe i często wkraczają na obszary badawcze wielu dziedzin takich jak między innymi biotechnologia, farmacja, chemia czy optyka. W największym zakresie koncentrują się one przede wszystkim wokół diagnostyki oraz terapii. Możliwość użycia nanomateriałów w postępowaniach diagnostycznych wyznaczających cele terapii dotyczy w głównej mierze wykorzystania ich jako czynników kontrastujących w różnego typu obrazowaniach (przykładowo w optycznym, w rezonansie jądrowym, tomografii komputerowej). Działania terapeutyczne skupiają się na ogół wokół tak zwanej terapii celowanej (ang. *Drug Delivery Systems*) związanej z systemami dostarczania leków prosto do konkretnego celu w żywym organizmie czy terapii przeciwnowotworowej (przykładowo terapii fotodynamicznej, hipertermii).

Umiejętnie zaprojektowane nanocząstki mogą charakteryzować się wielomodalnością, czyli spełniać kilka funkcji jednocześnie. Wykorzystanie nanomateriałów do walki z rakiem jest jednym z szerzej prezentowanych pomysłów na zastosowanie nanotechnologii. Problem ten nabiera szczególnego znaczenia w dzisiejszych czasach, które szczególnie naznaczone rozwojem gospodarczym i związanym z nim skażeniem środowiska, stoją pod znakiem gwałtownej ekspansji chorób nowotworowych. Obecnie szacuje się, że ryzyko zachorowalności na raka niemal podwoiło się w ciągu ostatnich 40 lat i na dzień dzisiejszy wynosi 40 procent w populacji krajów rozwiniętych. Warto podkreślić, że znaczna część przypadków nowotworów zostaje zdiagnozowana w zbyt późnym stadium uniemożliwiając tym samym ich dalsze, skuteczne leczenie. Jest to przyczyną niskiego wskaźnika przeżywalności wynoszącego przeciętnie 5 lat od momentu wykrycia zmian nowotworowych³. Obecne badania wskazują, że współczynnik uleczalności może wzrosnąć niemal do 100%, gdy nowotwór zostanie wykryty w początkowym stadium rozwoju⁴. W świetle powyższych danych, nie tylko istotne są poszukiwania efektywnych form leczenia, które w przypadku nowotworów zazwyczaj jest wysokospecjalistyczne, trudne i kosztowne, ale ważne jest opracowanie skutecznej formy profilaktyki, skupiającej się wokół badań przesiewowych,

¹ *Nanomedicine, European Science Foundation – European Medical Research Councils, Forward Look Report (2005).*

² A. Mazurkiewicz (red.), *Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju*. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom (2007).

³ M.M., Godlewski, J., Kaszewski, P. Kiełbik *et al.*, *New generation of oxide-based nanoparticles for the applications in early cancer detection and diagnostics*. *Nanotechnoly Reviews* 9, 2020, 274-302.

⁴ *Ibidem* i ref. zawarte.

za pomocą których możliwe byłoby wykrycie nowotworów w jak najwcześniejszym stadium rozwoju.

Współczesna medycyna operuje wieloma narzędziami pozwalającymi na detekcję zmian nowotworowych. W tym celu stosuje się między innymi biopsję, tomografię promieniami X, obrazowanie rezonansem magnetycznym *MRI* (ang. *magnetic resonance imaging*), badania krwi czy też metody optyczne. Nie są to jednak metody wolne od wad i nie zawsze wykazują wystarczającą czułość pozwalającą na wczesną detekcję patologicznych zmian w organizmie. Niejednokrotnie wątpliwości nastrocza bezpieczeństwo ich stosowania. Przykładowo, niepożądane jest częste naświetlanie promieniami przenikliwymi, co bywa nieuniknione przy leczeniu nowotworów w zaawansowanym stadium i ocenianiu skuteczności danej terapii. Sama ekspozycja na promieniowanie rentgenowskie w wyniku stosowania między innymi tomografii rentgenowskiej może indukować zmiany nowotworowe (0.4% przypadków zachorowań na nowotwory w Stanach Zjednoczonych)⁵. Stosowanie związków toksycznego gadolinu jako kontrastu w tomografii *MRI* również może budzić pewne wątpliwości.

Obecnie, jedną z obiecujących technik diagnostycznych jest metoda znacznikowania wykorzystywana do optycznego wykrywania zmian nowotworowych lub krążących w krwiobiegu komórek nowotworowych (*CTCs*, ang. *circulating tumour cells*). Niestety, konwencjonalnie wykorzystywane w celu znakowania barwniki organiczne wykazują szereg wad, które sprawiają, że ograniczony jest zakres ich stosowalności. Liczne problemy wynikają między innymi ze stosunkowo szerokich widm wzbudzenia i emisji pokrywających się z pasmami wzbudzenia autoluminescencji tkanek i erytrocytów. Intensywna pasmo emisji autofluorescencji tkanek pojawia się zwłaszcza w zielonym i czerwonym zakresie spektralnym sprawiając, że widmo emisji znacznika (markera) jest często poniżej poziomu wykrywalności. Narzuca to konieczność przeprowadzenia dodatkowych pomiarów mikroskopii czasoworozdzielczej (*FLIM*, ang. *fluorescence lifetime imaging microscopy*) mających na celu rozgraniczenia autoluminescencji tkanek (charakteryzujących się szybkim czasem zaniku luminescencji, rzędu co najwyżej kilku nanosekund⁶ i fotoluminescencji znacznika. Jest to zadanie czasochłonne i uniemożliwia prowadzenie pomiarów w czasie rzeczywistym. Inny problem dotyczy zjawiska

⁵ *Ibidem*.

⁶ R. M. Rich, D. L. Stankowska, B. P. Maliwal, *et al.*, *Elimination of autofluorescence background from fluorescence tissue images by use of time-gated detection and the AzaDiOxaTriAngulenium (ADOTA) fluorophore*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2013), 405, 6, 2065-2075.

fotobłaknięcia, które związane jest z nieodwracalnymi zmianami w wiązaniach kowalencyjnych, powodowanymi przez przejście ze stanu singletowego do stanu tripletowego barwnika. Znaczniki organiczne nadają się do stosowania jedynie w czasie swojej fotostabilności (czyli w czasie, w którym intensywność emisji zmniejsza się o mniej niż połowę). Problematiczne też jest zjawisko wygaszania luminescencji za pośrednictwem foersterowskiego rezonansowego transferu energii (ang. *Förster Resonance Energy Transfer*, FRET), które występuje w przypadku, kiedy widmo emisji barwnika częściowo pokrywa się z pasmem wzbudzenia autofluorescencji tkanek. Ponadto, barwniki organiczne ulegają bardzo szybkiemu rozkładowi uniemożliwiając tym samym obserwację dłuższych procesów zachodzących w komórkach⁷.

Wobec powyższych trudności zakres stosowalności barwników organicznych jest ograniczony i od wielu lat wkłada się duży wysiłek badawczy w opracowanie alternatywnych znaczników bazując na zdobyczach nanotechnologii i wykorzystując do tych celów półprzewodnikowe kropki kwantowe. Pierwsze próby użycia ich do znakowania komórek nowotworowych pojawiły się już na przełomie XX/XXI wieku i dotyczyły idei wykorzystania ich jako wewnątrzkomórkowych lub wewnątrznaczyniowych sond (ang. *intravascular probes*). Zastosowanie ich umożliwiłoby między innymi zbadanie struktury komórek i występujących między nimi przestrzeni, obserwowanie zachodzących w nich procesów, prowadzenie testów biomedycznych stwierdzających obecność i aktywność poszczególnych substancji, co jednocześnie mogłoby przyczynić do wykrycia choroby na poziomie już pojedynczych komórek. Takie możliwości aplikacyjne kropek kwantowych wynikają z ich unikatowych właściwości fizykochemicznych. Cechuje je między innymi wysoka fotostabilność (około 100 razy większa od konwencjonalnych fluoroforów)⁸, wąskie zakresy spektralne widm emisji pozwalające na odróżnienie świecenia znacznika od autofluorescencji tkanek, energia emisji uzależniona od materiału, kształtu oraz rozmiaru kropki (zmniejszenie rozmiaru powoduje skrócenie długości emitowanej fali), szerokie spektra pobudzenia emisji (absorpcji). Mimo że pierwsze opublikowane prace dotyczące znakowania komórek za pomocą kropek kwantowych pojawiły się w końcu lat 90-tych

⁷ M.M.Godlewski *et al.* *New generation...*, op. cit.

⁸ W.C. Chan, S. Nie, *Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection*. *Science* (1998), 281, 2016-2018.

XX wielu^{9, 10} do tej pory materiały te nie doczekały się powszechnego użycia. Przyczyną tego stanu rzeczy są przede wszystkim ograniczenia wynikające z ich cytotoksyczności, która jest problematyczna zwłaszcza w odniesieniu do ich stosowalności w organizmie żywym (*in vivo*). Kropki kwantowe w większości bazują na pierwiastkach grupy II oraz VI (np. CdSe, CdS, ZnS) oraz grup III i V (InAs, InP, GaAs). W mikroskopii fluorescencyjnej najczęściej wykorzystuje się kropki kwantowe składające się z tellurku kadmu (CdTe) i selenku kadmu (CdSe) pokryte warstwą siarczku cynku (CdSe/ZnS), które charakteryzują się dużą intensywnością luminescencji. Niestety, duże wątpliwości budzi zawartość wchodzących w ich skład toksycznych metali. Zazwyczaj jest to kadm (Cd), choć elementem składowym kropek kwantowych bywają też inne toksyczne metale ciężkie jak rtęć (Hg) czy ołów (Pb), które kumulują się w organizmie, zwłaszcza w wątrobie i ośrodkowym układzie nerwowym. Stwierdzono również ich nefro- oraz neurotoksyczność¹¹.

W przypadku najczęściej stosowanego kadmu, toksyczne działanie często jest wielopłaszczyznowe i związane jest między innymi ze zmianą struktur komórkowych na skutek wiązania się dwuwartościowych jonów kadmu z wodorem, siarką i tlenem. W przypadku kropek kwantowych zawierających kadm zaobserwowano również powstawanie reaktywnych form tlenu (*ROS*, ang. *reactive oxygen species*) po uprzedniej ekspozycji na światło¹². Wydawałoby się, że rozwiązaniem tego problemu może być pokrycie rdzenia kadmowego dodatkową bioobojętną otoczką. Niestety, takie próby okazały się bezskuteczne. Na skutek fotolizy (dysocjacji fotechemicznej) indukowanej światłem z zakresu UV, które zbliżone jest do energii wiązania kowalencyjnego nanokryształów CdSe, następowało uwalnianie toksycznych jonów do organizmu¹³.

Toksyczność poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład kropek kwantowych nie jest jedynym problemem. Uciążliwa jest również niestabilność emitowanej przez nich luminescencji związana ze zjawiskiem migotania

⁹ W. C. Chan, S. Nie, *Quantum Dot...*, op. cit.

¹⁰ M. Bruchez, J. M. Moronne, P. Gin et al., *Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels*, *Science* (1998), 281, 2013–2016.

¹¹ M.M. Godlewski et al. *New generation...*, op. cit.

¹² Liu W., Zhang S., Wang L. et al., *CdSe Quantum Dot (QD) - Induced Morphological and Functional Impairments to Liver in Mice*, *PLoS ONE* (2011), 6, 9, 24406.

¹³ M.M. Godlewski et al. *New generation...*, op. cit.

(ang. *fluorescence blinking*)^{14, 15} polegającym na chaotycznych zmianach natężenia świecenia i wiążącym się z niekontrolowalnym zanikiem luminescencji na okres od kilku mikrosekund do nawet kilku minut. Istota tego zjawiska do tej pory nie została do końca poznana. Przyczyn upatruje się głównie w dużym stosunku powierzchni kropek kwantowych do objętości. Więcej światła na tę kwestię rzucają nowsze badania prowadzone w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu¹⁶. Niezależnie od natury tego zjawiska, znacznie utrudnia ono prowadzenie obserwacji i jakościową analizę.

Technologicznie trudny do uniknięcia rozrzut rozmiarów kropek kwantowych może być z kolei powodem transferu energii wzbudzenie/emisji między poszczególnymi, charakteryzującymi się różną wielkością nanoobjektami. W praktyce oznacza to, że przy ustawionej długości fali wzbudzenia i emisji można uzyskać widmo luminescencji kropek kwantowych wykraczające poza zakres detekcji.

Mały rozmiar (rzędu kilku nanometrów) kropek kwantowych okazał się dyskusyjny nie tylko ze względu na związany z nim efekt migotania luminescencji, ale również z uwagi na towarzyszącą mu toksyczność. Przeprowadzone badania dowiodły między innymi, że kropki kwantowe z racji na swój mały rozmiar, w sposób niekontrolowany dyfundują przez komórkę gromadząc się w pobliżu mitochondriów i w jądrach komórkowych¹⁷.

Powyższe doświadczenia zrodziły szereg nierozwiązanych problemów badawczych eliminując tym samym możliwość zastosowania kropek kwantowych jako markerów w żywym organizmie. Celowe stały się dalsze poszukiwania, zmierzające do opracowania nowej generacji znaczników, które pozbawione byłyby wad, jakimi obarczone są tradycyjne barwniki organiczne oraz kropki kwantowe. Tematyce tej poświęcono znaczną część pracy. Jest ona równocześnie częścią realizowanego przez wiele lat dużego projektu badawczego, prowadzonego przy ścisłej współpracy dwóch grup badawczych: z Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk oraz Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Współdziałanie dwóch środowisk naukowych

¹⁴ J. Tang, R.A. Marcus, *Mechanisms of Fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots*, The Journal of Chemical Physics, (2005), 123, 054704.

¹⁵ L.A. Lane, A.M. Smith, T. Lian et al., *Compact and Blinking-Suppressed Quantum Dots for Single-Particle Tracking in Live Cells*, The Journal Physical Chemistry B. (2014), 118, 49, 14140-14147.

¹⁶ A. Olejniczak, *Badanie kinetyki procesów relaksacyjnych w nanocząstkach siarczku indowosrebrowego*. Praca doktorska. Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 2022.

¹⁷ J.F. Hillyer, R.M. Albrecht, *Gastrointestinal persorption and tissue distribution of differently sized colloidal gold nanoparticles*, Journal of Pharmaceutical Sciences (2001), 90, 12, 1927-1936.

zapewnia komplementarność badań pozwalając na jednoczesne połączenie technologii wytwarzania, kompleksowej charakteryzacji powstających nanoobjektów oraz weryfikację ich przydatności aplikacyjnych. Mając na uwadze cele aplikacyjne, przyjęto szereg założeń, które pozwoliłyby na eliminację wcześniej napotykanym problemów. Po pierwsze, szczególnie istotną, niemniej jednak do tej pory wielokrotnie pomijaną kwestią, jest określenie adekwatnego rozmiaru projektowanych do celów biomedycznych nanomateriałów. Alternatywne, nowe podejście zakładało opracowanie materiałów o większych rozmiarach, zawierających się w przedziale od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów (zamiast obiektów o rozmiarze kilku nanometrów). Miało to na celu zachowanie stabilności luminescencji oraz uniknięcie wspomnianego wcześniej efektu „migotania”. Z drugiej strony – było ważne ze względu na szeroko dyskutowany aspekt bezpieczeństwa stosowanych materiałów, powiązany z cytotoksycznością, procesem wnikania do komórek, dystrybucją w organizmie i ich późniejszą eliminacją. W przypadku nanocząstek wprowadzanych do systemu biologicznego istotny okazuje się udział tak zwanego aktywnego transportu wewnątrzkomórkowego. Oznacza to, że tylko wewnątrzkomórkowo rozpoznawane obiekty mogą być skutecznie eliminowane z komórki, a następnie z organizmu¹⁸. Mniejsze nanokryształy, o rozmiarach pojedynczych nanometrów, nie są identyfikowane przez mechanizmy transportu wewnątrzkomórkowego, niemożliwe jest więc efektywnie usuwanie ich z żywego organizmu. Adekwatny rozmiar projektowanego nanomateriału okazuje się zatem kluczowy dla zastosowań biomedycznych. Nie tylko wpływa na proces wnikania do komórek i decyduje o stopniu jego toksyczności, ale również może decydować o przenikaniu nanocząstek przez trudnodostępne dla większości substancji leczniczych bariery fizjologiczne (przykładowo barierę krew-mózg).

Innym, ważnym kryterium jakie powinny spełniać materiały mając na względzie ich przeznaczenie aplikacyjne jest ich biozgodność i bezpieczeństwo stosowania. Biorąc to pod uwagę, skupiono się na szerokoprzerwowych materiałach tlenkowych, dobierając je tak, aby charakteryzowały się jak największą bioobojętnością. Nie bez znaczenia jest także fakt, że tlenki odznaczają się dużą stabilnością chemiczną w środowisku biologicznym. Dotychczasowe doświadczenie wykazało, że wśród tlenków szerokoprzerwowych szczególnie warte uwagi są: tlenek cynku ZnO i dwutlenek cyrkonu ZrO₂. Obie te matryce charakteryzują się biokompatybilnością, wysokim

¹⁸ M.M.Godlewski *et al.* *New generation...*, op. cit.

bezpieczeństwem stosowania i od lat wykorzystywane są w biomedycynie. Pierwsza z nich charakteryzuje się wydajną luminescencją i łatwą biodegradowalnością w żywym organizmie. Jest więc adekwatną matrycą do systemów dostarczania leków, suplementacji czy znakowania. W zależności od potrzeby istnieje możliwość otrzymywanie nanocząstek ZnO prezentujących różne formy morfologiczne począwszy od nanocząstek sferycznych, obłych, granostosłupów heksagonalnych po bardziej skomplikowane struktury jak nanokwiaty. Jest to ważne w tym znaczeniu, że poprzez kształt i rozmiar możemy sterować różnymi parametrami fizykochemicznymi nanomateriałów jak chociażby rozpuszczalność, właściwości optyczne, magnetyczne czy też modyfikować ich stopień toksyczności. Nanocząstki charakteryzujące się niskim stopniem zdefektowania i dobrą jakością krystaliczną wykazują większą wydajność luminescencji w porównaniu do materiałów bardziej zdefektowanych, które trudniej jest pobudzić do świecenia ze względu na większą ilość kanałów rekombinacyjnych. Te ostatnie lepiej będą sprawdzały się w zastosowaniach terapeutycznych, gdzie będą wykorzystywane jako wehikuly substancji leczniczych bądź też materiały antybakteryjne.

Nanocząstki materiałów tlenkowych, których przeznaczeniem aplikacyjnym ma być znakowanie komórek nowotworowych domieszkujemy jonami ziem rzadkich, które wprowadza się w celu uzyskania „ostrzych” pasm emisyjnych i oddzielenia luminescencji znacznika od autofluorescencji tkanek. Ich wyróżniającą się cechą jest nie w pełni obsadzona powłoka $4f^N$ ($N=1-14$), ekranowana elektronami zewnętrznymi, występującymi na powłokach $5s$ i $5p$. Z tego też powodu przejścia wewnątrzkonfiguracyjne $4f-4f$ mają charakter atomowy i wykazują słabą zależność energii emisji świecenia od doboru matrycy. Zgodnie z regułami mechaniki kwantowej są to przejścia elektryczne dipolowo wzbronione, gdyż występują między stanem podstawowym i wzbudzonym o tej samej parzystości. Wiąże się to z jednej strony z niską wydajnością przejść $4f-4f$, z innego punktu widzenia – z długimi (rzędu milisekund) czasami zaniku luminescencji. Dla porównania, organiczne fluorofory i białka fluorescencyjne emitują światło tylko przez kilka nanosekund, natomiast czas życia luminescencji w przypadku materiałów domieszkowanie jonami Tb^{3+} czy Eu^{3+} może wynosić nawet od 0.5 do 2.5 ms¹⁹. Ta właściwość jonów ziem rzadkich umożliwia

¹⁹ U. Cho, J. K. Chen, *Lanthanide-Based Optical Probes of Biological Systems*, Cell Chemical Biology 27, (2020), 921-936.

rozróżnienie luminescencji znacznika od znacznie krótszej, nanosekundowej autofluorescencji tkanek. Poza tym, jony ziem rzadkich charakteryzują się „bogatymi widmami emisyjnymi”. Jest to ich ważna zaleta, gdyż pozwala na uniknięcie wzbudzenia markera światłem o długości fali z zakresu UV, które słabo wnika do wnętrza tkanek i wykazuje właściwości fototoksyczne i mutagenne²⁰.

Druga badana matryca – ZrO₂ jest materiałem bardziej stabilnym, nie podlega szybkiemu rozkładowi, nadaje się więc do znakowania i przeprowadzania dłuższych obserwacji. Wcześniejsze badania prowadzone przy współpracy obu grup udowodniły możliwość użycia tego materiału, dodatkowo wzbogaconego jonami terbu jako bioznacznika²¹. Udana weryfikacja eksperymentalna doprowadziła do pomysłu wytworzenia nanocząstek ZrO₂ współdomieszkowanych jonami prazeodymu i iterbu, czemu poświęcony jest osobny rozdział tej pracy. Współdomieszkowanie jonami Pr i Yb matrycy ZrO₂ miało na celu z jednej strony uzyskanie stabilizacji fazowej, z drugiej, wynikało z chęci uzyskania efektu konwersji światła w górę, znacznie poszerzającej zakres stosowalności nanoznaczników. Umożliwiłoby to między innymi wzbudzenie świecenia długościami fal z zakresu bliskiej podczerwieni, stąd obrazowanie tkanek głębokich wewnątrz organizmu charakteryzowałoby się głębszą penetracją niż w przypadku użycia chromoforów organicznych (wymagających do wzbudzenia światła z zakresu UV), większym kontrastem i rozdzielczością, (co wynika z mniejszego rozpraszanie światła zgodnie z zależnością Rayleigha $I \sim \lambda^{-4}$). O ile w przypadku próbek ZrO₂: Pr, Yb osiągnięto stabilizację fazową poprzez stopniowe zwiększanie zawartości jonów iterbów w próbce, o tyle nie udało się zweryfikować eksperymentalnie zjawiska konwersji w górę w wytworzonych nanomateriałach.

Pomysły zastosowania wspomnianych materiałów nie ograniczają się jedynie do użycia ich jako znaczników. ZnO znany jest również z właściwości scyntylicyjnych. Wybrane nanocząstki ZnO wykazywały zdolność luminescencji pod wpływem promieniowania rentgenowskiego. Domieszkowanie takiego materiału europem oraz sfunkcjonalizowanie jego powierzchni porfiryną mającą zdolność do przyłączania się do patogennych tkanek nowotworowych pozwoli na zastosowanie materiałów nie tylko do

²⁰ M. Ebisz, M. Brokowska, *Harmful impact of ultraviolet radiation on human skin*. Hygeia Public Health (2015), 50, 3, 467-473.

²¹ J. Kaszewski, E. Borgstrom, B. S. Witkowski et. al., *Terbium content affects the luminescence properties of ZrO₂:Tb nanoparticles for mammary cancer imaging in mice*, *Optical Materials* 74, (2017), 16-26.

wykrywania raka, ale też do jego leczenia (tzw. terapia fotodynamiczna nowotworów). Metoda ta nabiera znaczenia zwłaszcza przy głęboko umiejscowionych nowotworach, do których utrudniony jest dostęp do światła pobudzającego. W tym wypadku użycie promieniowania przenikliwego problem ten eliminuje.

Domieszkowanie metalami przejściowymi, przykładowo żelazem, pociąga za sobą nowe właściwości magnetyczne i optyczne poszerzając tym samym obszar aplikacji o nowe zastosowania jak chociażby w rezonansie *MRI*, w hipertermii, separacji magnetycznej. Nowatorskim pomysłem jest użycie nanocząstek ZnO z zawartością jonów żelaza do suplementacji egzogenego żelaza w żywym organizmie. Z założenia, obecne w nanocząstkach żelazo, po rozpuszczeniu bazujących na tlenku cynku nanocząstkach będzie mogło być uwolnione do osocza, a następnie włączane do hemoglobiny w erytrocytach bądź też wykorzystane do innych procesów metabolicznych. Biodegradowalność ZnO zarówno w środowisku kwaśnym (tj. w nowotworach) jak i w silnych warunkach zasadowych pozwoli na łatwą eliminację nanocząstek. Syntetyzowane w tym celu nanocząstki z powodzeniem przeszły pierwszy etap wstępnych badań biologicznych. W wyniku tych prac zaszła konieczność zaprojektowania nanocząstek ZnO z dominującym udziałem jonów Fe^{3+} .

Okazuje się, że dobór odpowiedniego materiału o specyficznych właściwościach morfologicznych do poszczególnych zastosowań jest kluczowym zadaniem. Wielorakość aplikacji biomedycznych pociąga za sobą konieczność syntezy nanocząstek o różnych właściwościach strukturalnych, morfologicznych czy optycznych adekwatnych do wymogów danego zastosowania.

Niniejsza praca skupiała się na opracowywaniu technologii otrzymywania i charakteryzacji wybranych właściwości fizycznych nanocząstek w oparciu o dostępne metody badawcze, biorąc pod uwagę kontekst ich potencjalnych zastosowań. W pracy nie podjęto opisu wszystkich towarzyszącym temu procesowi badań biologicznych, które niemniej jednak stanowiły integralną część prac nad powstającymi, odpowiednio wyselekcjonowanymi nanomateriałami. W Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego (SGGW) zrealizowano między innymi badania oceniające dystrybucję nanocząstek do poszczególnych tkanek i narządów w organizmie, badano ich toksyczność oraz drogi ich eliminacji. W niniejszej pracy przytoczono tylko niektóre przykłady tych działań by przybliżyć kontekst aplikacyjny optymalizowanych i charakteryzowanych do tych celów nanomateriałów. Część badań jest w fazie kontynuacji lub planowana jest w najbliższej przyszłości. Przykładowo, obecnie podjęto inicjatywę przeprowadzenia badań

dotyczących wpływu nanocząstek ZnO i ZrO₂ charakteryzujących się różnym rozmiarem i strukturą na złożony proces organogenezy.

Przedstawione idee wykorzystania badanych materiałów nie wyczerpują oczywiście możliwości ich potencjalnych zastosowań. Niemniej jednak, nie stanowią one zasadniczo tematu tej pracy, której głównym celem była synteza oraz zbadanie właściwości fizycznych opracowywanych w celach aplikacyjnym nanoobjektów. Dokładne omówienie i prezentacja wszelkich działań zmierzających do ich aplikacji daleko przekroczyłyby bowiem objętość tej pracy.

W procesie projektowania układów nanocząstkowych, mając na uwadze ich biomedyczne przeznaczenie, niezwykle istotny jest wybór odpowiedniej technologii ich wytwarzania, która byłaby w miarę możliwości wydajna, prosta w realizacji i nie wymagałaby użycia szkodliwych prekursorów. Jednocześnie ważne jest, aby umożliwiała otrzymywanie nanocząstek o zadanej z góry morfologii (właściwej dla danej aplikacji), rozmiarze i wąskiej dystrybucji wielkości. Mimo wielu lat rozwoju nanotechnologii, na obecnym etapie wiedzy spełnienie powyższych wymagań nadal jest trudne i problematyczne. Po dzień dzisiejszy opracowano wiele metod wytwarzania układów nanocząstkowych wśród których można wyodrębnić dwa zróżnicowane pod względem kierunku działania podejścia. Pierwsze z nich: „z góry na dół” (*ang. top-down*) zawiera w sobie wszelkie techniki polegające na mechanicznym rozdrabnianiu (jak np. mielenie, cięcie), trawieniu i szlifowaniu materiałów wyjściowych aż do osiągnięcia rozmiarów nanometrycznych. Drugi typ działań obejmuje podejście „z dołu do góry” (*ang. bottom-up*) i polega na budowaniu nanoobjektów z mniejszych elementów, z tak zwanych nanocegiełek (*ang. nano-building blocs*). Tutaj dominują wszelkie procesy samoorganizacji materii polegające na samorzutnym tworzeniu się stabilnych obiektów nanometrowych, na co wpływa proces ich wzajemnego oddziaływania. Wliczają się tu przede wszystkim chemiczne syntezy nanomateriałów w fazie ciekłej (metody strąceniowe, zol-żel, metody koloidalne i solwotermalne), gazowej i stałej. Te podejście jest najczęściej spotykane przy wytwarzaniu nanomateriałów znajdujących swoje zastosowanie w biologii i medycynie i cechuje się większą dokładnością, mniejszym zdefektowaniem materiału oraz niewielką ilością produktów ubocznych w porównaniu do technik *top-down*. Do wytwarzania materiałów będących przedmiotem

charakteryzacji niniejszej pracy wybrano technikę hydrotermalną mikrofalową²² należącą do metod realizowanych w roztworach, nazywanych również metodami mokrymi. W odróżnieniu od innych metod otrzymywania nanocząstek w fazie ciekłej, takich jak chociażby metody strącania czy zol-żel wybrana metoda nie wymaga dodatkowego procesu kalcynacji przeprowadzanej zazwyczaj w temperaturze wyższej niż 900°C i umożliwiającego przeprowadzenia strąconych wodorotlenków w tlenki. Choć technice tej poświęcono do tej pory wiele uwagi, ze względu na niezwykle czułość wytwarzanych nanomateriałów na zmiany poszczególnych parametrów syntezy, nadal brakuje ujednoliconej procedury wytwarzania nanoobjektów gwarantującej powtarzalność procesu i otrzymanie materiałów o ściśle określonych cechach, co jest niezwykle ważne w kontekście zastosowań biomedycznych. Konieczność uzyskania nanocząstek o właściwościach odpowiednich dla konkretnych celów aplikacyjnych była bezpośrednią przyczyną przeprowadzenia szeregu wstępnych eksperymentów mających na celu sprawdzenie wpływu kilku kluczowych parametrów syntezy na morfologię i właściwości luminescencyjne opracowywanych nanomateriałów. Duży wysiłek badawczy włożono przede wszystkim w optymalizację technologii ZnO jako materiału bazowego do większości potencjalnych zastosowań.

Reasumując, **celem** niniejszej pracy było:

1. opracowanie procesu wzrostu nanocząstek metodą hydrotermalną mikrofalową pozwalającego na kontrole morfologii i kształtu nanoobjektów. Konieczne okazało się ocenienie wpływu wyselekcjonowanych parametrów procesu syntezy na kluczowe dla aplikacji biomedycznych właściwości nanocząstek (kształt, rozmiar, właściwości optyczne);
2. wytworzenie biozgodnych materiałów, wykazujących potencjalne właściwości aplikacyjne;
3. optymalizacja rozmiaru i sposobu domieszkowania;
4. dobór matryc do poszczególnych zastosowań;
5. fizyczna charakteryzacja otrzymanych materiałów.

²² W literaturze powszechnie funkcjonuje też nazwa metoda hydrotermalna (solwotermalna) wspomagana mikrofalami.

2. METODA HYDROTHERMALNA

Określenie *hydrotermalny* będące połączeniem greckich słów *hýdōr*– woda i *thérme*– ciepło po raz pierwszy pojawiło się w XIX wieku na gruncie nauk o Ziemi i wprowadzone było w celu wyjaśnienia petrogenety - procesu powstawania metamorficznych skał i minerałów. Do tych celów niezbędna była symulacja warunków naturalnie istniejących pod skorupą ziemską. Pierwsze użycie tego terminu często przypisuje się brytyjskiemu geologowi - Roderickowi Murchison (1792-1887), który opisywał działanie wody w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury. Powodowało ono zmiany w skorupie ziemskiej prowadzące do formowania się różnych skał i minerałów²³.

Najwcześniejsze wzmianki dotyczące pierwszych intencjonalnie przeprowadzonych przez człowieka syntezach hydrotermalnych pojawiają się w XIX w. W 1839 roku niemiecki chemik R. W. Bunsen (1811-1899) otrzymał węglan strontu i baru w temperaturze powyżej 200°C i ciśnieniu wyższym niż 100 bar²⁴. Nieco później, w 1845 roku geolog i technolog K. E. Schafhautl (1845) wyhodował w prototypie autoklawu (worniku parowym określanym fermentatorem Papina) drobne kryształy kwarcu z wytrąconego kwasu krzemowego²⁵. Ponownie metodą tą zainteresowano się w latach 40-tych XX wieku, kiedy używana była do wytwarzania zeolitów i pojedynczych kryształów kwarcu. Renesans rozwoju metody hydrotermalnej przypadł na koniec XX wieku. Towarzyszący mu postęp wielu metod pomiarowych umożliwił zrozumienie mechanizmów rządzących procesem nukleacji jak i pozwolił na dokładną charakteryzację otrzymanych produktów. Te czynniki doprowadziły do udoskonalenia metody hydrotermalnej. Powstała metoda wzrostu kryształów pozwalająca na kontrolę rozmiarów i morfologii, będąca dobrym narzędziem do wytwarzania nowych materiałów takich jak: polimery, materiały kompozytowe, ceramiki, tlenki większości metali

²³ K. Byrappa, T. Adschiri, *Hydrothermal technology for nanotechnology*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials (2007), 53, 2, 117-166.

²⁴ R. Prasad, A. K. Jha, K. Prasad (red.), *Exploring the Realms of Nature for Nanosynthesis*. Nanotechnology in the Life Sciences, Springer (2018).

²⁵ J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. Carpenter, et al. *Inorganic Material Synthesis and Fabrication*. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2008.

(przykładowo: ZnO, ZrO₂, HfO₂, MnO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, CuO, SnO₂, TiO₂, CeO₂, Sb₂O₅), chalcogenki oraz czyste lub domieszkowane związki metali^{26, 27, 28}.

Wspomniana możliwość kontroli kształtu i rozmiarów uzyskiwanych materiałów oraz wąskie rozkłady ich wielkości są niezwykle istotne z punktu widzenia biomedycznych aplikacji. Pod tym względem, zgodnie z naszym dotychczasowym doświadczeniem, zastosowanie metody hydrotermalnej umożliwia otrzymanie znacznie lepszych rezultatów niż w przypadku innych metod jak chociażby kalcynacja.

Obecnie funkcjonuje wiele definicji procesu hydrotermalnego. Często synteza hydrotermalna określana jest jako proces w układzie zamkniętym, w którym reakcje chemiczne zachodzą w rozpuszczalniku wodnym w podwyższonej temperaturze przy ciśnieniu wyższym od atmosferycznego ($p > 101\,325\text{ Pa}$)²⁹. Niemniej jednak, w literaturze pojawiają się liczne modyfikacje tej definicji. Jedna z nich zakłada, że metodą hydrotermalną jest każda heterogeniczna reakcja w obecności rozpuszczalnika wodnego lub niewodnego zachodząca w układzie zamkniętym w temperaturze wyższej niż pokojowa i ciśnieniu większym niż 1 atm³⁰. Niemniej jednak, często syntezy przeprowadzane w medium innym niż woda określane są mianem solwotermalnych. W zależności od typu użytego rozpuszczalnika pojawiają się również nazwy, które precyzują, z jakim medium reakcji mamy do czynienia, takie jak przykładowo reakcja amonotermiczna³¹ (w amoniaku) czy alkotermalna³² (w alkoholu). Obecnie za syntezy hydrotermalne przyjmuje się zazwyczaj procesy zachodzące w roztworach wodnych, w ciśnieniu równym bądź też wyższym od ciśnienia atmosferycznego³³.

Większość syntez w tej pracy przeprowadzono w roztworach wodnych. Woda jest niedrogim, łatwo dostępnym, w kontekście zastosowań biologicznych najbezpieczniejszym możliwym rozpuszczalnikiem. Jako główny składnik żywych

²⁶ K. Byrappa, T. Adschiri, *Hydrothermal technology...*, op.cit.

²⁷ G. Yang, S. - J. Park, *Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review*. Materials (2019), 12, 1177.

²⁸ J. Wojnarowicz, T. Chudoba, A. Majcher et al., *Microwaves applied to hydrothermal synthesis of nanoparticles: Microwave Chemistry*, (red.) C. Giancarlo Cravotto, C. Diego, Berlin, Boston: De Gruyter, (2017), 205-224.

²⁹ K. Byrappa; T. Adschiri, *Hydrothermal technology...*, op.cit.

³⁰ K. Byrappa; M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, 1st ed.; Noyes Publications: Norwich, NJ, USA, 2001.

³¹ Lalena et al., *Inorganic Material Synthesis...*, op.cit.

³² K. Byrappa, T. Adschiri, *Hydrothermal technology...*, op.cit.

³³ J. Wojnarowicz, T. Chudoba, W. Łojkowski, *A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies*. Nanomaterials (2020), 10, 1086.

organizmów stanowi podstawowe środowisko wszelkich zachodzącym w nich reakcji biochemicznych. Inną zaletą wody wiąże się z faktem, że większość soli cynku Zn^{2+} jest w niej rozpuszczalna (między innymi $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). Wodę także łatwo oddzielić od finalnego produktu poprzez, między innymi, suszenie w suszarce, odwirowanie czy proces liofilizacji³⁴.

Fizyczne właściwości wody w warunkach podkrytycznych są zupełnie różne w porównaniu do typowych reakcji w roztworach wodnych. W punkcie krytycznym maleje gęstość wody do wartości $0.3g/cm^3$, zrywane są wiązania wodorowe oraz zmniejsza się stała dielektryczna wody. Przy takich parametrach otoczenia następuje rozpuszczenie i rekrytalizacja substancji, które uznawane są za słabo rozpuszczalne bądź nierozpuszczalne w warunkach normalnych. Dodatkowo, wraz ze wzrostem temperatury rośnie stopień dyfuzji cząsteczek, a więc szybkość dostarczania surowca do zarodków nukleacji³⁵.

W przypadku syntezy hydrotermalnej tlenków metali proces można podzielić na dwa etapy. W pierwszym z nich, wraz ze wzrostem temperatury następuje spadek napięcia powierzchniowego oraz lepkości wody. Rośnie natomiast ruchliwość cząsteczek i jonów w roztworze oraz stała dysocjacji. Stopniowo zachodzi hydroliza prekursora wyjściowego – najczęściej soli metalu, w wyniku czego powstają wodorotlenki metali. Wraz z osiągnięciem wyższych temperatur następuje proces dehydracji (odwodnienia) wodorotlenków prowadzący do uzyskania tlenku danego metalu. Sprzyja temu spadek stałej dielektrycznej wody oraz wzrost rozpuszczalności tlenu w wodzie w warunkach podkrytycznych. W drugim etapie następuje krystalizacja materiału poprzez ponowne rozpuszczanie i wytrącanie wcześniej uformowanych faz. Wzrost większych kryształów następuje kosztem tych mniejszych, które z założenia wykazują wyższą rozpuszczalność. Zjawisko to, powszechnie znane jest pod nazwą dojrzewania Oswalda³⁶.

Obecnie metoda hydrotermalna ma szerokie zastosowanie i wykorzystywana jest nie tylko do hydrotermalnego wzrostu kryształów, ale również do innych rozmaitych celów jak finalizacja niektórych reakcji organicznych, przetwarzanie i rozkład zagrażających środowisku odpadów organicznych, wygrzewanie niektórych materiałów ceramicznych w stosunkowo niskich temperaturach. W zależności od temperatury, w jakiej

³⁴ J. Wojnarowicz et al., *A Review of Microwave.....*, op.cit.

³⁵ Lalena et al., *Inorganic Material Synthesis...*, op.cit.

³⁶ J. Ortiz-Landeros, C.Gómez-Yáñez, R.López-Juárez et al., *Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods*, Journal of Advanced Ceramics (2012), 1, 3, 204-220.

przeprowadzana jest reakcja dokonuje się rozróżnienia na metodę hydrotermalną niskotemperaturową oraz przeprowadzaną w warunkach nadkrytycznych (po przekroczeniu parametrów krytycznych). Dodatkowo, metoda hydrotermalna bywa różnymi sposobami wspomagana poprzez dodatkowe użycie promieniowania mikrofalowego czy ultradźwięków³⁷.

Po przeprowadzeniu syntezy hydrotermalnej mikrofalowej w reaktorze często stosuje się dodatkową obróbkę cieplną w temperaturach od 150 °C do 900 °C. Ma to głównie na celu usunięcie zanieczyszczeń organicznych oraz spowodowanie rozkładu termicznego nieprzereagowanych półproduktów syntezy takich jak $Zn(OH)_2$, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Należy jednak pamiętać, że spiekanie nanocząstek powoduje wzrost ich rozmiarów. Takie nanocząstki, mimo zastosowania różnych metod homogenizacji (najczęściej ultradźwiękowej) charakteryzują się dużym stopniem aglomeracji i polidispersyjnością w roztworach wodnych.

2.1 WSPOMAGANIE REAKCJI HYDROTERMALNEJ MIKROFALAMI

Obecnie wspomaganie metody hydrotermalnej mikrofalami coraz bardziej zyskuje na popularności stając się ważną alternatywą dla konwencjonalnych, termostatycznych technik sterowania procesem syntezy zarówno w chemii nieorganicznej jak i organicznej. Jedne z pierwszych badań dotyczących zastosowania promieniowania mikrofalowego w celu wspomaganie krystalizacji hydrotermalnej prowadził Komarneni³⁸. Dotyczyły one między innymi syntezy prostych tlenków takich jak: TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 jak i bardziej złożonych $KNbO_3$ i $BaTiO_3$. Zauważył on, że udział promieniowania mikrofalowego w syntezie przynosi duże korzyści, przede wszystkim pozwala na uzyskanie w krótkim czasie drobnoziarnistych proszków o znacząco mniejszym stopniu aglomeracji w porównaniu do tradycyjnej metody hydrotermalnej.

Promieniowanie mikrofalowe jest częścią widma elektromagnetycznego i mieści się w zakresie częstotliwości od 300 MHz do 300 GHz, co odpowiada długością fali λ wynoszącym od 1 m do 1 mm. Niemniej jednak, we wszelkich urządzeniach grzewczych stosowanych dla celów naukowych i przemysłowych częstotliwość użytkową

³⁷ G. Yang, S.-J.Park, *Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review*. *Materials* 12 (2019) 1177.

³⁸ S. Komarneni, R. Roy, Li QH. *Microwave hydrothermal synthesis of ceramic powders*. *Materials Research Bulletin* (1992), 27, 1393-1405.

ograniczono do kilku wartości (najczęściej do 900 MHz i 2.45 GHz), co miało na celu zapewnienie stabilności między innymi radiolokacji oraz radionawigacji. Odpowiedź materii na promieniowanie mikrofalowe jest różna w zależności od stopnia polarności danej substancji. Absorbentami promieniowania mikrofalowego są materiały dielektryczne, które mogą je pochłaniać całkowicie lub częściowo. Materiały niepolarne są przepuszczalne dla mikrofal i oddziaływanie z tego rodzaju promieniowaniem nie będzie więc prowadziło do wzrostu temperatury. Zdolność danej substancji do pochłaniania promieniowania mikrofalowego i przekształcania energii elektromagnetycznej w ciepło określana jest za pomocą tangensa strat dielektrycznych $\tan \delta$, definiowanego jako:

$$(1) \quad \tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \text{ gdzie:}$$

ε'' współczynnik strat dielektrycznych związany z efektywnością, z jaką promieniowanie elektromagnetyczne jest zamieniane na ciepło; ε' stała dielektryczna wskazująca na polaryzowalność cząstek w polu elektrycznym. Im wyższa wartość $\tan \delta$ tym bardziej efektywne jest ogrzewanie danej substancji promieniowaniem mikrofalowym. W zależności od wartości tangensa strat dielektrycznych wyróżnia się rozpuszczalniki charakteryzujące się odpowiednio:

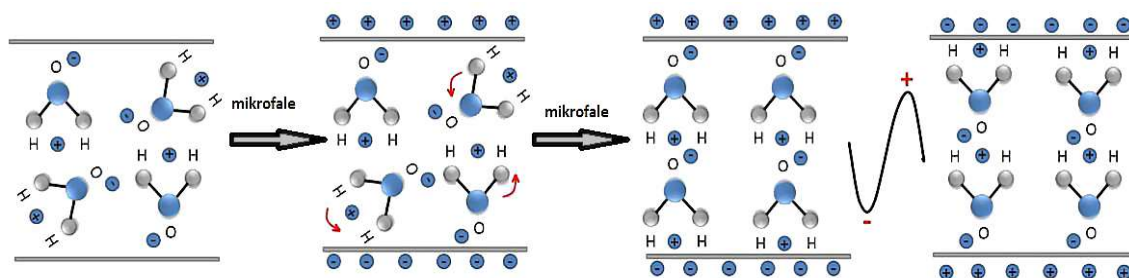
- niską ($\tan \delta < 0.1$),
- umiarkowaną ($0.1 < \tan \delta < 0.5$) i
- silną ($\tan \delta > 0.5$) absorpcją mikrofal³⁹.

Przyjmuje się, że podczas podgrzewania mikrofalowego najważniejszymi mechanizmami biorącymi udział w przekształcaniu energii promieniowania mikrofalowego w energię termiczną jest rotacja dipolarna oraz przewodnictwo jonowe. Możliwość zastosowania mikrofal w syntezie chemicznej należy łączyć się z faktem, że w większości przypadków mamy do czynienia z polarnymi cząsteczkami reagentów takich jak między innymi woda czy alkohole. Wytwarzanie ciepła następuje na skutek ruchów rotacyjnych, wzajemnego tarcia i zderzeń cząsteczek polarnego reagenta pod wpływem szybko zmieniającej się składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej o częstotliwości z zakresu mikrofalowego⁴⁰. Wykazujące moment dipolowy cząsteczki wody starają się ustawić zgodnie z kierunkiem i zwrotem pola (**rys.1**). Podczas obrotu dipoli energia promieniowania mikrofalowego ulega przekształceniu na energię

³⁹J. Wojnarowicz et al., *A Review of Microwave Synthesis*, op.cit.

⁴⁰G. Yang et al., *Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis.....*, op.cit.

kinetyczną, która następnie przekazywana jest podczas zderzeń i wzajemnego tarcia cząsteczek. Efektem tego jest rozchodzenie się ciepła w układzie, co makroskopowo objawia się szybkim wzrostem temperatury.



Rys. 1. Schematyczny diagram ukazujący ruchy cząsteczek wody pod wpływem oddziaływania z promieniowaniem mikrofalowym ⁴¹.

Drugim wspomnianym mechanizmem jest przewodnictwo jonowe, dotyczy wszelkich układów zawierających jony (roztwory, zawiesiny). Obecne w roztworze bądź zawiesinie jony migrują ustawiając się zgodnie z kierunkiem pola elektrycznego. Zderzenia poruszających się w przeciwne strony jonów dodatnich i ujemnych są przyczyną efektu termicznego, który jest tym silniejszy, im większe jest stężenie i ruchliwość jonów ⁴². W przypadku dielektryków, w odpowiedzi na działanie fali elektromagnetycznej, może również zachodzić polaryzacja elektronowa związana z wytworzeniem się elektrycznego momentu dipolowego na skutek zmian w rozkładzie gęstości elektronów skupionych wokół jąder atomowych oraz polaryzacja powierzchniowa (indukcja ładunków na powierzchni) ⁴³. Gdy mamy do czynienia z wodnymi roztworami soli, które stanowią element bazowy większości syntez hydrotermalnych, obok ruchów rotacyjnych cząsteczek wody pojawiają się drgania wahadłowe rozpuszczonych w niej jonów ⁴⁴. Sprawia to, że wzrost temperatury następuje szybko i efektywnie. W przypadku zastosowania niepolarnego medium reakcji, ogrzewanie mikrofalowe będzie wynikało jedynie z absorpcji promieniowania mikrofalowego pozostałych reagentów o charakterze polarnym. Im większe będzie ich stężenie w roztworze, tym proces ogrzewania będzie zachodzić szybciej.

Przykłady najczęściej stosowanych rozpuszczalników polarnych i niepolarnych podane są w **tabeli 1**.

⁴¹ *Ibidem*.

⁴² J. Wojnarowicz et al., *A Review of Microwave Synthesis ...*, *op.cit.*

⁴³ *Ibidem*.

⁴⁴ T. M. Lipińska, *Mikrofale w syntezie organicznej – historia i perspektywy. Techniki i metody* (2018), 4, 6-10.

Tabela 1. Przykładowe rozpuszczalniki polarne i niepolarne wraz z tangensem strat dielektrycznych (dla $f=2.45\text{GHz}$ i $T=20^\circ\text{C}$) używane w syntezach chemicznych ⁴⁵.

Rozpuszczalniki polarne			Rozpuszczalniki niepolarne		
nazwa związku	wzór sumaryczny	tan δ	nazwa związku	wzór sumaryczny	tan δ
Woda	H ₂ O	0,12	heksan	C ₆ H ₁₄	0,02
Metanol	CH ₃ OH	0,66	toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	0,04
Etanol	C ₂ H ₅ OH	0,94			
2-etoksyetanol	C ₄ H ₁₀ O ₂	0,039			
glikol etylenowy	C ₂ H ₄ (OH) ₂	1,35			
kwas octowy	(CH ₃ COOH)	0,17			

Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w celu ogrzewania mieszaniny reakcyjnej ma znaczenie praktyczne i niewątpliwie jest źródłem wielu korzyści. Przede wszystkim proces połączony ze współdziałaniem mikrofal jest znacznie szybszy, w związku z czym cechuje się większą ekonomią. Szacuje się, że w przypadku syntezy hydrotermalnej wspomagananej mikrofalami kinetyka reakcji jest 1-2 rzędy szybsza niż w przypadku tradycyjnej syntezy⁴⁶. W konwencjonalnie stosowanej metodzie przepływu ciepła następuje na drodze przewodnictwa i konwekcji. Najpierw ogrzewane są ściany naczynia reakcyjnego, a dopiero potem właściwy roztwór. (**rys.2**). Osiągnięcie docelowej temperatury krystalizacji jest więc znacznie dłuższe, a najwyższe temperatury lokalizowane są na ścianach naczynia. Nierównomierny rozkład temperatur wewnątrz naczynia reakcyjnego prowadzi do niejednorodności otrzymywanych produktów oraz może być przyczyną istotnych zaburzeń w procesie wzrostu kryształów⁴⁷. W przypadku metody hydrotermalnej połączonej z zastosowaniem mikrofal energia mikrofalowa bezpośrednio oddziałuje z reagentami, gdyż teflon, z którego wykonane jest naczynie reakcyjne, jest całkowicie przepuszczalny dla tego rodzaju promieniowania. W ten sposób niwelowane są straty energetyczne związane z jego długotrwałym ogrzewaniem. Ogrzewanie mikrofalowe często określane jest jako objętościowe bądź endogenne⁴⁸, co

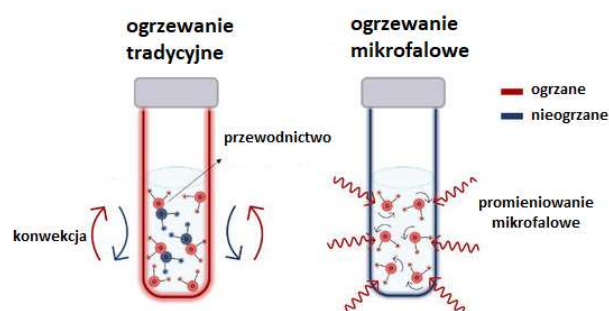
⁴⁵ K.K. Rana, S. Rana, *Microwave Reactors: A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications*. Open Access Library Journal, 1, (2014), DOI:10.4236/oalib.1100686.

⁴⁶ F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli et al., *Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders.*, Journal of the American Ceramic Society (2001), 84, 2728-2730.

⁴⁷ J. S. Schanche, *Microwave synthesis solutions from personal chemistry*. Molecular Diversity (2003), 7, 291–298.

⁴⁸ J. Wojnarowicz et al., *A Review of Microwave Synthesis*, op.cit.

należy wiązać z faktem, że przekaz ciepła następuje w całej objętości roztworu jednocześnie. Niemniej jednak, należy wziąć pod uwagę fakt, że głębokość penetracji d_p pola mikrofalowego nie jest taka sama dla poszczególnych substancji będących elementami składowymi roztworu. Definiowana jest ona jako głębokość pod powierzchnią „napromieniowanego” materiału, w punkcie której gęstość mocy promieniowania mikrofalowego zmniejsza się do około 37% wartości początkowej uzyskiwanej na jego powierzchni⁴⁹. Głębokość penetracji zależy od temperatury i częstotliwości działającego pola elektromagnetycznego. Przykładowo, w przypadku polarnego rozpuszczalnika, jakim jest woda destylowana, głębokość penetracji d_p fali elektromagnetycznej o częstotliwości 2.45 GHz będzie wzrastała wraz z temperaturą od 1.6 cm (w $T=20^{\circ}\text{C}$) do 80 cm dla $T=100^{\circ}\text{C}$ ⁵⁰. Te wartości są jednak wystarczające by uznać, że w przewidzianych dla tej pracy warunkach eksperymentalnych będziemy mieć do czynienia z ogrzewaniem objętościowym.



Rys. 2. Schemat ukazujący porównanie ogrzewania tradycyjnego zachodzącego na drodze przewodnictwa i konwekcji (lewa strona) i ogrzewania mikrofalowego (po prawej)⁵¹.

Krótki czas krystalizacji pozwala na otrzymywanie materiałów drobnokrystalicznych o kontrolowanym rozmiarze ziarna i morfologii. Otrzymywany produkt charakteryzuje się również dużą homogenicznością, gdyż zarodkowanie zachodzi równocześnie w całej objętości.

Znaczny wzrost szybkości reakcji w porównaniu do tradycyjnej metody jest ważny w kontekście „projektowania” nowych materiałów. Związane jest to z faktem, że optymalizacja procesu technologicznego często zakłada przeprowadzenie wielu prób

⁴⁹ General on Microwave Absorption—Examples of Penetration Depth. Dostęp online: www.por.se/references/dieldata.html, 07.09.2021.

⁵⁰ *Ibidem*.

⁵¹ Rys. wg S. H. Ferreira, A. Rovisco, A. dos Santos et al., *Porous ZnO Nanostructures Synthesized by Microwave Hydrothermal Method for Energy Harvesting Applications*, DOI: 10.5772/intechopen.97060.

eksperymentalnych. W przypadku tradycyjnej, czasochłonnej metody hydrotermalnej jest to niejednokrotnie niemożliwe do osiągnięcia.

Produkty otrzymane metodą hydrotermalną mikrofalową pozbawione są dodatkowych zanieczyszczeń, co wynika z faktu, że mieszanina reakcyjna nie ma kontaktu z elementem grzejnym. W tym kontekście warto dodać, że woda w warunkach podkrytycznych wykazuje silne właściwości korozyjne, które mogą być źródłem zanieczyszczeń krystalizującego się materiału. Wśród wielu innych zalet metody hydrotermalnej wspomaganą mikrofalowo w licznych pracach na ten temat^{52, 53,54, 55,56} najczęściej wzmiankowane są:

- możliwość precyzyjnego, elektronicznego sterowania procesem zakładająca ewentualność natychmiastowego włączenia lub przzerwania grzania mikrofalowego – proces grzania może być sterowany z dokładnością do 1s, po wyłączeniu zasilania magnetronu przekaz ciepła zostaje niemal natychmiast przzerwany;
- względnie prosta obsługa umożliwiająca szybką i łatwą optymalizację parametrów eksperymentalnych;
- duże możliwości kontroli warunków reakcji;
- ogrzewanie całej zawartości naczynia reakcyjnego;
- szybki transfer energii cieplnej z zachowaniem niskich gradientów temperatury;
- jednorodność ogrzewania przekłada się na jakość otrzymywanych produktów, z którą związana jest homogeniczność morfologiczna i wąskie rozkłady rozmiarów;
- duże gęstości mocy w strefie wzrostu kryształów;
- wysoka wydajność produkcji;
- metoda zgodna z koncepcją tak zwanej Zielonej Chemii (ang. *Green Chemistry approach*) postulującej między innymi ograniczenie wykorzystywania i syntetyzowania szkodliwych substancji, redukcję kosztów energetycznych czy minimalizację produktów ubocznych reakcji chemicznej.

⁵² G. Barreto, G. Morales, A Cañizo et al., *Microwave Assisted Synthesis of ZnO Tridimensional Nanostructures*. *Procedia Materials Science* (2015), 8, 535-540.

⁵³ G. P. Barreto, G. Morales, M. L. López, *Quintanilla Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: Effect of Precursor Reagents, Temperature, Irradiation Time and Additives on Nano-ZnO Morphology Development*, *Journal of Materials* (2013), 2013, 1-11.

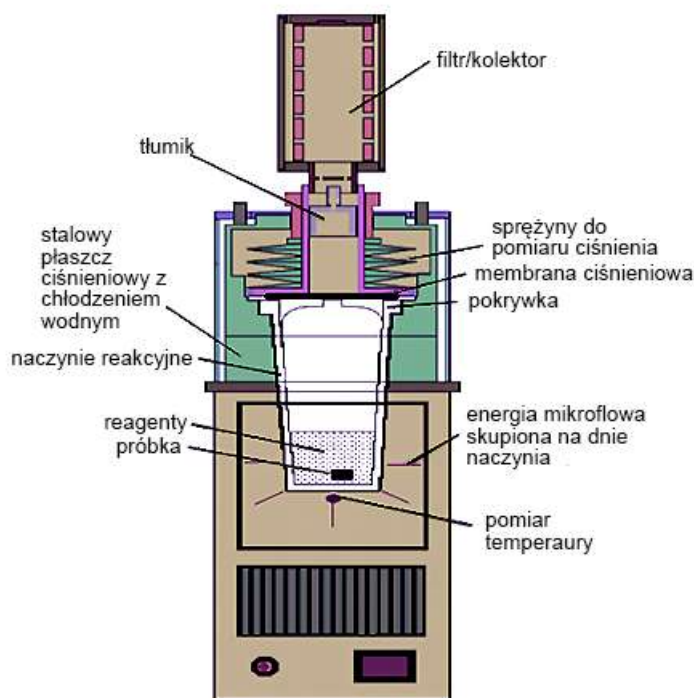
⁵⁴ J. Wojnarowicz et al., *A Review of Microwave Synthesis*, *op.cit.*

⁵⁵ Horikoshi, S.; Serpone, N. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (2013).

⁵⁶G. Yang et al., *Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis.....*, *op.cit.*

2.1.1 Reaktor do syntez hydrotermalnych wspomaganych promieniowaniem mikrofalowym

Wszystkie nanocząstki otrzymane na cele tej pracy otrzymano w reaktorze hydrotermalnym Magnum II, który umożliwia wsparcie procesu promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu mikrofalowego. Schemat reaktora ukazano na **rys.3**.



Rys. 3. Schemat przekroju reaktora do syntez hydro- i solwotermalnych wspomaganych mikrofalowo ⁵⁷.

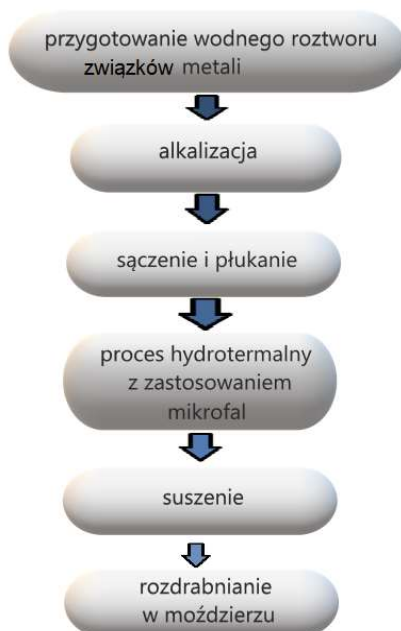
Materiał przeznaczony do syntezy umieszczany jest w zamykanym naczyniu teflonowym, który dodatkowo przykrywane jest metalową membraną bezpieczeństwa. W razie nagłego wzrostu ciśnienia ulega ona zniszczeniu i pozwala na przepływ gazów reakcyjnych poprzez otwory w korpusie mineralizacyjnym stanowiącym górną część reaktora. Dodatkowy system zabezpieczeń przed zbyt wysoką wartością ciśnienia stanowi zespół kalibrowanych sprężyn talerzowych głowicy uginających się pod wpływem przemieszczania się pokrywy naczynia reakcyjnego. Reaktor w całości pokryty jest stalową obudową. Jedną z głównych jego części jest zespół zasilający zaopatrzone w generator fal w postaci magnetronu synchronicznego z falowodem, na którym umieszczona jest głowica ciśnieniowa dodatkowo nakrywana osłoną. Ma ona na

⁵⁷ Schemat według karty wyrobu: ERTEC-Poland, dr Edward Reszke, Reaktor / Mineralizator mikrofalowy Magnum II.

celu zatrzymywanie oparów rozpuszczalników. Ponadto, reaktor zaopatrzony jest w system kontroli mocy odbitej. Jej duże wartości, będące przykładowo następstwem braku próbki w reaktorze, mogą prowadzić do zniszczenia naczynia reakcyjnego. Kontrola mocy odbitej może być również przydatna do analizy zachodzącego procesu chemicznego podczas syntezy, co wynika z faktu istnienia powiązania między zachodzącymi przemianami fazowymi a zmianami absorpcji energii w próbce. Mineralizator wyposażony jest w 600 Watowy generator promieniowania mikrofalowego o częstotliwości wynoszącej 2.45GHz. Fabrycznie maksymalna moc jest zredukowana do 350 W, która może być wydzielane w jednym naczyniu o pojemności 110 mL, z próbką o objętości około 70 ml. Oznacza to gęstość energii 5 kW/L (5 MW/m³). Pomiar temperatury monitorowany jest za pomocą termopary sprzężonej cieplnie z naczyniem reakcyjnym. Sterowanie procesem odbywa się za pomocą komputera PC zaopatrzonego w odpowiednie oprogramowanie. Umożliwia ono między innymi zadawanie i kontrolę poszczególnych parametrów mineralizacji.

2.1.2 Synteza hydrotermalna mikrofalowa nanocząstek tlenków metali

Wszystkie nanocząstki tlenków metali powstałe na potrzeby tej pracy przygotowane były metodą hydrotermalną mikrofalową (lub solwotermalną, jeżeli użyto rozpuszczalnika innego niż woda). Kolejne etapy syntezy hydrotermalnej nanoproszków najogólniej przedstawia poniższy schemat (rys.4).



Rys. 4. Poszczególne etapy syntezy nanocząstek tlenków metali przeprowadzonej metodą hydrotermalną mikrofalową.

W typowym procesie syntezy odważone odpowiednie ilości wybranej soli prekursora (w formie azotanu, octanu bądź chlorku wybranego metalu bądź metali, jeżeli matryca była domieszkowana dodatkowymi jonami) rozpuszczano w 200 ml wody destylowanej. Zlewkę z roztworem umieszczano na mieszadle magnetycznym. Po dokładnym rozmieszaniu przystępowano do alkalizacji roztworu prowadzącej do uzyskania osadu w formie wodorotlenku danego metalu. W tym celu wkraplano za pomocą pipety odczynnik strącający (NaOH, KOH lub 25 % roztwór wody amoniakalnej) aż do uzyskania odpowiedniego pH roztworu. PH roztworów kontrolowane było za pomocą chemicznych wskaźników – papierków lakmusowych oraz pH-metru HI 221 firmy HANNA Instruments. Kolejnym krokiem było sączenie otrzymanego osadu w celu pozbycia się dodatkowych, niepotrzebnych jonów (przykładowo amonowych, azotanowych). Zawieszinę ostrożnie lano po bagietce na bibułę filtracyjną, która umieszczona była na lejku Büchnera. Aby usunąć zanieczyszczenia pozostałe po sączeniu, kilkakrotnie przeprowadzono przemywanie osadu na sączku poprzez dodawanie małymi porcjami wody destylowanej, pozwalając jej każdorazowo na całkowite przesączenie się. Wszystkie czynności wstępne były przeprowadzane w temperaturze pokojowej. Następnie, otrzymany osad zawierający jony metalu przemieszczono do naczynia teflonowego, które uzupełniono wodą destylowaną do około 0,8 objętości, zamknięto odpowiednio wyprofilowaną przykrywką i umieszczano wewnątrz głowicy reaktora hydrotermalnego. Istotny jest wpływ kinetyki ogrzewania na proces wzrostu nanocząstek. Na początku procesu w reaktorze podgrzewany jest roztwór reakcyjny aż do osiągnięcia docelowych parametrów syntezy takich jak temperatura i ciśnienie. Następnie, podtrzymywane są wcześniej zadane parametry na określonym poziomie (przykładowo ciśnienie w zakresie 59-61 bar). Etap ten, w syntezach opisywanych w pracy, najczęściej wynosił 20 min. Po nim następowało chłodzenie reaktora za pomocą instalacji wodnej przez okres 30 min. Praca reaktora sterowana była za pomocą programu komputerowego Magnum V2, który umożliwiał odczyt temperatury i ciśnienia w trakcie przeprowadzania procesu. Za każdym razem dążono do minimalizacji zmiennych eksperymentu. Uzyskany w wyniku reakcji hydrotermalnej mikrofalowej materiał przekładano do krystalizatora, gdzie suszono go w temperaturze 60°C przez okres 24 godzin. Ostatnim krokiem było jego mechanicznie rozdrabnianie uzyskanego produktu reakcji za pomocą młynka agatowego aż do momentu uzyskania proszku.

2.1.3 Wpływ wybranych parametrów syntezy hydrotermalnej mikrofalowej na właściwości syntetyzowanych nanocząstek tlenków metali

Początek XXI wieku to okres znacznego wzrostu badań dotyczących wpływu poszczególnych zmiennych eksperymentalnych na rozmiar, kształt jak i właściwości fizykochemiczne nanocząstek wytwarzanych metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami. Obserwacja ta dotyczy zwłaszcza nanocząstek ZnO^{58, 59, 60, 61, 62, 63, 64}. Dotychczasowe badania wskazują, że zmiany poszczególnych parametrów procesu hydrotermalnego prowadzą do diametralnie odmiennych właściwości otrzymywanych nanomateriałów. Do kluczowych parametrów procesu hydrotermalnego mikrofalowego wliczamy: temperaturę syntezy, rodzaj użytych reagentów (prekursorów jonów metali, środków strącających, rozpuszczalników, substancji pomocniczych jak surfaktantów i mineralizatorów) oraz ich stężenie w roztworze, moc i czas oddziaływania promieniowania mikrofalowego na roztwór reakcyjny, ciśnienie i czas reakcji. Tylko ich ścisła kontrola pozwala na uzyskanie powtarzalności procesów i otrzymanie nanocząstek o określonych parametrach fizycznych. Co więcej, dobór odpowiednich wartości parametrów procesu hydrotermalnego (takich jak chociażby temperatura, moc promieniowania mikrofalowego, pH) często pozwala na uniknięcie dodatkowych zanieczyszczeń otrzymywanych produktów, do których najczęściej zaliczane są wodorotlenki czy sole zasadowe. Mnogość procedur przeprowadzania syntezy hydrotermalnej mikrofalowej, różne sposoby jej wspomaganie, inna kolejność czynności, obecność dodatkowych substancji jak katalizatory czy surfaktanty znacząco utrudniają jednoznaczną interpretację wpływu poszczególnych parametrów syntezy na właściwości nanomateriałów. Zastosowanie dodatkowych substancji pomocniczych (t.j. wspomniane

⁵⁸ W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong et al. *Growth mechanism and growth habit of oxide crystals*. *Journal of Crystal Growth* (1999), 203 (1–2), 186–196.

⁵⁹ S. Cho, S.-H. Jung, K.-H. Lee, *Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures*. *The Journal of Physical Chemistry C* (2008), 112, 33, 12769–12776.

⁶⁰ G. Barreto, G. Morales, M. L. Lopez Quintanilla, *Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles...*, *op. cit.*

⁶¹ R. Al-Gaashani, S. Radiman, N. Tabet et al., *Effect of microwave power on the morphology and optical property of zinc oxide nano-structures prepared via a microwave-assisted aqueous solution method*, *Materials Chemistry and Physics* (2011), 125, 3, 846–852.




⁶² J. Huang, C. Xia, L. Cao, X. Zeng, *Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology*, *Materials Science and Engineering B*, (2008), 150, 3, 187–193.

⁶³ D. Sharma, S. Sharma, B. S. Kaith et al., *Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method*, *Applied Surface Science* (2011), 257, 22, 9661–9672.

⁶⁴ R. Al-Gaashani et. Al., *Effect of microwave power....op. cit.*

surfaktanty czy katalizatory) podnosi koszty produkcji jak i może prowadzić do pojawienia się zanieczyszczeń w końcowym produkcie⁶⁵, w związku z czym w niniejszej pracy zaniechano ich użycia. W **tabeli 2** ukazano przykładowe formy morfologiczne, jakie można uzyskać za pomocą metody hydrotermalnej wspomaganej mikrofalowo w zależności od różnych zmiennych eksperymentalnych takich jak moc mikrofal, czas syntezy, pH roztworu, rodzaj użytego reagentu. Należy podkreślić fakt, że morfologia otrzymanych nanocząstek jest wypadkową różnych parametrów syntezy, a w literaturze pojawiają się liczne próby zmierzające do wyjaśnienia mechanizmów wzrostu nanocząstek ZnO.

Tabela 2. Przykładowe formy morfologiczne ZnO, jakie można uzyskać za pomocą metody hydrotermalnej wspomaganej mikrofalowo w zależności od różnych zmiennych eksperymentalnych takich jak moc mikrofal, czas syntezy, pH roztworu, rodzaj użytego reagentu. Rysunki zaczerpnięte z pracy ⁶⁶.

Reagenty	Parametry procesu hydrotermalnego mikrofalowego					Morfologia	
	Moc mikrofal (W)	Czas syntezy (min)	Temp. (°C)	pH	uwagi	kształt i rozmiar	Ref.
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O NaOH, H ₂ O	600	15	120			plytki heksagonalne rozmiar poprzeczny: (20-100) nm	 ⁶⁷
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, NH ₃ , H ₂ O		10	90		Wyrzwanie po procesie w 500°C przez 3h	porowate wielokątne nanoplatki	 ⁶⁸
Zn(NO ₃) ₂ , NH ₃ , H ₂ O	800	30	120	10	Wyrzwanie po procesie, 5h	Kwiatopodobne struktury (3-4µm) złożone z nanoprętów o długości:(100-150) nm	 ⁶⁹








⁶⁵ E. Mohammadi, M. Aliofkhaezaei, M. Hasanpoor *et al.*, *Hierarchical and Complex ZnO Nanostructures by Microwave-Assisted Synthesis: Morphologies, Growth Mechanism and Classification*. Critical Reviews in solid state and materials sciences (2018), 43, 6, 475-541.

⁶⁶*ibidem*.

⁶⁷ Y. Hong Ying, D. Zhijang, C. Zhigin *et al.*, *Preparation of nano ZnO particles by microwave assisted hydrothermal method and its toxicity to microalgae*. Key Engineering Materials (2014), 602, 38-41.

⁶⁸ M. Chen, Z. Wang, D. Han *et al.*, *Porous ZnO polygonal nanoflakes: Synthesis, use in high-sensitivity NO₂ gas sensor, and proposed mechanism of gassensing*. The Journal of Chemical Physics C115(26), (2011), 12763–12773.

⁶⁹ M. De Andrade Gomes, M. E. Giroldo Valerio, J. F. Queiruga Rey *et al.*, *Comparative study of structural and optical properties of ZnO nanostructures prepared by three different aqueous solution methods*. Materials Chemistry and Physics (2013), 142, 1, 325–332.

Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, NaOH, H ₂ O, AOT	600	20	140			Sześciokątne graniastosłupy o długości około (200- 300) nm		70
Zn(NO ₃) ₂ , NaOH	brak danych	15	50	12		Struktury w kształcie gwiazd, rozmiar submikrometrowy		71
C ₄ H ₆ O ₄ Zn, NaOH, H ₂ O, C ₂ H ₅ OH	400	45	140			Nanopręty, długość 250 nm, rozmiar poprzeczny 250 nm		72
C ₄ H ₆ O ₄ Zn, NaOH, H ₂ O		60	120	12	Różne zawartości masowe prekursora w roztworze: 0.3; 1; 1.5g	Nanoarkusze o grubości 38 nm i rozmiarach poprzecznych: (50- 600) nm dla wyższej koncentracji prekursora Zn ²⁺ (8-22) nm–dla niższej koncentracji prekursora Zn ²⁺		73
C ₄ H ₆ O ₄ Zn, NH ₃ , H ₂ O, C ₆ H ₁₅ NO ₃ TEA		60	120	8	Syntezy bez i z surfaktantem TEA	Sferyczne, o średnicy (60-90) nm, obłe		74
ZnCl ₂ ·2H ₂ O, C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ (arginina), H ₂ O		3-10	120- 180			Pręty (dla T=120°C) o długości (4,5-7,0) μm i średnicy (0,5-1,0) μm; kwiaty złożone z prętów o długości (2- 3,5) μm i średnicy (500-600) nm (150, 180°C)	 	75

⁷⁰ G. Barreto, G. Morales, A. Cañizo et al., *Microwave Assisted Synthesis of ZnO...op. cit.*

⁷¹ S. Komarneni, M. Bruno, E. Mariani, *Synthesis of ZnO with and without microwaves*. Materials Research Bulletin (2000), 35, 1843–1847.

⁷² K. Ocakoglu, S. A. Mansour, S. Yildirimcan et al., *Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods*. Spectrochim. Acta–Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2015), 148, 362–368.

⁷³ S. Boudjadar, S. Achour, N. Boukhenoufa et al. *Microwave hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanosheets*. International Journal of Nanoscience (2010), 9, 6, 585–590.

⁷⁴ L. T. Guo, J. Wu, L. Z. Guo et al., *Microwave hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanostructures in aqueous solution*. J. Shanghai Jiaotong University (Sci.) (2012), 17, 6, 734–737.

⁷⁵ W. Shui-Sheng, J. Qing-ming, S. Yan-lin et al., *Microwave-hydrothermal preparation of flower-like ZnO microstructure and its photocatalytic activity*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (2012), 22, 2465-2470.

2.1.3.1 Wpływ mocy promieniowania mikrofalowego

W przypadku przeprowadzania syntezy, gdzie reagentami były ZnCl_2 , NaOH i H_2O zauważono, że zwiększenie mocy promieniowania mikrofalowego prowadzi do uzyskania nanocząstek ZnO o większym średnim rozmiarze⁷⁶. Istnieją również doniesienia literaturowe wskazujące na zależność stopnia aglomeracji otrzymywanych nanocząstek od mocy promieniowania mikrofalowego. Wykazywano w nich między innymi, że zbyt duże moce promieniowania mikrofalowego mogą okazać się niekorzystne i powodować tworzenie się niepożądanych aglomeratów nanocząstek. Zaobserwowano to w przypadku nanocząstek ZnO , których reagentami wyjściowymi były $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2O oraz NaOH . Zwiększanie mocy promieniowania mikrofalowego ($P=300, 600$ i 1200W) przy zachowaniu 20 minutowego czasu syntezy prowadziło do większego stopnia aglomeracji uzyskanych nanocząstek ZnO ⁷⁷. Podobne obserwacje poczyniono w przypadku nanocząstek ZnO otrzymywanych z octanu cynku, który był rozpuszczany w glikolu etylenowym. W zależności od mocy promieniowania mikrofalowego wielkość agregatów ZnO wahała się od 60 do 120 nm. Zwiększanie mocy promieniowania mikrofalowego powodowało skracanie całkowitego czasu syntezy, co wynikało z szybkiego osiągnięcia docelowego ciśnienia procesu wynoszącego 0.4 MPa. Za każdym razem zachowany był jednorodny, kulisty kształt nanocząstek oraz stała ich średnia wielkość wynosząca (27 ± 3) nm⁷⁸. Warto jednak zauważyć, że syntezy te prowadzone były w glikolu etylenowym, który działał tu jako czynnik stabilizujący i zapobiegający niekontrolowanemu wzrostowi nanocząstek. W przypadku syntez przeprowadzanych w środowisku wodnym moc promieniowania mikrofalowego może mieć istotny wpływ na ostateczny kształt otrzymywanych nanocząstek ZnO . W przypadku syntez przeprowadzanych między innymi z użyciem sześciowodnego azotanu cynku, bezwodnego octanu cynku, hydratu hydrazyny i amoniaku wzrost zastosowanej mocy mikrofal prowadzi do zmiany kształtu nanocząstek z igieł do struktur kwiatopodobnych⁷⁹. Podobne obserwacje związane ze zmianą kształtu na skutek

⁷⁶R. Al-Gaashani et. Al., *Effect of microwave power...op. cit.*

⁷⁷G. P. Barreto, G. Morales, Ma. L. López Quintanilla, *Microwave Assisted Synthesis of ZnO...op. cit.*

⁷⁸J. Wojnarowicz, T. Chudoba, S. Gierlotka et al., *Effect of Microwave Radiation Power on the Size of Aggregates of ZnO NPs Prepared Using Microwave Solvothermal Synthesis*. *Nanomaterials* (2018), 8, 343.

⁷⁹M. Hasanpoor, M. Aliofkhaezai, H. Delavari, *Microwave-assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles*. *Procedia Materials Science* (2015), 11, 320-325.

zwiększania mocy mikrofal poczynili Promnopasa et al⁸⁰. W przypadku nanocząstek otrzymanywanych z octanu cynku i wodorotlenku sodu zauważono między innymi zmianę morfologii z nanopłytek na nanopręty.

2.1.3.2 Wpływ temperatury

W literaturze istnieją liczne wzmianki o dużym wpływie temperatury na reakcję hydrotermalną mikrofalową. Donoszono między innymi, że aby uzyskać nanoczątki ZnO o dobrej jakości krystalograficznej w środowisku wodnym minimalna temperatura reakcji powinna wynosić 200°C, co odpowiada ciśnieniu równowagowemu 16 bar (1,6 MPa). Przeprowadzenie reakcji w niższej temperaturze może prowadzić do uzyskania niecałkowicie przereagowanego produktu, co sprowadza się do występowania zanieczyszczeń w postaci obcych faz takich jak Zn(OH)₂. W przypadku zastosowania jako surowca ZnCl₂ często trudnym do uniknięcia jest produkt uboczny reakcji - simonkolleit Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂⁸¹. W przypadku użycia azotanu cynku Zn(NO₃)₂·6H₂O typowym zanieczyszczeniem jest sól Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O. Pojawia się ono zwłaszcza przy zbyt niskich (poniżej 100°C) temperaturach procesu hydrotermalnego. W przypadku syntez przeprowadzonych w innych rozpuszczalnikach niż woda istnieją doniesienia na temat wpływu temperatury na stopień zaglomerowania nanomateriałów. Przykładem jest glikol etylenowy, gdzie donoszono, że temperatura reakcji jest ważnym czynnikiem wpływającym na proces aglomeracji (lub agregacji) nanocząstek. Zbyt wysoka może powodować degradację/polimeryzację glikolu etylenowego, której produkty osadzają się na powierzchni nanocząstek ZnO i są przyczyną łączenia się cząstek w duże skupiska⁸². Mimo dobrych rezultatów syntez przeprowadzanych w glikolu etylenowym (między innymi duża jednorodność otrzymanywanych proszków, czystość, korzystny zakres rozmiarów 20-100 nm) w bieżącej pracy nie brano pod uwagę tego rozpuszczalnika ze względu na jego toksyczność.

2.1.3.3 Wpływ rozpuszczalnika

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, typ zastosowanego rozpuszczalnika może w istotny sposób wpłynąć na ostateczny kształt i wielkość otrzymanywanych

⁸⁰ W. Promnopasa, T. Thongtem, S. Thongtem, *Effect of microwave power on Energy gap of ZnO nanoparticles synthesized by microwaving through aqueous solutions*. Superlattices and Microstructures (2015), 78, 71-78.

⁸¹ J. Wojnarowicz et al., *A Review of Microwave Synthesis*, op.cit.

⁸² *Ibidem*.

nanoobjektów. Najczęściej używanymi rozpuszczalnikami w procesie hydro- lub solwotermalnym mikrofalowym są woda (destylowana lub dejonizowana), etanol, izopropanol. Coraz częściej stosuje się także glikole. Istotną rolę w tej kwestii wydaje się odgrywać polarność użytego rozpuszczalnika. Zauważono, że w przypadku użycia rozpuszczalników o mniejszym stopniu polarności nanocząstki ZnO charakteryzowały się większymi rozmiarami krystalitów. Wynika to z faktu, że ZnO jest kryształem polarnym, zawierającym w sobie zarówno płaszczyzny polarne zakończone atomami cynku (0001) i tlenu (000 $\bar{1}$) oraz niepolarne (10 $\bar{1}$ 0). W związku z powyższym, względna szybkość wzrostu poszczególnych płaszczyzn kryształów będzie różnić się w zależności od stopnia polarności mediów, w którym odbywa się reakcja. W przypadku zastosowania rozpuszczalników o dużym stopniu polarności następuje silna interakcja pomiędzy powierzchnią polarną a rozpuszczalnikiem. Prowadzi to z kolei do szybszego wzrostu kryształu w kierunku prostopadłym do tej powierzchni. W dotychczasowych pracach na ten temat zaobserwowano między innymi, że w przypadku użycia w trakcie syntezy 2-etoksyetanolu charakteryzującym się niską polarnością otrzymane krystaliny ZnO wykazywały większe rozmiary w porównaniu do nanomateriałów powstających przy użyciu znacznie bardziej polarnej wody⁸³.

W innej z prac poświęconych tej tematyce porównywano morfologię nanocząstek otrzymywanych z octanu cynku $Zn(CH_2COO)_2 \cdot 6H_2O$ i przeprowadzonych w wodzie destylowanej, etanolu C_2H_5OH bądź izopropanolu C_3H_7OH . Pozostałe parametry syntezy były stałe i wynosiły $P=150W$, $t=5min$, $T_{max}=70^\circ C$. Do strącania osadu używano wodorotlenku sodu NaOH. Donoszono między innymi, że użycie wody destylowanej prowadzi do otrzymania nanocząstek o kształcie elipsoidalnym (z dłuższą osią równą 100 nm, krótszą 40 nm). W przypadku użycia etanolu produktem reakcji były heksagonalne granistosłupy o długości 4.5nm i rozmiarze poprzecznym 4 nm. Najbardziej jednorodne pod względem rozmiaru i kształtu nanocząstki uzyskano, gdy reakcja była przeprowadzona w izopropanolu. Morfologia otrzymanych nanostruktur przypominała wtedy kule o promieniu 10-12 nm⁸⁴.

⁸³ A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte. *et al. Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study.* Journal of Materials Science (2015) 50, 5777–5787.

⁸⁴ T. D. Canh, N. V. Tuyen, and N. N. Long, *Influence of solvents on the growth of zinc oxide nanoparticles fabricated by microwave irradiation*, VNU Journal of Science, Mathematics-Physics (2009), 25, 71–76.

2.1.3.4 Rodzaj użytego prekursora cynku

Do najbardziej popularnych reagentów będących prekursorami kationów Zn^{2+} cynku są: sześciowodny azotan cynku $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, dwuwodny octan cynku $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, chlorek cynku $ZnCl_2$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Popularność tych związków chemicznych wynika z ich stosunkowo niskiej ceny i łatwej dostępności na rynku.

Przykładowo, w przypadku syntezy hydrotermalnej mikrofalowej z użyciem azotanu obserwowano jednorodne pod względem morfologicznym nanocząstki w formie zrosniętych z sobą heksagonalnych prętów. Zastosowanie octanu prowadziło natomiast do otrzymywania heksagonalnych graniastosłupów. W obu tych przypadkach zauważono, że widziane na obrazach mikroskopii elektronowej nanoobiekty składają się z mniejszych cząstek pierwotnych. Wzrost większych obiektów odbywa się najprawdopodobniej poprzez zorientowany proces przyłączania, w których sąsiadujące obok siebie struktury pierwotne samoorganizowały się dzieląc z sobą wspólną orientację krystalograficzną. Niejednorodność morfologiczną nanocząstek, szeroki rozkład rozmiarów oraz dużą ilość nieokreślonych zanieczyszczeń obserwowano w przypadku, gdy prekursorem cynku był chlorek $ZnCl_2$ ⁸⁵. Różnice w morfologii w badanych układach nanocząstek tłumaczono faktem, że anion halogenkowy adsorbuje silniej na powierzchniach niż jony octanowe i azotanowe, które charakteryzują się bardzo słabą interakcją z powierzchnią. Silniejsza absorpcja na powierzchni prowadzi do wyhamowywania procesu wzrostu, co ostatecznie skutkuje mniejszym rozmiarem nanocząstek. Zgodnie z dotychczasowymi obserwacjami, rozmiar syntetyzowanych nanocząstek zmniejsza się zgodnie z kolejnością wyznaczoną przez grupy funkcyjne użytych reagentów: $NO_3^- > CH_3COO^- > Cl^-$. Zjawisko to potwierdza także fakt, że anion azotanowy jest ligandem niekoordynującym stąd w heksagonalnej strukturze wurcytu preferowany jest wzrost w kierunku osi c (płaszczyzna 0001). Jony octanowe są z kolei ligandami chelatującymi. Zastosowanie ich pozwala na lepszą kontrolę wzrostu nanocząstek ZnO i umożliwia uzyskanie cząstek o mniejszym rozmiarze ziarna.

2.1.3.5 Wpływ uwodnienia prekursora cynku

Wpływ uwodnienia wprowadzanego do roztworu prekursora metalu jest wielokrotnie pomijaną zmienną procesu hydrotermalnego. W syntezach nanocząstek ZnO często jako prekursor cynku wprowadzane są hydraty danej soli. W literaturze pojawia się niewiele

⁸⁵ G. P. Barreto et al., *Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles...*op. cit.

doniesień na temat wpływu wody zawartej w odczynniku na morfologię próbek. Odosobnione badania na ten temat dotyczą nanocząstek ZnO syntetyzowanych w środowisku reakcji jakim jest glikol etylowy. Wskazują one, że uwodnienie prekursora cynku występującego w formie octanu może być ważnym czynnikiem determinującym rozmiar otrzymanych nanocząstek ZnO. W przypadku tych cząstek obserwowano zmianę ich rozmiaru w zakresie od 20 do 120 nm w zależności od uwodnienia odczynnika będącego źródłem jonów Zn^{2+} ⁸⁶.

2.1.3.6 Wpływ reagentów będących prekursorami anionów wodorotlenowych OH⁻

Do najczęściej używanych reagentami będącymi prekursorami anionów wodorotlenowych OH⁻ w przypadku syntez hydrotermalnych ZnO należą: wodorotlenek sodu (NaOH), woda amoniakalna (NH₃·H₂O, NH₄OH), heksametylenotetramina (urotropina, HMTA, C₆H₁₂N₄), wodorotlenek potasu (KOH) oraz amidy i aminy. Związki te wprowadza się w celu alkalizacji wodnych roztworów soli. Zgodnie z dotychczasową literaturą, zmiana odczynnika strącającego przy zachowaniu pozostałych parametrów syntezy prowadzi do istotnych zmian w morfologii otrzymywanych nanocząstek ZnO. Przykładowo, w przypadku nanocząstek ZnO otrzymywanych z azotanu cynku Zn(NO₃)₂·6H₂O i stączanych trzema różnymi odczynnikiemami: NaOH, KOH i NH₄OH obserwowano istotne różnice w morfologii próbek. Pozostałe parametry eksperymentalne były niezmiennie (czas syntezy t=20 min, temperatura T=140°C, P=600W). Nanocząstki o kształcie zrosniętych z sobą, charakterystycznych heksagonalnych prętów otrzymywano zarówno w przypadku użycia NaOH, KOH jak i NH₄OH. W przypadku wykorzystania do strącania wodorotlenku potasu pojawiała się również populacja nanocząstek mająca postać aglomeratów złożonych z drobniejszych obiektów. Użycie NH₄OH było z kolei powodem także do powstawania bardziej złożonych, trójwymiarowych struktur. Tłumaczono to faktem, że wielkość uwodnionych jonów (K⁺~NH₄<Na⁺), które oddziałują na powierzchnię rosnących kryształów, może być istotnym czynnikiem determinującym kształt powstających nanoobjektów. Zgodnie z tą koncepcją, w przypadku obecności Na⁺, kationy Zn²⁺ mają skłonność do adsorpcji na płaszczyznach polarnych, wskutek czego następuje zorientowany wzrost wzdłuż tego kierunku. Z kolei występowanie K⁺ jest powodem ograniczenia adsorpcji Zn²⁺ na

⁸⁶ J. Wojnarowicz et al., *A Review of Microwave Synthesis...*, op. cit. i ref. zaw.

powyższych płaszczyznach. To zaś przyczynia się do uzyskiwania nanocząstek o większej średnicy, lecz mniejszej długości⁸⁷.

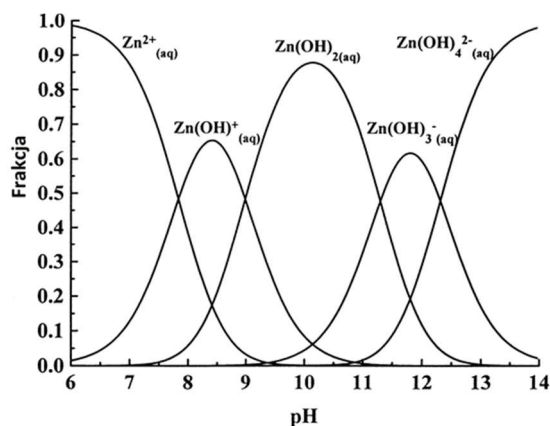
2.1.3.7 Wpływ pH roztworu

Ważnym etapem procesy wzrostu nanokryształów jest proces alkalizacji przygotowanego roztworu. Na proces strącania związków zawierających jony Zn^{2+} wpływają zarówno termodynamiczne jak i kinetyczne czynniki. Rozmiar i kształt otrzymywanych nanocząstek jest często zdeterminowany stanem chemicznym jonów Zn^{2+} . Forma chemiczna jonów Zn^{2+} (postać zdysocjowana, zdysocjowane złożone kompleksy jonów, osad) silnie zależna jest od pH środowiska reakcji. Duży wpływ pH na wzrost nanocząstek ZnO związany jest ze stabilnością powstających podczas strącania roztworu kompleksów. Jony Zn^{2+} obecne w roztworze wodnym są solwatowane przez cząsteczki wody i mogą występować w różnych postaciach: takich jak $Zn(OH)^+(aq)$, $Zn(OH)_2(aq)$, $Zn(OH)_2(s)$, $Zn(OH)_3(aq)$ i $Zn(OH)_4^{2-}(aq)$ (**rys.5**). Stabilność tych kompleksów zależy zarówno od pH jak i temperatury roztworu⁸⁸.

Wraz ze wzrostem pH roztworu rośnie liczba jonów wodorotlenowych OH^- w roztworze. Ich wyższe stężenie powoduje wzrost rozpuszczalności $Zn(OH)_2$ w temperaturze pokojowej, co z kolei prowadzi do tworzenia się kompleksu jonowego $Zn(OH)_4$. Rozpuszczalność kompleksu Zn^{2+} stopniowo maleje wraz z rosnącą podczas syntezy hydrotermalnej mikrofalowej temperaturą, co powoduje wytrącanie się ZnO. Proces wzrostu nanocząstek zależy więc od koncentracji jonów $[Zn(OH)_4]^{2-}$ i wartości pH.

⁸⁷ G. P. Barreto et al., *Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles...op. cit.*

⁸⁸ E. Mohammadi et al., *Hierarchical and Complex ZnO Nanostructures...op. cit.*



Rys. 5. Zależność występujących frakcji jonów Zn(II) występujących w postaci $Zn^{2+}(aq)$, $Zn(OH)^+(aq)$, $Zn(OH)_2(aq)$, $Zn(OH)_3^-(aq)$ i $Zn(OH)_4^{2-}(aq)$ od wartości pH w temperaturze 25°C, (wykres zaczerpnięty z pracy⁸⁹). Skrót w nawiasach w chemii stosowane są do określenia fazy danej substancji. Zastosowany tu skrót aq (łac. aqua – woda) oznacza, że substrat ma postać roztworu wodnego bądź jest w stanie ciekłym.

Pojawiają się liczne prace na temat wpływu pH roztworu wyjściowego na morfologię powstających nanomateriałów^{90, 91, 92}. Przykładowo, w jednej z nich dowodzą możliwości sterowania morfologią nanocząstek ZnO uzyskiwanych przy wykorzystywaniu do syntezy chlorku cynku strącanego wodą amoniakalną. Dla pH=7 otrzymywano struktury składające się z wrzecionowatych nanoprętów. Zwiększenie pH do wartości 9 powodowało zahamowanie wzrostu wzdłuż kierunku [0001], czego ostatecznym rezultatem było powstanie heksagonalnych nanokrążków. Przy pH=11 otrzymano porowate, przypadkowo zorientowane heksagonalne nanopręty, które w przypadku alkalizacji do pH=13 przekształcały się w nanokwiaty będące ich złożeniem⁹³. Wzmiankowano, że wzrost pH prowadzi do aglomeracji zarodków

⁸⁹ A. Degen, M. Kosec *Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution*. Journal of the European Ceramic Society, (2000), 20 (6), 667–673.

⁹⁰ J. Tang, J. Chai, J. Huang et al., ZnO nanorods with low intrinsic defects and high optical performance grown by facile microwave-assisted solution method. ACS Applied Materials & Interfaces (2015), 7, 8, 4737-4743.

⁹¹ G. Amin, M.H. Asif, A. Zainelabdin et al., *Influence of pH, Precursor Concentration, Growth Time, and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method*. Journal of Nanomaterials, (2011), 1-9.

⁹² K. Sakata, K. Minhova Macounova, R. Nebel et al., *pH depend ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal approach and Surface sensitivity of their photoelectrochemical behaviour*. SN Applied Sciences (2020), 2, 203.

⁹³ N. Kumaresan, K. Ramamurthi, R. Ramedh Babu et al., *Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity*. Applied Surface Science (2017), 418, 138-146.

krystalitów, na których następuje adsorpcja jednostek wzrostu. Jest to z kolei przyczyną powstania złożonych form morfologicznych⁹⁴.

⁹⁴ P. Raj, S. G. Kim, and Y. T. Yu. *Microwave assisted synthesis of flower-like ZnO and effect of annealing atmosphere on its photoluminescence property*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2012), 23, 2, 344-348.

3 WYBRANE METODY CHARAKTERYZACJI NANOCZĄSTEK I SPOSÓB OPRACOWYWANIA WYNIKÓW

W celu realizacji wcześniej przedstawionego celu badawczego posłużono się licznymi, wzajemnie uzupełniającymi się komplementarnymi metodami eksperymentalnymi. Podstawę pracy stanowiły badania takie jak: dyfraktometria rentgenowska (*XRD*), skaningowa mikroskopia elektronowa (*SEM*) oraz badania optyczne skupiające się głównie wokół pomiarów widm emisji (*PL*) i wzbudzenia luminescencji (*PLE*). W przypadku charakteryzacji niektórych próbek konieczne stało się wyjście poza klasyczne techniki eksperymentalne. W zależności od zaistniałego problemu badawczego, posłużono się innymi metodami pomiarowymi jak: transmisyjna mikroskopia elektronowa (*TEM*), dynamiczne rozpraszanie światła (*DLS*), spektroskopia Mössbauera i w podczerwieni (*FTIR*), analiza termogravimetryczna (*TGA*), czy statycznymi i dynamicznymi metodami magnetometrii. Wobec mnogości metod, szerzej omówiono jedynie te, które były najczęściej stosowane.

3.1 METODY POMIARU WIELKOŚCI NANOCZĄSTEK I OKREŚLANIA ICH KSZTAŁTU

W przypadku nanomateriałów mających mieć potencjalne zastosowanie w biologii i medycynie niebagatelne znaczenie ma kwestia oceny ich wielkości, kształtu, stopnia aglomeracji. W tym celu ważny jest ich odpowiedni dobór technik pomiarowych. Poprawne sprecyzowanie wielkości otrzymanych nanocząstek nastęrcza więc wielu trudności i wymaga najczęściej zastosowania wielu metod badawczych oraz adekwatnej interpretacji uzyskanych wyników. Każda z metod ma swoje ograniczenia, w związku z czym wymaga jednoczesnego zastosowania innej komplementarnej techniki. Ma to na celu nie tylko weryfikację wyników, ale również analizę danych na różnym poziomie szczegółowości⁹⁵. W pracy zastosowano metody bezpośredniej analizy tych parametrów korzystając przede wszystkim z technik obrazowania mikroskopowego. Ze względu na rozmiar badanych obiektów (rzędu nanometrów) zastosowano obrazowanie mikroskopią elektronową, głównie skaningową. W celu uzyskania bardziej szczegółowych informacji w kontekście oceny wielkości i kształtu nanocząstek, w poszczególnych przypadkach

⁹⁵ A. Świdorska Środa, W. Łojkowski, M. Lewandowska, (red.), *Świat nanocząstek*, PWN (2016).

wspomagano się również innymi metodami takimi jak transmisyjna mikroskopia elektronowa, dynamiczne rozpraszanie światła czy badania dyfraktometrii rentgenowskiej. Pomiar wielkości nanocząstek często jest zadaniem problematycznym, co związane jest między innymi z ich tendencją do aglomeracji. Przyjmuje się, że w przypadku drobniejszych nanocząstek korzystniejsze jest prześwietlanie próbek metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, natomiast próbek z dużym udziałem aglomeratów, których rozmiar jest niejednokrotnie większy od samych nanocząstek stosuje się elektronową mikroskopię skaningową. Metody dyfrakcyjne są z kolei adekwatne dla małych kryształów. W tym przypadku, pomiar jest dokładniejszy im z mniejszymi obiektami mamy do czynienia. Za ich pośrednictwem otrzymujemy informację o najmniejszych obiektach zawartych w badanej próbce, bez uwzględnienia faktu czy dotyczą one obiektów izolowanych czy też zgrupowanych w większe całości powstałe na skutek aglomeracji czy agregacji. Rozmiary uzyskiwane z analizy dyfraktogramów rentgenowskich będą wykazywały więc mniejsze wartości w porównaniu do pozostałych metod, a zgodne z rzeczywistością rozmiary cząstek będą zazwyczaj większe od wchodzących w ich skład krystalitów⁹⁶.

3.1.1 Badania skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

Metoda badań oparta na skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (*ang. Scanning Electron Microscopy*). wsparta odpowiednim oprogramowaniem posłużyła do analizy obrazu i opisu ilościowego wszystkich próbek powstałych dla celów tej pracy. Obrazowanie skaningową mikroskopią elektronową pozwoliło na ocenę morfologii powierzchni próbek, stopnia aglomeracji nanocząstek oraz wyznaczenie rozkładu rozmiarów badanych nanoobjektów. W metodzie tej wiązka elektronów emitowana przez działło elektronowe i skupiana przez układ soczewek elektromagnetycznych skanuje powierzchnię badanego materiału. Najistotniejszy sygnał dla tej techniki badawczej pochodzi od niskoenergetycznych elektronów wtórnych (o energii mniejszej niż 50 eV). Ich zarejestrowana ilość pozwala na uzyskanie informacji o topografii badanego materiału.

Obrazy nanocząstek zostały uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU-70 umożliwiającego pomiar z rozdzielczością wynoszącą 1nm. W celu zapewnienia wiarygodnego rozkładu wielkości nanoobjektów konieczne

⁹⁶ *Ibidem.*

było poddanie analizie znacznej liczby nanocząstek, (co najmniej 100 w przypadku jednorodnego rozkładu wielkości). Obrazy wykonywano w różnych powiększeniach. Rozmiary nanocząstek były mierzone na kilku obrazach za pomocą programu *ToupView* przy zachowaniu reprezentatywności próby. Podawano wartość średniej arytmetycznej oraz odchylenia standardowego wartości średniej zgodnie z równaniem:

$$(1) \sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

Do poszczególnych histogramów rozmiarów nanocząstek dopasowano krzywą rozkładu logarytmiczno-normalnego o następującej postaci:

$$(2) f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}wD} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2w^2}\right], \text{ gdzie:}$$

D_0 – najbardziej prawdopodobna średnica cząstki; w – odchylenie standardowe $\langle \ln(D) \rangle$.

Mikroskop dodatkowo wyposażony był w odpowiedni detektor umożliwiający spektroskopowe pomiary dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego *EDX* (*ang. Energy Dispersive X-ray analysis*). Na podstawie otrzymanych widm emisji promieniowania rentgenowskiego, które jest charakterystyczna dla poszczególnych pierwiastków, możliwe było dokonanie oceny składu pierwiastkowego próbek. Dołączony do mikroskopu system GATAN Mono CL3 umożliwiał uzyskanie widm katodoluminescencji badanych próbek.

3.1.2 Badania transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*TEM*)

W badaniach transmisyjnej mikroskopii elektronowej *TEM* (*ang. Transmission Electron Microscopy*) wiązka wysokoenergetycznych elektronów generowana jest przez działło elektronowe, a następnie ogniskowana za pomocą układu soczewek elektromagnetycznych trafia na próbkę. W odróżnieniu od badań SEM rejestrowane są przez detektor elektrony przechodzące przez całą grubość odpowiednio cienkiej (5-100 nm)⁹⁷ folii preparatu. Pozwala to na uzyskanie informacji nie tylko z powierzchni, ale z całej objętości materiału. Im większa liczba atomowa pierwiastków wchodzących w skład próbki tym silniej ulegają one rozproszeniu i mniejsza ilość elektronów jest pochłaniana (za ciemne obszary obrazu odpowiadają elektrony rozproszone, za jasne – przechodzące przez próbkę).

⁹⁷ L. Reimer, H. Kohl, *Transmission electron microscopy. Physics of image formation*, 5th Edition, Springer, Berlin (2008).

Obrazy TEM w pracy uzyskano w tak zwanym jasnym polu (powstające przez wiązkę nieugiętą) za pomocą mikroskopu JEOL – JEM 1011 pracującego przy napięciu przyspieszającym 80 kV. Rozkłady rozmiarów sporządzono analogicznie jak w przypadku pomiarów SEM.

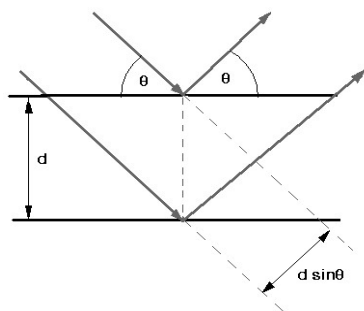
3.1.3 Badania dyfaktometrii rentgenowskiej (XRD)

Badania dyfaktometrii rentgenowskiej XRD (ang. *X-Ray Diffraction*) oprócz identyfikacji fazowej, określania struktury sieci kryształu oraz udziału fazy amorficznej i krystalicznej w badanym materiale umożliwiają także oszacowanie wielkości ziaren krystalicznych i określenie struktury sieci kryształu⁹⁸. Technika ta bazuje na dyfrakcji promieni rentgenowskich na płaszczyznach krystalograficznych danego materiału, w którym uporządkowane atomy stają się naturalną „siatkę dyfrakcyjną” dla promieniowania rentgenowskiego. Wnikające do wnętrza kryształu promienie X ulegają rozproszeniu na atomach sieci krystalicznej (w rzeczywistości na gęstości elektronowej). Długość fali promieniowania rentgenowskiego jest zbliżona do odległości między najbliższymi atomami w ciele stałym (rzędu 1 Å), a interferencja fal rozproszonych na poszczególnych atomach powoduje powstanie wiązek promieniowania, które rozchodzą się w określonych kierunkach. Silne odbicie otrzymujemy, gdy ugięte promienie na atomach kryształu jest stałe w fazie. Dla płaszczyzn równoległych (rys. 6) jest to możliwe, gdy różnica dróg przebytych przez promienienie równa jest całkowitej liczbie długości fal. Warunek ten, tworzący podstawę wszelkich metod dyfrakcyjnych wyrażany jest prawem Bragga (3):

(3) $2d \sin \theta = n\lambda$, gdzie:

d – odległość między płaszczyznami danej grupy płaszczyzn krystalograficznych, θ – kąt między promieniem padającym a powierzchnią płaszczyzny odbijającej, n – liczba całkowita odpowiadająca rzędowi maksimum natężenia, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego.

⁹⁸ Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego. Katowice (1995).



Rys. 6. Rozpraszanie fal na równoległych płaszczyznach krystalicznych.

W trakcie pomiarów notowane są położenia refleksów dyfrakcyjnych od różnych płaszczyzn krystalograficznych. Na podstawie kierunku danego rozproszenia można wywnioskować o typie sieci krystalograficznej. Informacja o wartości amplitudy fali rozproszonej na komórce elementarnej niesie za sobą informację o położeniu atomów. Ponadto, na podstawie analizy natężeń fal promieniowania odbitych w różnych kierunkach można określić skład badanej próbki⁹⁹.

W pracy średnie wielkości krystalitów wyznaczano korzystając z przybliżonej zależności Scherrera wskazującej na zależność szerokości piku dyfrakcyjnego od wielkości krystalitów. Przyjmuje ona postać:

$$(4) \quad d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta},$$

gdzie: d - średni rozmiar krystalitu, λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego, β - szerokość piku dyfrakcyjnego zmierzona w połowie jego wysokości i wyrażona w radianach, θ - kąt dyfrakcji między promieniem padającym a powierzchnią płaszczyzny odbijającej, K - stała empiryczna bliska jedności, której wartość uzależniona jest od kształtu krystalitu.

Przyjmuje się, że dla krystalitów o kształcie kulistym i założeniu regularnej sieci krystalicznej wartość ta wynosi w przybliżeniu $K \sim 0,94$. W przypadku innych kształtów wartość ta może wahać się od $K \sim 0,89$ (kształt płytek) do $K \sim 1$ (kształt igieł).

W niniejszej pracy pomiary dyfrakcji rentgenowskiej posłużyły przede wszystkim oszacowaniu wielkości ziaren oraz sprawdzeniu składu fazowego materiału. Należy jednak pamiętać, że za pomocą tej metody jesteśmy w stanie wykryć daną fazę, gdy jej udział w materiale wynosi około 10-20%. W przypadku nanoproszków otrzymywanych

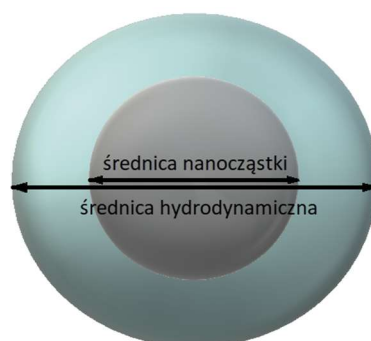
⁹⁹ Feynman R., Leighton R., Sands M.: *Feynmana wykłady z fizyki*; t. 1.2. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa (2001).

metodą hydrotermalną mogą pojawić się dodatkowe produkty uboczne takie jak między innymi: wodorotlenki czy sole zasadowe. W zależności od ich ilości jak i wielkości ich krystalitów mogą one być poza granicami wykrywalności tej metody. Warto także podkreślić, że analiza wyników *XRD* pozwala na wykrycie jedynie krystalicznych zanieczyszczeń.

Badania dyfrakcji rentgenowskie podjęte do celów tej pracy przeprowadzono za pomocą dyfraktometru Panalytical Philips X' Pert wyposażonego w lampę z anodą miedzianą ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$). Pomiary były wykonywane w temperaturze pokojowej, w zakresie kątowym $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ i z krokiem pomiarowym wynoszącym 0.05° . Uzyskane dane były poddawane opracowaniu za pomocą oprogramowania X' Pert Highcore.

3.1.4 Pomiary wielkości nanocząstek za pomocą dynamicznego rozpraszania światła (DLS)

Metoda dynamicznego rozpraszania światła (*ang. Dynamic Light Scattering*) nazywana również spektroskopią z korelacją fotonową (*ang. Photon Correlation Spectroscopy*) należy do technik pomiaru wielkości cząstek, które są rozproszone w cieczy. Uzyskiwane na podstawie tych pomiarów wielkości odnoszą się do średnic hydrodynamicznych badanych obiektów. Oznacza to, że podczas pomiarów tą metodą mierzone są średnice cząstek, które dodatkowo otoczone są elektryczną warstwą podwójną tworzoną przez przylegające do nanocząstki jony medium (**rys. 7**). Grubość takiej warstwy dyfuzyjnej, nazywana też długością Debye'a i zależna jest od stężenia jonów w ośrodku. Im jest ono mniejsze, tym warstwa ta będzie grubsza.



Rys.7: Średnica hydrodynamiczna nanocząstki o kształcie kulistym.

Podstawą metody dynamicznego rozpraszania światła jest obserwacja ruchów Browna, czyli chaotycznych ruchów postępowych, obrotowych i drgających cząsteczek

zawieszonych w płynie. Obserwacji ruchów Browna dokonuje się za pośrednictwem zmian intensywności rozproszonego światła laserowego, które kierowane jest na badaną próbkę, a następnie na niej rozpraszane. Rozproszone światło trafia do detektorów, gdzie na skutek ciągłego ruchu cząsteczek obserwuje się fluktuację jego natężenia w czasie. Szybkość zmian natężenia światła w czasie zależna jest od wielkości nanocząstek. Im jest ona mniejsza tym sygnał zmienia się szybciej. Nanocząstki o większych rozmiarach rozpraszają więcej światła (zgodnie z zależnością Rayleigha, według której natężenie światła jest proporcjonalne do szóstej potęgi średnicy nanocząstki i odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi długości fali świetlnej)¹⁰⁰. W celu wyznaczenia średnicy hydrodynamicznej wykorzystywane jest równanie Stoksa-Einsteina przybierające następującą postać:

$$(5) d_h = \frac{kT}{3D\pi\eta}$$

gdzie: d_h to średnica hydrodynamiczna, k -stała Boltzmanna, T -temperatura, D -współczynnik dyfuzji, η -lepkość rozpuszczalnika.

Metoda ta pomimo wielu niewątpliwych zalet posiada też pewne ograniczenia. Interpretacja wyników otrzymanych metodą dynamicznego rozpraszania światła również bywa problematyczna, co jest spowodowane w głównej mierze wspomnianą tendencją nanocząstek do aglomeracji. Często dokonywany pomiar dotyczy więc wielkości aglomeratu bądź agregatu, które wykazują stabilność w danych warunkach, a nie właściwego rozmiaru pojedynczej nanocząstki. Teoretyczne podstawy tej metody zakładają również, że mamy do czynienia z nanocząstkami kulistymi, a więc informacja o rozmiarze ograniczona jest to jednego wymiaru (promienia kuli). W przypadku występowania innych kształtów nanoobjektów wyniki będą odbiegać od rzeczywistości. Warto też zwrócić uwagę, że otrzymywane rozmiary będą większe od uzyskiwanych z metod obrazowania mikroskopowego, co wynika z faktu, że mamy tu do czynienia z średnicami hydrodynamicznymi¹⁰¹.

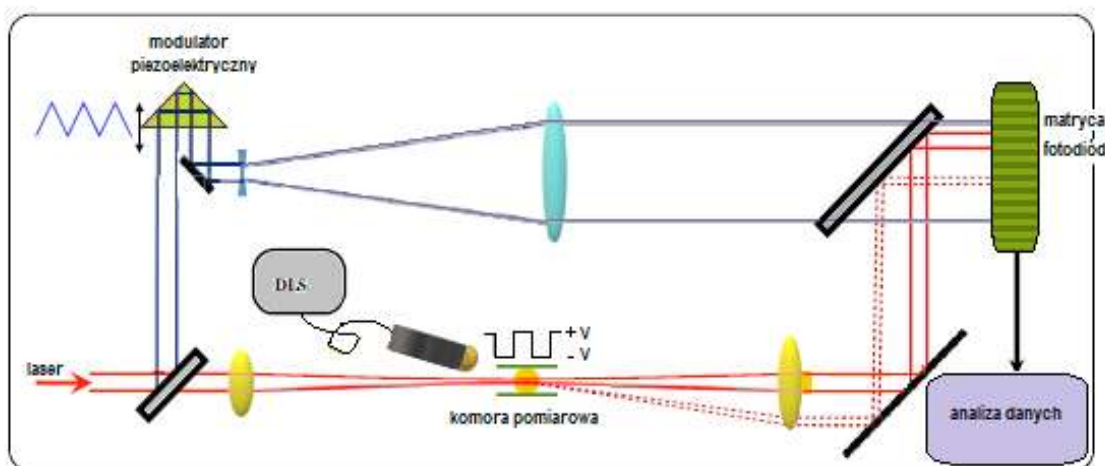
Pomiary wielkości nanocząstek przeznaczonych na potrzeby tej pracy dokonywano za pomocą analizatora rozpraszania światła DelsaTMNano Particle Analyzer firmy

¹⁰⁰ Pełna postać tej zależności: $I = I_0 \frac{(1+\cos^2\vartheta)}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2 \left(\frac{d}{2}\right)^6$, gdzie I_0 – natężenie światła padającego, ϑ – kąt rozproszenia, n – współczynnik załamania światła materiału cząstki, d – średnica nanocząstki, R – odległość do cząstki.

¹⁰¹ A. Świdarska Środa et al., *Świat nanocząstek*, op. cit.

Beckman Coulter. Układ doświadczalny do tego celu został wyposażony w laser półprzewodnikowy z pompą diodową typu DPSS (*ang. diode-pumped solid-state laser*) o mocy 50 mW, pracujący w pojedynczym trybie podłużnym ($\lambda=532\text{nm}$). Schemat urządzenia użytego do pomiarów przedstawiono na **rys. 8**.

Przed przystąpieniem do pomiarów zawiesiny nanocząstek były poddawane homogenizacji ultradźwiękowej w celu rozbicia aglomeratów.



Rys. 8: Schemat urządzenia użytego do pomiarów wielkości nanocząstek za pomocą dynamicznego rozpraszania światła (DLS)¹⁰².

3.2 POMIARY WIDM EMISJI I WZBUDZENIA FOTOLUMINESCENCJI (**PL, PLE**)

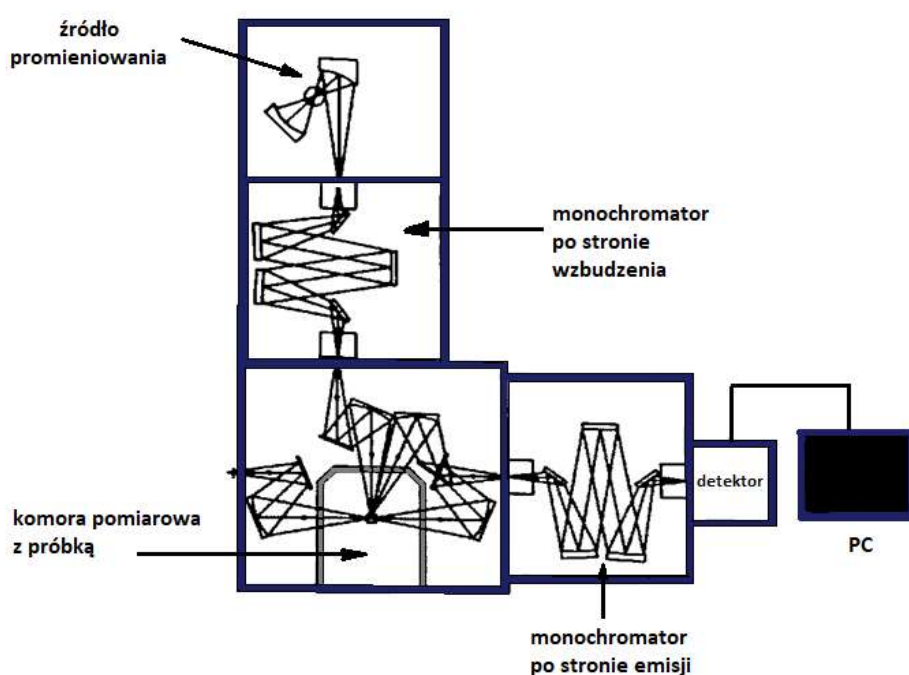
Pomiary widm fotoluminescencji pozwalają na rejestrowanie zależności spektralnej rekombinacji promienistej, co przekłada się na badanie intensywności fali elektromagnetycznej emitowanej pod wpływem optycznego wzbudzenia i rekombinacji nośników w funkcji jej długości¹⁰³. W przypadku pomiarów dokonywanych w temperaturze pokojowej duży udział w procesie rekombinacji mają przejścia niepromieniste, związane z występowaniem drgań sieci krystalicznej (fononów). W celu zmniejszenia termicznego rozmycia stanów energetycznych powodujących poszerzenie widma ($\sim kT$) dokonuje się często pomiarów w niskich temperaturach, przykładowo w temperaturze ciekłego azotu wynoszącej 77K. Pozwala to na rozdzielanie poszczególnych maksimów i ułatwia interpretację widm.

¹⁰² Schemat według karty wyrobu: DelsaTMNano Particle Analyzer firmy Beckman Coulter.

¹⁰³ J. Misiewicz, P. Podemski: *Optyka struktur półprzewodnikowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.

Pomiarów optycznych dokonywano za pomocą spektroskopu Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 (rys. 9), który jako źródło promieniowania wykorzystuje lampę ksenonową o mocy 450 W.

Światło pochodzące z lampy ksenonowej w pierwszej kolejności kierowane jest do monochromatora, który złożony z układu rozszczepiającego i kolimatorów umożliwia wybór wiązki światła o zadanej długości fali. Następnie, fotony o z góry zadanej częstotliwości stanowiące wiązkę pobudzającą trafiają próbkę, która umieszczona jest w otworze stolika pomiarowego. Luminescencja próbki filtrowana jest przez monochromator po stronie emisji, a następnie wykrywana przez fotopowielacz Hamamatsu R928P, który stanowi integralną część detektora. Oświetlenie katody w fotopowielaczu powoduje fotoemisję elektronów (wybijanie ich z powierzchni przez foton), które następnie są przyspieszane różnicą potencjału i przyczyniają się do emisji elektronów wtórnych. Te z kolei dają pośrednią informację o liczbie padających fotonów. Wszystkie elementy spektrofluorometru są połączone ze sterownikiem, który z kolei przesyła informacje do komputera z odpowiednim oprogramowaniem (FluorEssence v3.5). W przypadku przeprowadzania pomiarów niskotemperaturowych dodatkowo wykorzystywano kriostat optyczny Janis ST-100. Rozproszone światło wiązki wzbudzającej było niwelowane za pomocą odpowiednich filtrów, które usuwały długości fali wzbudzenia z wiązki emisyjnej pochodzącej od próbki.



Rys. 9: Ogólny schemat spektrofluorometru Fluorog 3 użytego do pomiarów widm emisji i wzbudzenia luminescencji nanocząstek.

W pracy, w zależności od potrzeby posłużono się różnymi metodami spektroskopowymi badając odpowiedź badanych próbek na różne zakresy widma promieniowania elektromagnetycznego. Badany materiał może oddziaływać z promieniowaniem jedynie w przypadku, gdy zakres energetyczny promieniowania odpowiada przejściom pomiędzy poziomami energetycznymi. Użycie promieniowania rentgenowskiego pozwala na wyznaczanie przejść w wewnętrznych powłokach elektronowych (wyższe poziomy energetyczne związane są z wewnętrznymi elektronami atomów). Spektroskopia w nadfiolecie i zakresie widzialnym pozwala na zbadanie przejść między innymi elektronów walencyjnych (procesy pasmo-pasmo), natomiast badania w podczerwieni umożliwiają obserwację przejść rotacyjno-oscylacyjnych.

3.3 ANALIZA TERMOGRAWIMETRYCZNA (TGA)

Analiza termogravimetryczna (*TGA-Thermogravimetric Analysis*) – technika, w której dokonuje się pomiaru zmiany masy próbki w funkcji temperatury. Badania przeprowadza się w celu oceny oddziaływania z gazem wypełniającym komorę próbki oraz obserwacji chemicznego rozkładu danego materiału. Zazwyczaj wyniki rejestrowane są w zakresie (293,25-1500)K. Masa próbki zawiera się zazwyczaj w przedziale (1-300)g, a czułość tej metody na jej zmianę wynosi zazwyczaj kilka $\mu\text{g}/\text{min}$ ¹⁰⁴.

Pomiary termogravimetryczne przeprowadzono w analizatorze Mettler Toledo TGA w obojętnej atmosferze argonu, w przepływie 30 ml min^{-1} . Szybkość ogrzewania wynosiła $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Próbki umieszczano w tyglu platynowym. Z pochodnych krzywych TG można oszacować temperaturę degradacji/utleniania/przejścia fazowego badanych materiałów.

3.4 SPEKTROSKOPIA MÖSSBAUERA

Spektroskopia Mössbauera (*ang. Mössbauer Spectroscopy*) jest potężnym narzędziem służącym do analizy oddziaływań nadsztylnych jądra z powłoką elektronową atomu, określania oddziaływań z ligandami oraz badania wewnętrznych pól magnetycznych. Istota tej metody badawczej opiera się na zjawisku bezdrutowej emisji i absorpcji, co wiąże się z faktem, że jądro atomowe wbudowane w sieć krystaliczną przekazuje energię odrzutu kryształowi bez generacji fotonu, emisja fotonu następuje bez przekazu fononu do sieci krystalicznej. W szczególności, badane są oddziaływania elektrycznego

¹⁰⁴ A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (1998).

momentu kwadrupolowego jądra z polem elektrycznym wytworzonym przez otaczające elektrony oraz oddziaływania dipolowe magnetycznego momentu jądra z magnetycznym polem wewnętrznym generowanym przez elektrony. Wspomniane oddziaływania mogą powodować przesuwanie się poziomów energetycznych jądra oraz być przyczyną ich rozszczepienia.

Spektroskopia Mössbauera umożliwia jakościową i ilościową analizę fazową badanego materiału. Metoda ta pozwala na wykrycie śladowych udziałów dodatkowych faz w badanym materiale i jest przydatna zwłaszcza, gdy analiza strukturalna opierająca się o konwencjonalnie stosowane pomiary dyfrakcji rentgenowskiej okazuje się niewystarczająca.

Pomiar widm mössbauerowskich dokonywano dla izotopu żelaza ^{57}Fe w geometrii transmisyjnej (badany materiał był w postaci cienkiej warstwy) w temperaturze pokojowej. Do pomiarów użyto spektrometru ze źródłem $25\text{mCi } ^{57}\text{Co}$, z torem pomiarowym zapewniającym ruch źródła ze stałym przyspieszeniem. Pomiary były opracowywane numerycznie za pomocą programu NORMOS. Oddziaływanie jądra z otoczeniem było charakteryzowane przez dwa główne parametry: przesunięcie izometryczne (I.S.) oraz rozszczepienie kwadrupolowe (Q.S.). Względne udziały poszczególnych komponentów widma były oszacowane jako stosunek powierzchni odpowiedniej części widma do jego całego obszaru.

3.5 SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI (*FT-IR*)

Spektroskopia w podczerwieni (*FT-IR*, ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania podczerwonego przez określony materiał, co jest źródłem drgań zespołów atomów. Poszczególne cząsteczki czy też grupy atomów posiadają właściwe sobie, charakterystyczne widmo absorpcyjne. Spektroskopia w podczerwieni wykorzystywana jest przede wszystkim w celu uzyskania informacji strukturalnych na temat związków nieorganicznych jak i organicznych, dostarcza informacji o budowie danego związku chemicznego, między innymi o wiązaniach międzyatomowych i składzie fazowym danego materiału. W typowym zakresie pomiarowym obejmującym zakres liczb falowych $\lambda^{-1} \in \langle 400-4000 \rangle \text{ cm}^{-1}$ można wyróżnić dwa obszary. Pierwszy z nich to tzw. zakres „odcisku palca” (ang. *finger print*) zawierający się w zakresie od 400 do około 1400 cm^{-1} ukazuje pasma absorpcji unikalne dla każdej cząsteczki. Pozostały zakres widma obejmuje pasma związane z występującymi ugrupowaniami w cząsteczce.

Pomiary metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (*FT-IR*) przeprowadzono przy użyciu spektrometru Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, USA) w trybie osłabionego całkowitego odbicia (*ATR*) na kryształach diamentu. Widma zebrano w temperaturze pokojowej, w zakresie $570\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Rozdzielczość pomiaru wynosiła 4 cm^{-1} .

3.6 SPEKTROSKOPIA RAMANA

Spektroskopia Ramana bazująca na nieelastycznym rozpraszaniu fotonów jest przede wszystkim źródłem informacji o strukturze cząsteczek. Dostarcza również danych o zawartości w próbce określonych układów atomowych, o czym wnioskuje się na podstawie istnienia w widmie Ramana charakterystycznych dla nich pasm częstotliwości. Przejścia Ramana są procesami dwufotonowymi, w którym biorą dwa fotony: pochłonięty oraz wyemitowany. Różnica energii między kwantem padającym a rozproszonym równa jest odległości energetycznej między poziomami rotacyjnymi lub oscylacyjno-rotacyjnymi. Energia fotonu oddziałującego na badaną próbkę jest na ogół niewystarczająca by spowodować wzbudzenie elektronowe cząsteczki. W widmach Ramana można zaobserwować drgania, które powodują zmianę polaryzowalności cząsteczki. Uzyskiwane są widma rotacyjne cząsteczek niepolarnych, dla których nie można uzyskać absorpcyjnych widm rotacyjnych (jak w przypadku widm podczerwieni). Przyczyną tego stanu rzeczy są inne mechanizmy powstawania widm przez rozpraszanie i absorpcję oraz towarzyszące temu różne reguły wyboru^{105, 106}. Informacje uzyskiwane z dwóch tych metod wzajemnie uzupełniają się.

Pomiary Ramana wykonano przy użyciu spektrometru Monovista CRS+ wyposażonego między innymi w jednomodowy laser Cobolt Samba 532 nm, pojedynczy monochromator 3m Acton-Princeton z siatką holograficzną 2400 rys/mm, oraz macierz fotodiod CCD (macierz 1340×100 pikseli) firmy Princeton Instruments. Rozdzielczość widmowa układu wynosiła $0,9\text{ cm}^{-1}$.

3.7 POMIARY MAGNETYCZNE

Właściwości magnetyczne wybranych próbek (nanocząstki ZnO:Fe) były badane z udziałem pomiarów magnetometrycznych stało- i zmiennie-polowych. Zmierzono

¹⁰⁵ K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, cz.2, PWN 1986.

¹⁰⁶ A. Oleś, *Metody doświadczalne...*, op.cit.

zależność namagnesowania od zewnętrznego pola magnetycznego. Jednym z kryterium, jaki powinien spełniać układ klasyfikowany jako superparamagnetyczny, jest brak pętli histerezy w zakresie temperatur, w których obserwowane są zachowania superparamagnetyczne. Są one obserwowane natomiast poniżej tak zwanej temperatury blokowania (T_B). Jej wartość określa punkt, w którym ustają spontaniczne przemagnesowania cząstek - układ wchodzi w stan stabilny (zablokowany). W celu ostatecznej weryfikacji superparamagnetycznych właściwości próbek i odróżnienia ich od zachowań typowych dla szkła spinowego przeprowadzono dynamiczne pomiary magnetyczne. Dokonano pomiarów dynamicznej podatności χ_{AC} (zwanej też różniczkową lub zmiennoprądową) dla różnych wartości częstotliwości f zmiennego pola magnetycznego wytworzonego przez prąd przemienny. Podatność zmiennoprądowa jest wielkością zespoloną i przyjmuje następującą postać:

$$(6) \chi_{AC}(\omega) = Re(\chi_{AC}(\omega)) - Im(\chi_{AC}(\omega)), \text{ gdzie:}$$

$Re(\chi_{AC})$ odnosi się do części rzeczywistej podatności magnetycznej, której pomiaru dokonuje się w fazie zgodnej z zewnętrznym polem magnetycznym, natomiast $Im(\chi_{AC})$ to składowa urojona podatności, określana również jako absorpcyjna, będąca przesuniętą w fazie o $\pi/2$ odpowiedzią próbki, ω - częstość kołowa ($\omega = 2\pi f$).

Analiza temperaturowych zależności dynamicznej podatności magnetycznej i ich zachowania wraz ze zmianą częstotliwości umożliwia ostateczną klasyfikację badanego materiału do kategorii superparamagnetyka bądź szkła spinowego. W tym celu szacowany jest parametr empiryczny Φ , odnoszącego się do zmiany temperatury T_m , w której obserwuje się maksimum podatności zmiennoprądowej w funkcji logarytmu częstotliwości f prądu pobudzającego. Parametr ten liczony jest z następującej relacji¹⁰⁷:

$$(7) \Phi = \frac{\Delta T_m}{T_{m(f) \log_{10}(f)}}$$

f - częstotliwość prądu pobudzającego, T_m - temperatura, w której zmierzona w określonej częstotliwości f składowa podatności rzeczywistej osiąga swoje maksimum.

¹⁰⁷ G.F. Goya, T.S. Berquo, F.C. Fonseca et al., *Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles*, Journal of Applied Physics (2003), 94, 3520.

Przyjmuje się, że wartości parametru empirycznego Φ mieszczące się w przedziale (0,05; 0,10) są typowe dla materiałów superparamagnetycznych¹⁰⁸. Natomiast, w układach wykazujących zachowanie typu szkła spinowego wartość parametru empirycznego Φ jest mniejsza od 0,05¹⁰⁹.

W pracy magnetyczne właściwości nanocząstek analizowano za pomocą magnetometru AC/DC Lake Shore 7000. Pomiarów dokonywano w zakresie temperatur do 160 K.

Rzeczywiste $Re(\chi)$ oraz urojone $Im(\chi)$, składowe podatności magnetycznej były mierzone metodą indukcyjności wzajemnej w polu magnetycznym o częstotliwości f wynoszącej od 7 do 10 000 Hz i amplitudzie H_{AC} , której wartość nie przekraczała 5 Oe. Pomiarzy zostały przeprowadzone w zakresie temperatur od 4,5 do 160 K. Namagnesowanie mierzono z wykorzystaniem techniki ekstrakcji w polu magnetycznym do 9 T.

¹⁰⁸ J.L. Dorman, D. Fiorani, E. Tronc, *Magnetic relaxation in fine-particle systems*. Advances in Chemical Physics 98, 283 (1997).

¹⁰⁹ A. Mydosh, *Spin Glasses: an Experimental Introduction* (London: Taylor and Francis), 1993.

4. NANOCZĄSTKI ZNO

4.1 TLENEK CYNKU W ZASTOSOWANIACH BIOMEDYCZNYCH

Nanocząstki ZnO wykazują szereg właściwości, które z powodzeniem pozwalają na zastosowanie ich w biologii i medycynie. Przede wszystkim, tlenek cynku został zaklasyfikowany jako materiał bezpieczny (tzw. GRAS, ang. ‘generally recognised as safe’) przez amerykańską rządową Agencję ds. Żywności i Leków (*FDA, Food and Drug Administration*)¹¹⁰. Ta sama organizacja dopuściła ZnO do zastosowań kosmetycznych. Obecnie, tlenek cynku jest powszechnym składnikiem między innymi maści przeciwbólowych i wspomagających regenerację tkanek, past do zębów, kremów z filtrami przeciwsłonecznymi (dzięki szerokiej przerwie wzbronionej ZnO wydajnie pochłania światło w zakresie spektralnym UVA i UVB). Biologicznym zastosowaniom sprzyja także wysoka chemiczna stabilność ZnO, fotostabilność, odporność na fotobłaknięcie oraz odpowiednia dyspergowalność (rozpuszczalność) w środowisku biologicznym. Materiał ten powszechnie uznawany jest jako związek biozgodny dla ludzkich komórek. Stanowi naturalny składnik kości, zębów, enzymów i wielu funkcjonalnych białek. Wchodzący w jego skład cynk metaliczny jest niezbędnym dla człowieka pierwiastkiem śladowym (dopuszcza się Zn^{2+} ~10 mg/dzień), który bierze udział w utrzymaniu ważnych funkcji komórkowych oraz odgrywa kluczową rolę w ekspresji genetycznej. Cynk wspomaga pracę ponad trzystu enzymów, które podtrzymują różne funkcje w organizmie. Oprócz tego warto wspomnieć o jego ważkiej roli w metabolizmie komórkowym, w syntezie DNA i białek, podziale komórek, funkcjonowaniu układu odpornościowego czy w procesie gojenia się ran¹¹¹. Niedobór cynku w organizmie często jest przyczyną uszkodzenia komórek, które może prowadzić nawet do rozwoju nowotworu złośliwego. W związku z tym, w zapobieganiu i leczeniu różnych form raka skuteczna jest chemoprewencja (opóźnienie procesu kancerogenezy) wzmacniana cynkiem¹¹². Warto podkreślić, że żywy organizm wykazuje dobrą umiejętność regulacji ilości cynku w organizmie.

¹¹⁰ K. Karthika, K. Ravichandran, *Tuning the Microstructural and Magnetic Properties of ZnO Nanopowders through the Simultaneous Doping of Mn and Ni for Biomedical Applications*, *Journal of Materials Science & Technology* (2015), 31, 11, 1111-1117.

¹¹¹ H.G. Classen, U. Gröber, D. Löw Schmidt et al., *Zinc deficiency. Symptoms, causes, diagnosis and therapy. Medizinische Monatsschrift für Pharmazeuten* (2011), 34, 3, 87-95.

¹¹² A. Ali, A.-R. Phull, M. Zia, *Elemental zinc to zinc nanoparticles: is ZnO NPs crucial for life? Synthesis, toxicological, and environmental concerns*, *Nanotechnology Reviews* (2018), 7, 5, 413-441.

Obecnie nanocząstki ZnO należą do jednych z najważniejszych wielofunkcyjnych materiałów w obszarze nanomedycyny. Ich biodegradowalność w systemie biologicznym i niska toksyczność są kluczowymi cechami w świetle biologicznych zastosowań. Nanocząstki ZnO wykazują także właściwości przeciwdrobnoustrojowe i fotokatalityczne, które wynikają ze zmniejszonego rozmiaru i zwiększonej reaktywności ich powierzchni. Do tej pory wykazano między innymi, że nanocząstki ZnO są toksyczne dla wielu grzybów, wirusów i bakterii (m.in. *Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*). Mechanizm działania przeciwbakteryjnego nanocząstek ZnO do tej pory nie został dogłębnie wyjaśniony. Przewiduje się, że nanocząstki ZnO dyfundują do komórek bakterii. Bezpośrednie oddziaływanie nanocząstek ZnO ze ścianami komórkowymi powoduje uszkodzenie integralności komórki bakteryjnej. Następnie, w kwaśnym środowisku (pH 4,5) lizosomu komórki mikroorganizmów następuje uwolnienie jonów metalu Zn²⁺, które wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe. Przyczyny działania antybakteryjnego upatruje się również w powstawaniu ROS (*ang. reactive oxygen species*, reaktywnych form tlenu) na drodze fotokatalizy, które powodują uszkodzenie DNA komórki bakteryjnej. Antybakteryjne działanie nanocząstek ZnO zależy od ich rozmiaru. Im są mniejsze tym większa efektywność działania przeciwdrobnoustrojowego. Uznaje się również, że luki tlenowe intensyfikują produkcję ROS, a tym samym wpływają na fotokatalizę ZnO. Istotny wpływ na właściwości antybakteryjne nanocząstek może mieć także ich kształt. Stwierdzono między innymi, że nanocząstki ZnO o uwydatnionych płaszczyznach polarnych zakończonych jonami cynku (0001) wykazują najsilniejsze działanie przeciwbakteryjne i fotokataliczne¹¹³. Powierzchnia ZnO, ze względu na obecność defektów powierzchniowych oraz ładunku powierzchniowego charakteryzuje się reaktywnością chemiczną. Okazuje się, że defekty chemiczne mogą odgrywać istotną rolę w bioaktywności ZnO, zmieniając właściwości cząstek na ich powierzchni. Przyjmuje się, że konfiguracja przestrzenna charakteryzująca się większym stopniem nieuporządkowania wykazuje intensywniejsze bioaktywne działanie w porównaniu do regularnie ułożonych struktur. Dodatkowo, powierzchnia ZnO jest bogata w grupy – OH, co sprzyja jej modyfikacji poprzez dołączanie

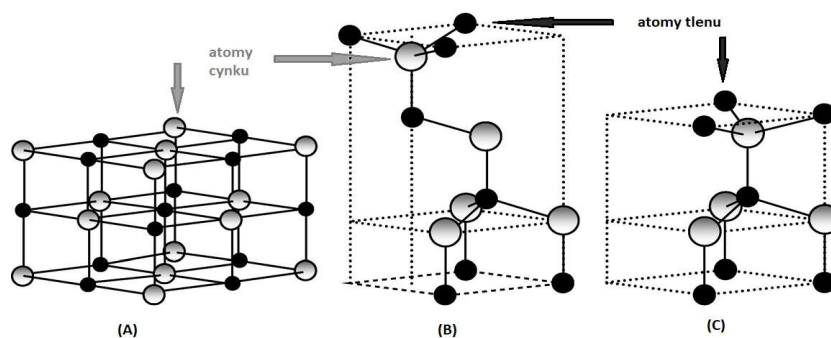
¹¹³ *Ibidem*.

dodatkowych molekuł¹¹⁴ i zapewnia szerokie możliwości funkcjonalizacji nanostruktur ZnO do określonych celów aplikacyjnych.

Obecne, bogate możliwości bioaplikacji nanocząstek ZnO obejmują takie zastosowania jak między innymi różne formy bioobrazowania biomedycznego, dostarczanie substancji leczniczych prosto do celu, terapie: przeciwgrzybiczna, fotodynamiczna, inżynieria tkankowa i genetyczna czy zastosowanie nanocząstek ZnO jako chemicznych i biologicznych biosensorów. Przeciwbakteryjne działanie ZnO wykorzystywane jest natomiast w procesie regeneracji tkanek, do opatrywania ran itp. Powyższe zestawienie nie wyczerpuje oczywiście wszystkich możliwości aplikacyjnych.

4.2 PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI TLENKU CYNKU ZNO

Tlenek cynku w naturze występuje w postaci rzadko spotykanego minerału - cynkitu, który krystalizuje się w układzie heksagonalnym. Niemniej jednak ZnO można łatwo uzyskać na drodze syntez chemicznych. W warunkach normalnych, stabilną strukturą jest symetria wurcytu. Niemniej jednak, możliwe jest również uzyskanie ZnO o strukturze blendy cynkowej (najczęściej na drodze epitaksji na podłożach kubicznych) lub soli kamiennej (NaCl) (**rys. 10**). Przejście fazowe ze struktury wurcytu do fazy soli kamiennej indukowane jest wysokim ciśnieniem i występuje przy wartości około 10 GPa przy równoczesnym spadku objętości materiału o 17%^{115, 116}.



Rys. 10. Schematyczna prezentacja możliwych struktur krystalicznych ZnO: **(A)** – regularna struktura soli kamiennej, **(B)** - regularna blendy cynkowej, **(C)** - heksagonalna wurcytu. Szare i czarne kule oznaczają odpowiednio atomy cynku i tlenu¹¹⁷.

¹¹⁴ A. Ali, Abdul-Rehman Phull et al., *Elemental zinc to zinc nanoparticles...op.cit.*

¹¹⁵ Ü. Özgür, Ya. I. Aliviv, C. Liu et al., *A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices*. Journal of Applied Physics (2005), 98, 4, 11.

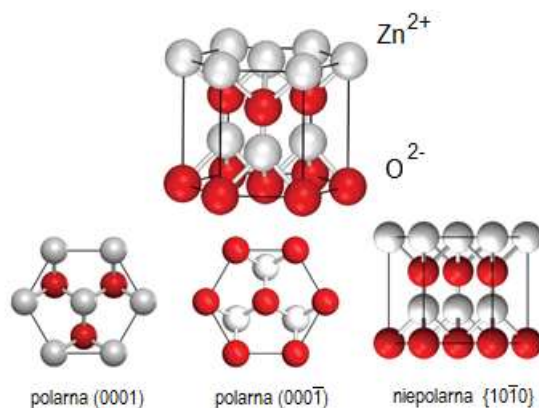
¹¹⁶ C.H. Bates, W.B. White, R. Roy, *New high-pressure polymorph of zinc oxide*. Science (1962), 137, 3534, 993-993.

¹¹⁷ Schemat według pracy: Zinc Oxide: Fundamentals, H. Morkoç, Ü. Özgür, *Materials and Device Technology. General Properties of ZnO*. (2009) WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2.

W heksagonalnej komórce elementarnej idealnej struktury wurcytu parametry sieci pozostają w stosunku $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$. Struktura wurcytu opisywana jest, w zależności od konwencji zapisu - przez grupę przestrzenną C_{6v}^4 w notacji Schoenfliesa (najczęściej używaną w spektroskopii) lub $P6_3mc$ w notacji Hermanna-Mauguina i złożona jest z dwóch wzajemnie przenikających się, podsieci typu gęstego upakowania HCP (*ang. Hexagonal Close-Packed*) przesuniętych względem siebie wzdłuż osi c o parametr u zdefiniowany jako długość wiązania kation-anion ($Zn^{2+}-O^{2-}$)¹¹⁸. W heksagonalnej strukturze wurcytu każdy atom cynku otoczony jest czterema atomami tlenu, które umieszczone są w narożach tetraedru. ZnO o heksagonalnej strukturze wurcytu jest polarnym kryształem, w którym można wyróżnić dodatnio naładowane płaszczyzny polarne bogate w cynk (0001), ujemnie naładowane płaszczyzny z dominacją atomów tlenu ($000\bar{1}$) oraz niepolarne płaszczyzny ($10\bar{1}0$). Płaszczyzny złożone odpowiednio z jonów Zn^{2+} i O^{2-} są naprzemiennie ułożone w kierunku [0001], czyli wzdłuż osi c kryształu (**rys. 11**). Podobnie tak jak inne kryształy, ZnO może wykazywać różne pokroje, które są uwarunkowane przez względne szybkości wzrostu ścian. Niepolarne ściany wykazują niższą energię powierzchniową w porównaniu do powierzchni polarnych. Różne ściany krystalograficzne mogą wykazywać różną szybkość wzrostu, co wynika z tendencji kryształu do minimalizacji całkowitej energii powierzchniowej¹¹⁹. Ze względu na różnice energii powierzchniowych, szybkość wzrostu ścian (0001) będzie wyższa niż płaszczyzn ($10\bar{1}0$).

¹¹⁸ Ü. Özgür et.al, *A Comprehensive Review...*, op.cit.

¹¹⁹ M.R. Alenezi, A.S. Alshammari, Jayawardena KDGI et al. *Role of the exposed polar facets in the performance of thermally and UV Activated ZnO nanostructured gas sensors*. Journal of Physical Chemistry C (2013), 117, 17850–17858.



Rys. 11: Struktura wurcytu oraz widok na polarne ściany bogate odpowiednio w cynk (0001) i tlen (000 $\bar{1}$) oraz płaszczyznę niepolarną {10 $\bar{1}$ 0} ¹²⁰.

Tlenek cynku zaliczany jest do związków półprzewodnikowych grupy II^b-VI. Wykazuje prostą przerwę energetyczną wynoszącą 3,365 eV w temperaturze 300 K (3,441 w O K), co wiąże się z faktem, że tak jak w innych półprzewodnikach o prostej przerwie energetycznej prawdopodobieństwo relaksacji promienistej typu pasmo-pasmo jest bardzo duże, a czas życia po takim wzbudzeniu jest krótki (10⁻⁸–10⁻⁹) s. W porównaniu do innych materiałów półprzewodnikowych jak przykładowo ZnS (grupa II^b-VI) czy GaN (grupa III-V) ZnO posiada wysoką energię wiązania ekscytonu wynoszącą 59,5 meV ¹²¹, co prowadzi do wydajnej emisji ekscytonowej w zakresie niebieskim i bliskim UV.

Pasmo przewodnictwa ZnO złożone jest ze stanów 4s kationów Zn²⁺. Pasmo walencyjne tworzą natomiast przede wszystkim orbitale 2p anionów O²⁻ (zakres energetyczny od -5 do 0 eV) oraz orbitale 3d kationów cynku Zn²⁺ (około -9 eV). Oddziaływanie spin-orbita oraz wpływ pola krystalicznego jest główną przyczyną rozszczepienia się pasma walencyjnego na trzy podpasma: A (Γ₇) (pasmo dziur ciężkich), B (Γ₉) (pasmo dziur lekkich), C (Γ₇) (pasmo dziur rozszczepionych spin-orbitalnie). Kolejność ich ułożenia do tej pory nie została ściśle doprecyzowana.

Widmo luminescencji ZnO składa się z dwóch pasm. Pierwsze, pojawiające się w zakresie (3,3-3,45) eV, co odpowiada (359-376) nm pojawia się w pobliżu krawędzi absorpcji kryształu, w związku z czym nazywane jest powszechnie luminescencją krawędziową ZnO. Drugie pasmo, znacznie szersze i lokalizowane w zakresie (2,0-2,8) eV, co odpowiada zakresowi długości fal (620-443) nm powiązane jest przede

¹²⁰ rys. zaczerpnięty z: E. Mohammadi et al., *Hierarchical and Complex ZnO Nanostructures...*, op. cit.

¹²¹ C. Klingshirm, J. Fallert, H. Zhou et al., *65 years of ZnO research—old and very recent results*. *Physica Status Solidi* (2010) B247, 6, 1424–1447.

wszystkim z istnieniem defektów w strukturze krystalicznej ZnO, zatem często określane jest mianem pasma defektowego. Tę nomenklaturę przyjęto na potrzeby tej pracy.

Maksimum **pasma luminescencji przykrawędziowej ZnO** (określanego również jako *NBE* – ang. *near-band-edge*) umiejscowione jest około 3,35eV (~370nm). Niemniej jednak, położenie pasma luminescencji krawędziowej może ulegać zmianie (w granicach ~0,3eV) w zależności od formy badanej próbki ZnO (proszki, warstwy itp.), rodzaju występujących zanieczyszczeń czy koncentracji nośników swobodnych. Wkład do luminescencji w tym zakresie widma dają: ekscytony swobodne (FXs), ekscytony związane z akceptorami i donorami oraz ich dwu-elektronowe satelity (TES) oraz przejścia par donor-akceptor. W związku z faktem, że pasmo walencyjne rozczepione jest na trzy podpasma: A, B, i C obserwowane są trzy rodzaje ekscytonów swobodnych: FX_A , FX_B , FX_C o zbliżonych wartościach energii wiązania ekscytonu (wynoszących odpowiednio: $E_{exA}=60$ meV, $E_{exB}=53$ meV, $E_{exC}=49$ meV¹²²). Dodatkowo bywają obserwowane również repliki fononowe. Czas zaniku luminescencji krawędziowej wynosi około ~0,7 ns.

Energia fotonów pochodząca z rekombinacji swobodnych elektronów z akceptorami (A, e) lub dziur z donorami (D, h) jest niższa niż energia swobodnych ekscytonów. W związku z powyższym, można zaobserwować przesunięcie ku czerwieni pasma luminescencji krawędziowej.

Pomimo znacznej liczby publikacji na temat luminescencji defektowej ZnO (używane oznaczenie *DLE* – ang. *deep level emission*) z zielonego zakresu widma (~2,5 eV, co odpowiada ~496 nm), do tej pory nie udało się jednoznacznie ustalić jej pochodzenia. Obecnie przyjmuje się, że za luminescencję ZnO w tym zakresie mogą odpowiadać:

- luki cynkowe V_{Zn} (ang. *zinc vacancies*)¹²³ będące typowymi defektami uczestniczącymi w przejściach: (DAP) pomiędzy płytkimi donorami a głębokimi akceptorami, których pełnią rolę oraz w rekombinacji $e-A^0$ (elektronów z pasma przewodnictwa do centrów V_{Zn}). Poziom podstawowy V_{Zn} leży 0,8 eV powyżej wierzchołka pasma walencyjnego¹²⁴. Luki cynkowe mogą istnieć zarówno w postaci

¹²² K. W. Böer, U.W. Pohl, *Semiconductor Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 2018.

¹²³ B. Guo, Z. R. Qiu, K. S. Wong, *Intensity dependence and transient dynamics of donor-acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon*, Applied Physics Letters (2003), 82, 2290.

¹²⁴ P. Rodnyi et al., *Optical and luminescence Properties...*op.cit.

defektów izolowanych jak kompleksów defektowych. Pojawiają się także doniesienia, że mogą odpowiadać za luminescencję z niebieskiego zakresu widma¹²⁵;

- luki tlenowe V_O (ang. *oxygen vacancies*)^{126, 127}, które mogą być jednokrotnie lub dwukrotnie zjonizowane;
- międzywęzłowe jony cynku Zn_i (ang. *zinc interstitial* – Zn_i) będące płytkim donorem, mające swój udział w przejściach D_0 -h lub DAP;
- tlen antypołożeniowy (ang. *oxygen antisite* – O_{Zn}) pełniący rolę akceptora, uczestniczący w przejściu $e-A^0$;
- zanieczyszczenia jonami Cu^{2+} ¹²⁸;
- defekty powierzchniowe.

Dodatkowo, w ZnO obserwujemy również luminescencję w zakresie żółtym ($\sim 2,2\text{eV}$, $\sim 564\text{ nm}$) oraz czerwonym ($\sim 1,8\text{eV}$, $\sim 689\text{nm}$). Pierwsza z nich pojawia się często w przypadku ZnO otrzymywanego w roztworze wodnym, w warunkach, gdzie występuje nadmiar tlenu. Spotyka się ją często w materiałach syntetyzowanych metodą hydrotermalną. Pochodzenie jej łącznie jest z obecnością tlenu międzywęzłowego O_i pełniącego rolę głębokiego akceptora i dotyczy rekombinacji zdelokalizowanego elektronu znajdującego się blisko pasma przewodnictwa z głęboko uwięzioną dziurą w centrach O_i . Żółta luminescencja jest także łączona z występowaniem wodorotlenku cynku $Zn(OH)_2$ ¹²⁹. Za świecenie nanocząstek w czerwonym zakresie spektralnym mogą odpowiadać zarówno cynk międzywęzłowy Zn_i ¹³⁰ i nadmiar tlenu¹³¹.

Warto podkreślić, że w luminescencję defektową ZnO zazwyczaj jest zaangażowane wiele centrów defektowych jednocześnie, co wynika z niestabilności defektów punktowych i różnorodności ich form¹³². Różne są również dane dotyczące poziomów energetycznych, jakie zajmują w przerwie poszczególne defekty punktowe. Ma to

¹²⁵ S. Yuming, et al., *A FP-LMTO study on the native shallow donor in ZnO*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (2001), 114-116.

¹²⁶ F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, et al., *Aging effect and origin of deep-level emission in ZnO thin film deposited by pulsed laser deposition*, Applied Physics Letter (2005), 86, 221910.

¹²⁷ F. H. Leiter, H. R. Alves, N. G. Romanov, et al., *Oxygen vacancies in ZnO*, Physica B 201 Condensed Matter (2003), 340-342.

¹²⁸ Ya. I. Alivov, M. V. Chukichev, V. A. Nikitenko, *Green luminescence band of zinc oxide films copper-doped by thermal diffusion*. Semiconductors (2004), 38, 1, 31-35.

¹²⁹ M. Wang, L. Jiang, E. J. Kim, S. H. Hahn, *Electronic structure and optical properties of $Zn(OH)_2$: LDA + U calculations and intense yellow luminescence*, RSC Advances (2015), 106, 87496-87503.

¹³⁰ M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki et al., *Photoluminescent and Structural Properties of Precipitated ZnO Fine Particles*, Japanese Journal of Applied Physics (2003), 42, 481-485.

¹³¹ A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam et al. *Defect emission in ZnO*. Nanotechnology (2007), 18, 095702.

¹³² P. Rodnyi, A. Khodyuk, *Optical and luminescence Properties...op. cit.*

związek z faktem, że międzywęzłowe jony cynku Zn_i i jony tlenu mogą być zarówno w oktaedrycznym ($Zn_i(oct)$, $O_i(oct)$) i tetraedrycznym ($Zn_i(tetr)$, $O_i(tetr)$) otoczeniu. Tlen międzywęzłowy jest zawsze bardziej stabilny w oktaedrycznym otoczeniu. W kryształach otrzymywanych w atmosferze bogatej w tlen, jaką jest między innymi metoda hydrotermalna, zazwyczaj dominują luki cynkowe V_{Zn} . Luki tlenowe zazwyczaj przeważają w kryształach bogatych w cynk, co wynika z faktu, że ich energia tworzenia jest mniejsza niż cynku międzywęzłowego Zn_i , który pełni funkcję płytkiego donora. Rozbieżności w interpretacji pochodzenia zielonej luminescencji są również spowodowane zbliżonymi pozycjami maksimów odpowiadających za luminescencję związaną z lukami cynkowymi ($\sim 2,35$ eV) i tlenowymi ($\sim 2,5$ eV) oraz dużą szerokością połówkową ($\Delta E_{1/2} > 300$ meV) tych pasm.

Ze względu na istnienie defektów rodzimych typu donorowego (luki tlenowe V_o , cynk międzywęzłowy Zn_i) intencjonalnie niedomieszkowany tlenek cynku jest półprzewodnikiem typu n. Płytkim donorem w sieci ZnO może być także wodór. Domieszkowanie anionami lub kationami może zarówno pasywować wewnętrzne defekty jak i być przyczyną wprowadzania nowych stanów defektowych. Te z kolei mogą uczestniczyć w przewodnictwie n- lub p-typu bądź też tworzyć głębokie poziomy energetyczne.

Niektóre właściwości ZnO jak subnanosekundowe czasy zaniku luminescencji krawędziowej, odporność na promieniowanie, wysoka stabilność mechaniczna i chemiczna materiałów objętościowych sprawiają, że może być rozpatrywany jako materiał scyntylacyjny. Właściwości scyntylacyjne mogą być wzmacniane poprzez domieszkowanie ZnO jonami o charakterze donora bądź też poprzez dodatkowe wygrzewanie proszków.

4.3 NANOCZĄSTKI ZNO – DOTYCHCZASOWE BADANIA

Aby wykorzystać niezwykły potencjał nanocząstek ZnO w bioaplikacjach, trzeba między innymi dogłębnie zbadać i wyjaśnić wzorce biodystrybucji i eliminacji nanocząstek w żywym organizmie. Do tego celu niezbędny jest interdyscyplinarny, zapewniający komplementarność badań zespół naukowców. Prace badawcze prowadzone były przez dwa ośrodki badawcze: *IFPAN* i *SGGW*. Skupiały się one wokół syntezy i charakteryzacji nanocząstek ZnO oraz oceny ich biokompatybilności, biodystrybucji, poszukiwań możliwych dróg eliminacji z żywego organizmu^{133, 134, 135}. Ich wyniki okazały się bardzo obiecujące. Podawane doustnie nanocząstki tlenku cynku były w stanie przedostać się do organizmu przez nienaruszoną barierę jelitową błony śluzowej jelita (tak zwaną drogą persorpcji). Zweryfikowano nie tylko wchłanianie nanocząstek ZnO w przewodzie pokarmowym, ale także ich dystrybucję w organizmie po podaniu ich w formach zawiesiny wodnej (10 mg/ml; 0,3 ml/mysz) dorosłym myszom. Przebadano zarówno niedomieszkowane nanocząstki jak i z zawartością jonów europu. Zostało udowodnione eksperymentalnie, że nanocząstki oparte na ZnO są łatwo przyswajalne i w nienaruszonej formie szybko rozprzestrzeniają się w całym systemie biologicznym. Nie ulegały też biodegradacji w kwaśnym środowisku żołądka, co było sugerowane we wcześniejszych pracach¹³⁶. Już po trzech godzinach od podania doustnego nanocząstki ZnO były obserwowane w większości narządów i tkanek żywego organizmu¹³⁷. Podłużne nanocząstki o rozmiarach zawierających się w przedziale (200-400) nm i średnicy poniżej 200 nm były w stanie przekroczyć barierę krew-mózg, nie obserwowano ich natomiast w płucach. Badając biodystrybucję, należy podkreślić, że ważny jest rozmiar, kształt wprowadzanych nanomateriałów jak i chemia ich powierzchni. W przypadku nanomateriałów wprowadzanych do organizmu nierzadko problematyczna jest ich usuwanie z układu biologicznego. Cechą szczególną nanocząstek ZnO jest ich odmienne ścieżka eliminacji z żywego organizmu oparta na ich niestabilności w systemie biologicznym. Nanocząsteczki ZnO mają tę przewagę nad innymi nanomateriałami, że

¹³³ P. Kielbik, J. Kaszewski, M. Godlewski et al., *Cytometric analysis of Zn-based nanoparticles for biomedical applications*, Microscopy Book Series. Microscopy and Imaging Science (2017).

¹³⁴ P. Kielbik, J. Kaszewski, J. Rosowska et al. *Biodegradation of the ZnO:Eu nanoparticles in the tissues of adult mouse after alimentary application*. *Nanomedicine* (2017), 13, 3, 843-52.

¹³⁵ E. Wolska, J. Kaszewski, P. Kielbik, et al., *Rare earth activated ZnO nanoparticles as biomarkers*. *Optical Materials* (2014), 36, 1655-9.

¹³⁶ W.S. Cho, B.C. Kang, J.K. Lee et al., *Comparative absorption, distribution, and excretion of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles after repeated oral administration*, *Particle and Fibre Toxicology* (2013), 10, 1-9.

¹³⁷ P. Kielbik, J. Kaszewski, J. Rosowska et al., *Biodegradation of the ZnO:Eu...*, op. cit.

dobrze rozpuszczają się w płynach fizjologicznych. Badania wstępne dotyczące nanocząstek ZnO wytwarzanych metodą hydrotermalną mikrofalową wykazały, że charakteryzują się one skuteczną i szybką eliminacją z organizmu. Zawartość Zn jest procesem kontrolowanym i zaledwie pięć dni po nawet wielokrotnym dawkowaniu nanocząstek ZnO stężenie cynku powracało do poziomów kontrolnych¹³⁸.

W celu uzupełnienia dotychczasowych badań, zaistniała konieczność wytworzenia nanocząstek o różnych rozmiarach i kształcie. Wszelkie modyfikacje morfologii pociągają zaś za sobą zmiany właściwości optycznych i decydują o ich przydatności aplikacyjnej.

Obecnie prowadzone wspólnie badania skupiają się wokół kilku podstawowych obszarów zastosowań biomedycznych:

- nanocząstki ZnO jako znaczniki (markery) - tutaj sprawdzonym rozwiązaniem jest wprowadzanie jonów ziem rzadkich, szczególnie warte uwagi są jony europu oraz współdomieszkowanie pierwiastkami wykazującymi konwersję w górę;
- nanocząstki ZnO do terapii fotodynamicznej – ZnO domieszkowane jonami europu oraz z dodatkowo przyłączaną porfiryną;
- nanocząstki syntetyzowane w celach suplementacji, przede wszystkim egzogenne żelaza oraz innych mikroelementów niezbędnych dla prawidłowego funkcjonowania organizmu.

¹³⁸ P. Kielbik, B. Dominiak, J. Kaszewski, J. Rosowska et al., *Biodegradable, fluorescent oxide nanocrystals for application in biology and medicine*, Proc. SPIE 10685, Biophotonics: Photonic Solutions for Better Health Care VI, 106852O (17 May 2018), 1-8.

4.4 BADANIA WSTĘPNE - WPLYW WYBRANYCH PARAMETRÓW SYNTEZY NA WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE I LUMINESCENCJĘ ZnO

Jak zostało wcześniej wspomniane, opisywane w literaturze procedury otrzymywania tlenku cynku metodą hydrotermalną mikrofalową są bardzo niejednolite i wiążą się z odmiennymi sytuacjami eksperymentalnymi wyznaczonymi przez różniące się między sobą parametry procesu hydrotermalnego wspomaganego mikrofalami¹³⁹. Sytuacja ta uniemożliwia jednoznaczną interpretację wpływu każdego z nich z osobna na właściwości materiałów. Różnorodne możliwości modyfikacji warunków syntezy oraz niezwykle czułość badanego materiału, jakim jest tlenek cynku na wszelkie ich zmiany skłoniły do przeprowadzenia dokładniejszych badań. Miały one na celu uzyskanie nanocząstek ZnO o różnych cechach morfologicznych, strukturalnych i optycznych, spośród których możliwe byłoby wyłonienie nanomateriałów najbardziej adekwatnych do poszczególnych zastosowań biomedycznych. Prace te są nadal w fazie kontynuacji. Weryfikacji poddaje się między innymi zależność kształtu i rozmiaru nanoobjektów na mechanizm ich dystrybucji w żywym organizmie oraz stopień ich toksyczności. Do tej pory wiele tych kwestii nie zostało ostatecznie rozstrzygniętych, pozostawiając ten problem nadal zagadnieniem otwartym. Warto także podkreślić, że występowanie dużej ilości defektów nie przekreśla możliwości wykorzystania nanocząstek w aplikacjach biomedycznych, a wręcz przeciwnie, dla części zastosowań, staje się to własnością pożądaną. Przykładowo, obecność defektów rodzimych w formie luk pozwala na łatwe „nasycenie” matrycy określonym związkem chemicznym. Silnie zdefektowane nanocząstki ZnO mogą więc być istotnym materiałem służącym do zastosowań terapeutycznych, gdzie pełniłyby funkcję swoistych wehikułów różnego rodzaju substancji chemicznych do określonych miejsc w organizmie. Duży udział defektów w nanomateriałach bazujących na tlenku cynku pociąga za sobą również wzrost ich właściwości bakteriobójczych. Generalnie, przyjmuje się, że wraz ze wzrostem nieregularności kształtu i porowatości powierzchni zwiększa się reaktywność chemiczna i biologiczna nanomateriałów. Powyższe przykłady jednoznacznie wskazują, że umiejętny dobór poszczególnych reagentów (zarówno prekursorów cynku, odczynników strącających oraz medium reakcji) jak i parametrów procesu technologicznego już we

¹³⁹ J. Wojnarowicz et al., *A Review of Microwave Synthesis...op.cit.*

wstępnym etapie metody solwo - bądź hydrotermalnej wspomaganiej mikrofalami umożliwia uzyskanie materiałów ukierunkowanych na określone cele aplikacyjne.

W poniższym rozdziale skupiono się na opisie roli składu chemicznego wyjściowej mieszaniny reakcyjnej na kształtowanie się podstawowych właściwości otrzymywanych materiałów takich jak morfologia, skład fazowy oraz właściwości optyczne. Sprawdzone wpływ wybranych czynników procesu technologicznego takich jak rodzaj prekursora cynku, czynnika strącającego oraz medium reakcji. Środkiem do realizacji tego zadania były następujące metody eksperymentalne: skaningowa mikroskopia elektronowa (*SEM*), dyfrakcja rentgenowska (*XRD*) oraz pomiary widm emisji luminescencji (*PL*) i katodoluminescencji (*CL*).

Syntezy hydrotermalne (bądź solwotermalne) wspomagane mikrofalami przeprowadzono przy użyciu różnych rodzajów prekursorów będących źródłem jonów cynku. Wybrano rozpuszczalne w wodzie (a więc ulegające dysocjacji jonowej) sole: azotan (V) cynku ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), chlorek (ZnCl_2) oraz octany cynku. Wśród tych ostatnich sprawdzano odczynniki pochodzące od różnych dostawców (firmy Chempur (CH), Roth (R) oraz Aldrich (A)), charakteryzujące się różnym uwodnieniem oraz stopniem czystości. Wzięto pod uwagę octany bezwodne ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$) jak i ich hydraty, w których woda wbudowana jest w sieć krystaliczną ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Jako medium reakcji dla większości syntez wykorzystano wodę destylowaną H_2O . Dla celów porównawczych, niektóre syntez (z udziałem azotanu cynku (V), uwodnionych octanów cynku CH) przeprowadzono w alkoholu etylowym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (stężenie 96%, PoCh) oraz w 30-procentowym roztworze nadtlenu wodoru H_2O_2 (POCh). W przypadku każdego prekursora cynku użyto trzech różnych regulatorów pH. Wybrano wodorotlenki nieorganiczne charakteryzujące się dobrą rozpuszczalnością w wodzie takie jak: woda amoniakalna o stężeniu, 25% (czyli zasada amonowa powstająca poprzez rozpuszczenie amoniaku (NH_3) w wodzie), oraz 1M roztwory wodne wodorotlenku sodu (NaOH) oraz potasu (KOH). Podstawowe informacje na temat użytych reagentów zawarte są w tabeli 3.

Tabela 3: Reagenty użyte do syntezy nanocząstek ZnO podczas badań wstępnych. Skróty: MW-masa molowa, *p.a.* (*ang. pure for analysis*) - czysty do analizy, *zaw.*-zawartość, *l.p.*-liczba porządkowa.

L.p.	Prekursor cynku	Wzór sumaryczny prekursora cynku	Dostawca prekursora	Czystość prekursora	Masa odczynnika na 5g produktu (g)
1.	Octan cynku (CH) (MW=219,49g/mol)	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Chempur	Zaw. 99,5% p.a.	13,486
2.	Octan cynku (R) (MW=183,48g/mol)	Zn(CH ₃ COO) ₂ bezwodny	Roth	Zaw. 95%	11,273
3.	Octan cynku (A) (MW=183,48g/mol)	Zn(CH ₃ COO) ₂ bezwodny	Sigma- Aldrich	99,99%	11,273
4.	Azotan cynku (MW=297,46 g/ mol)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O bezwodny	Chempur	Zaw. 99% p.a.	11,006
5.	Chlorek cynku (MW=136,3 g/mol)	ZnCl ₂	Sigma- Aldrich	99,99%	8,375
6.	Woda amoniakalna, roztwór 25%	NH ₄ OH	Roth	pure	doprowadzająca do pożądanego pH roztworu, zależna od rodzaju prekursora cynku.
7.	Wodorotlenek potasu, roztwór 1M	KOH	Sigma- Aldrich	≥85%	
8.	Wodorotlenek sodu, roztwór 1M	NaOH	Sigma- Aldrich	≥98%	

4.4.1 Sposób przygotowania próbek

Procedura otrzymywania nanocząstek ZnO przebiegała w przypadku każdej z próbek tak samo i obejmowała wszystkie etapy opisane w rozdziale 2.1.2. Roztwory alkalizowano do uzyskania pH=10. Zgodnie z wcześniej ukazanym **rys. 5** dla takiej wartości pH dominującą frakcją jest Zn(OH)₂, która wedle doniesień literaturowych jest odpowiedzialna za tworzenie się nanoproszków¹⁴⁰. Zachowano 20-minutowy czas syntezy liczony od momentu osiągnięcia ciśnienia 60 bar (6 MPa) w komorze reaktora. Ustawiane w programie parametry procesu takie jak: maksymalne i minimalne wartości temperatury oraz ciśnienia były takie same dla każdej próbki. Wartości wprowadzanych parametrów do programu reaktora hydrotermalnego ukazano w **tabeli 4**.

¹⁴⁰ J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian *Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor*. Sensors and Actuators B, (2000), 66, 277–279.

Tabela 4: Wartości wprowadzonych parametrów: ciśnienia minimalnego p_{min} [bar] i maksymalnego p_{max} [bar], temperatury minimalnej T_{min} [°C] i maksymalnej T_{max} [°C] dla przeprowadzanych syntez hydrotermalnych mikrofalowych nanocząstek ZnO.

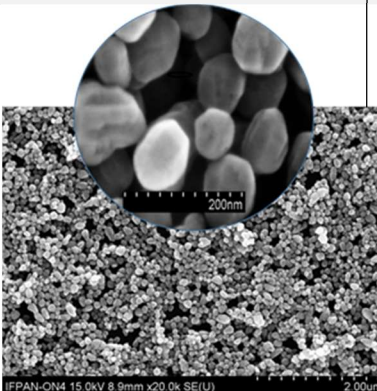
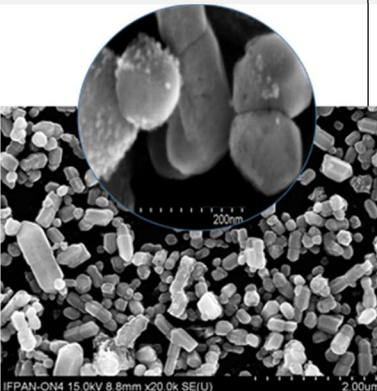
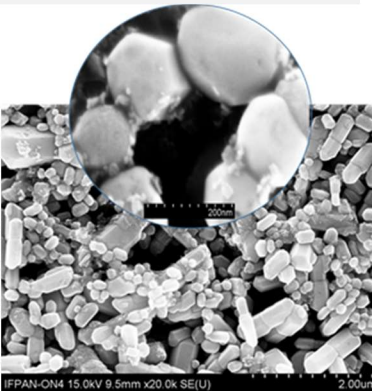
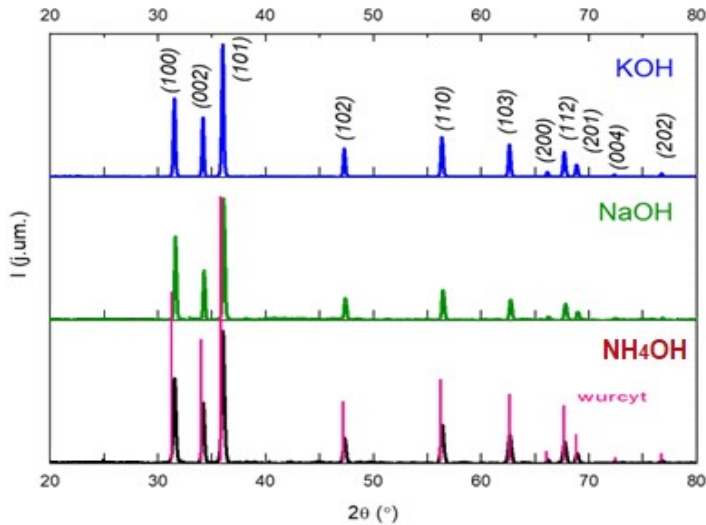
Ciśnienie min.	Ciśnienie max.	Temperatura min	Temperatura max
p_{min} [bar]	p_{max} [bar]	T_{min} [°C]	T_{max} [°C]
59	61	25	300

4.4.2 Charakterystyka nanocząstek ZnO powstałych przy użyciu różnych prekursorów cynku, odczynników strącających oraz w różnych mediach reakcji

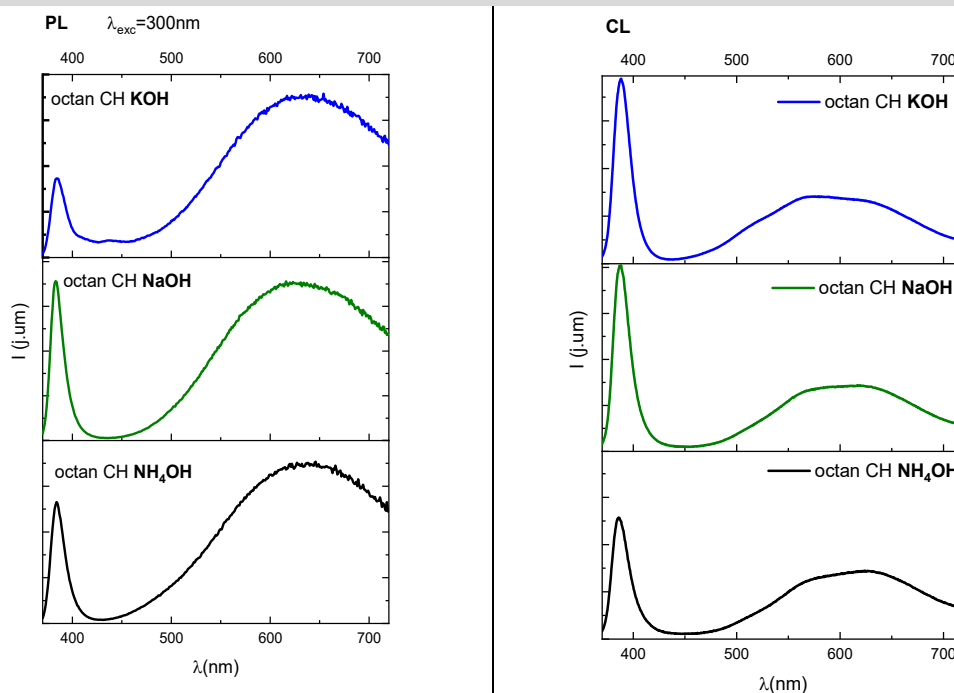
Poniżej przedstawione wyniki badań nanocząstek ZnO mają charakter poglądowy i w sposób ogólny ukazują, jakie możliwości sterowania kształtem rozmiarem oraz właściwościami optycznymi kryje w sobie omawiany proces technologiczny. Nie ukazują one całego potencjału metody hydrotermalnej, gdyż niemal każda wprowadzona zmiana w procesie syntezy (jak chociażby temperatura, czas i ciśnienie, w którym zachodzi proces, moc mikrofal, pH roztworu) może prowadzić do diametralnie różnych rezultatów mających swoje odzwierciedlenie w odmiennej morfologii – i co za tym idzie, różnych właściwości fizykochemicznych. W poniższych tabelach (**tabele 5 - 18**) przedstawiono zbiorcze wyniki badań skaningowej mikroskopii elektronowej (*SEM*), dyfraktometrii rentgenowskiej (*XRD*) oraz pomiarów luminescencji (*PL*) i katodoluminescencji (*CL*). Podano średnie rozmiary obserwowanych nanoobjektów oraz ich odchylenia standardowe wartości średniej (wyznaczone zgodnie z zależnością 1), które uzyskano z obrazów mikroskopii elektronowej za pomocą programu *ToupView*. W przypadku nanocząstek podłużnych zmierzono zarówno ich rozmiar poprzeczny jak i najdłuższe krawędzie obserwowanych obiektów. Średnie rozmiary krystalitów (*MCS*) oszacowano metodą Scherrera wykorzystując zależność wielkości kryształu od szerokości piku dyfrakcyjnego (zależność 4). Obliczeń dokonano dla refleksu (*002*). Zarówno pomiary widm emisji luminescencji (*PL*) otrzymane dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=300\text{nm}$ jak i katodoluminescencji (*CL*) przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Posłużyły one wstępnej weryfikacji własności optycznych otrzymanych nanocząstek. W takich warunkach eksperymentalnych należy spodziewać się, że luminescencja krawędziowa (oznaczana również symbolem *NBE*) będzie zdominowana przez emisję ekscytonów swobodnych z powodu deaktywacji termicznej ekscytonów

związanych. Drugie, obserwowane w zakresie widzialnym pasmo (*DLE*) odnosi się do luminescencji defektowej ZnO. W niektórych przypadkach jest ono złożeniem wielu pasm emisyjnych. Ich dekonwolucja na podstawie przeprowadzonych tu pomiarów jest procesem dosyć umownym, w związku z czym jej nie dokonywano. Istnieje szereg, często sprzecznych z sobą modeli przedstawiających, które z defektów odpowiadają za emisję w poszczególnych częściach widma. Ścisłe określenie ich wpływu na luminescencję badanych próbek nie było przedmiotem tej części pracy. Wstępnie przyjęto, że wyznacznikiem dobrej jakości otrzymywanych materiałów jest pojawienie się luminescencji krawędziowej (*NBE*) ZnO oraz stosunek integralnych intensywności pasma krawędziowego do defektowego I_{NBE}/I_{DLE} . Podano je dla pomiarów luminescencji (*PL*) próbek. Fotoindukowane widma świecenia mają tu dużą wartość eksperymentalną, gdyż jest to podstawowy sposób wzbudzania wykorzystywany w bioaplikacjach (między innymi w przypadku wzbudzania znaczników nieorganicznych). Badania luminescencji stanowią zatem nadrzędną metodę służącą charakterystyce własności optycznych badanych próbek. W celach porównawczych zestawiono je z pomiarami katodoluminescencji, która operuje wzbudzeniem w postaci wysokoenergetycznej wiązki elektronów. Poniższe tabele zawierają rezultaty badań dla poszczególnych serii próbek, które zostały pogrupowane zgodnie ze składem chemicznym roztworu wyjściowego. Przedstawiono tu wyniki pomiarów otrzymane dla nanocząstek uzyskanych z dwuwodnych octanów cynku CH (firmy Chempur), bezwodnych octanów cynku R (Roth) octanów cynku A (Aldrich). Charakteryzacji poddano również nanoproszki otrzymane z azotanu cynku (Chempur) oraz chlorku cynku (Aldrich).

Tabela 5: Wyniki badań SEM, XRD, PL i CL uzyskane dla nanocząstek otrzymanych z octanu cynku CH: $Zn(CH_3COO)_2$ firmy Chempur, które strącane były: wodą amoniakalną NH_4OH , wodorotlenkiem sodu $NaOH$ oraz wodorotlenkiem potasu KOH . * - odchylenie standardowe wartości średniej.

Nanocząstki ZnO otrzymane z octanów cynku CH (Chempur)		
Obrazy SEM		
NH_4OH	$NaOH$	KOH
		
Średnie rozmiary uzyskane z obrazów SEM		
Długość: $(90 \pm 2^*)$ nm	(303 ± 10) nm	(292 ± 12) nm
Średnica: (78 ± 2) nm	(206 ± 6) nm	(214 ± 5) nm
Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)		
		
Średnie rozmiary krystalitów MCS (ang. mean crystallite size) uzyskane z dyfraktogramów XRD		
59 nm	104 nm	154 nm

Wyniki pomiarów luminescencji (PL) dla $\lambda_{exc}=300nm$ i katodoluminescencji (CL)



Nanocząstki ZnO otrzymywane z dwuwodnych octanów cynku CH ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) prezentowały odmienną morfologię w zależności od wodorotlenku użytego do strącania osadu (odpowiednio NH_4OH , $NaOH$, KOH). Najbardziej jednorodne pod względem kształtu i rozmiaru są nanocząstki, w których na etapie alkalizacji użyto wody amoniakalnej. Charakteryzują się one obłym kształtem, najmniejszym średnim rozmiarem $\sim (90 \pm 2)$ nm i wąskim rozkładem wielkości (nie ukazano), co jest istotne dla aplikacji biomedycznych. Większe zróżnicowanie populacji pojawia się w przypadku nanocząstek, do syntezy których użyto wodorotlenku sodu lub potasu. Wykazują one zbliżone średnie rozmiary (zawarte w **tabeli 5**). Należy jednak zwrócić uwagę, że na uzyskanych obrazach SEM nanocząstek strączanych KOH jak i $NaOH$ zauważalne są zarówno drobniejsze obiekty jak i większe, które przybierają formę zrostów o średniej długości dochodzącej do (568 ± 30) nm dla próbek alkalizowanych $NaOH$ i (620 ± 50) nm powstałych z udziałem KOH .

Wszystkie dyfraktogramy badanych nanocząstek powstających z octanów cynku wskazywały na heksagonalną strukturę wurcytu typową dla ZnO (*PDF card no.36-1451*). Nie zauważno refleksów pochodzących od faz obcych. Widoczna jest rozbieżność pomiędzy uzyskanymi rozmiarami SEM i XRD, co może sugerować, że obiekty widziane

na obrazach SEM są złożeniem mniejszych krystalitów i stanowią rodzaj aglomeratu/agregatu.

We wszystkich próbkach na widmach luminescencji (PL) jak i katodoluminescencji (CL) widoczne są wyraźnie zarysowane pasmo luminescencji przykrawędziowej. Najwyższą wartość stosunku I_{NBE}/I_{DLE} wynoszącą ~0,1 zanotowano dla próbek strąconych NaOH (tabela 6). W przypadku tej serii próbek maksimum pasma defektowego zlokalizowane jest ~600-630 nm, co sugeruje, że luminescencja defektowa ZnO związana jest głównie z obecnością tlenu międzywęzłowego O_i , często spotykanego w nanomateriałach ZnO otrzymywanych w roztworze wodnym, w warunkach bogatych w tlen¹⁴¹. Użycie KOH jako źródła jonów wodorotlenowych prowadzi do poszerzenia pasma luminescencji defektowej w stronę większych energii (mniejszych długości fal).

Tabela 6: Stosunki integralnych intensywności pasm luminescencji krawędziowej i defektowej uzyskane z widm emisji luminescencji dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=300\text{nm}$.

Użyte reagenty		$\sim I_{NBE}$ [j.um.]	$\sim I_{DLE}$ [j.um.]	$\sim I_{NBE}/I_{DLE}$
Octan cynku CH	NH ₄ OH	4713226	57954933	0,08
	NaOH	6968997	67271769	0,10
	KOH	18467986	400985376	0,045

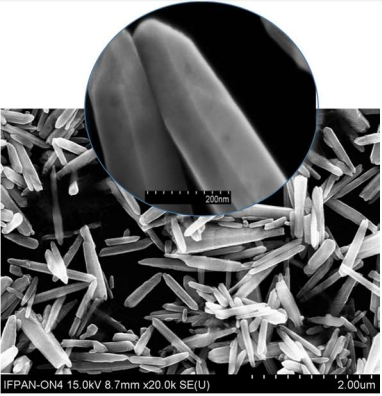
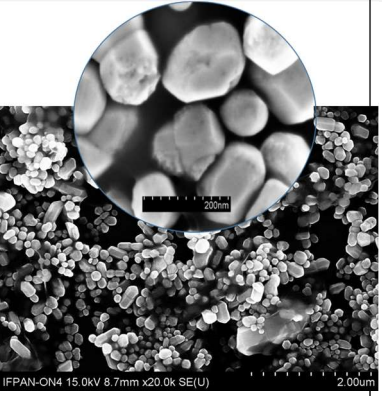
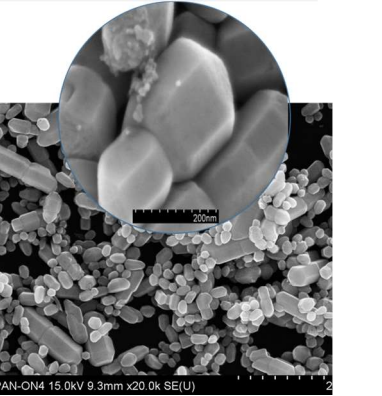
Wyniki uzyskane dla serii próbek otrzymywanych z bezwodnego octanu cynku R (Roth) (tabela 7) także potwierdzają wyraźną zależność morfologii i rozmiaru próbek od użytych do reakcji chemicznych reagentów. W odróżnieniu do poprzedniego zestawienia próbek, wykorzystanie do strącania NH₄OH pociąga za sobą powstanie nanocząstek o znacznie większym stosunku długości do średnicy. Przyczyną tego stanu rzeczy może być zarówno inna zawartość wody w bazowych reagentach będącym źródłem jonów Zn²⁺ (mamy do czynienia odpowiednio z octanami dwuwodnymi i uprzednio wykorzystanymi bezwodnymi) jak i ich różne stopnie czystości podawane przez producenta (tabela 3). Niemniej jednak, warto zauważyć, że w przypadku obu serii próbek największe różnice morfologiczne związane są z wykorzystaniem wodnego roztworu amoniaku jako reagenta strącającego. W widoczny sposób jest on odpowiedzialny za wzrost i zmiany morfologiczne powstałe w nanocząstkach. Podobnie jak uprzednio, zastosowanie KOH oraz NaOH do alkalizacji prowadzi do powstawania zróżnicowanych morfologicznie nanocząstek. Ich populacje zawierały zarówno drobniejsze nanocząstki jak

¹⁴¹ S. Mohan, M. Vellakkat, Arun Aravind, *Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions*, Nano Express (2020), 1, 030028.

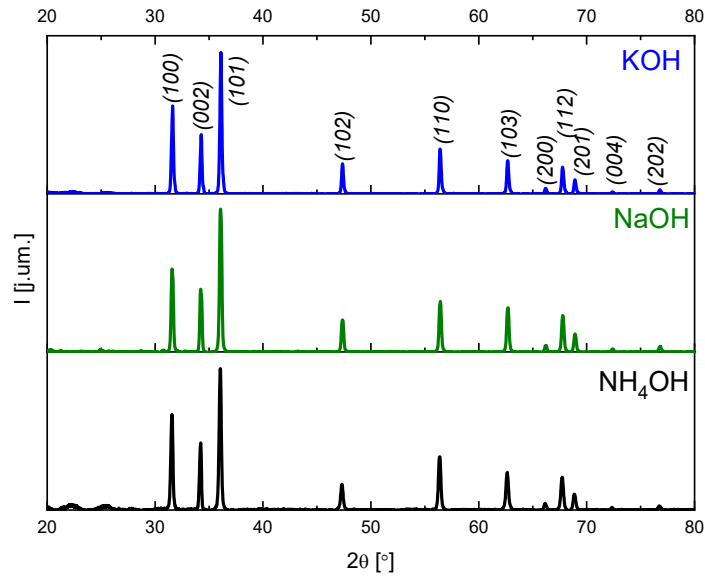
i długie, w przypadku nanocząstek strąconych KOH – nawet średnio ponad trzy i półkrotnie większe obiekty w formie zrostów bliźniaczych o średniej długości (981 ± 113) nm.

W badaniach *XRD* potwierdzono strukturę wurreytu (PDF card no. 36-1451). Niemniej jednak, w próbkach strąconych NH_4OH zauważono udział faz obcych. Duże poszerzenie związanych z nimi linii dyfrakcyjnych (zakres 2Θ : $20\text{-}30^\circ$) uniemożliwia ich jednoznaczną identyfikację.

Tabela 7: Wyniki badań SEM, XRD, PL i CL uzyskane dla nanocząstek otrzymywanych z octanu cynku $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ firmy Roth strąconych odpowiednio: wodą amoniakalną NH_4OH , wodorotlenkiem sodu NaOH, wodorotlenkiem potasu KOH.

Nanocząstki ZnO otrzymywane z octanów cynku R (Roth)		
Obrazy SEM		
NH_4OH	NaOH	KOH
		
Średnie rozmiary uzyskane z obrazów SEM		
Długość: (827 ± 18) nm	(165 ± 6) nm	(280 ± 15) nm
Średnica: (148 ± 4) nm	(126 ± 3) nm	(204 ± 7) nm

Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej XRD



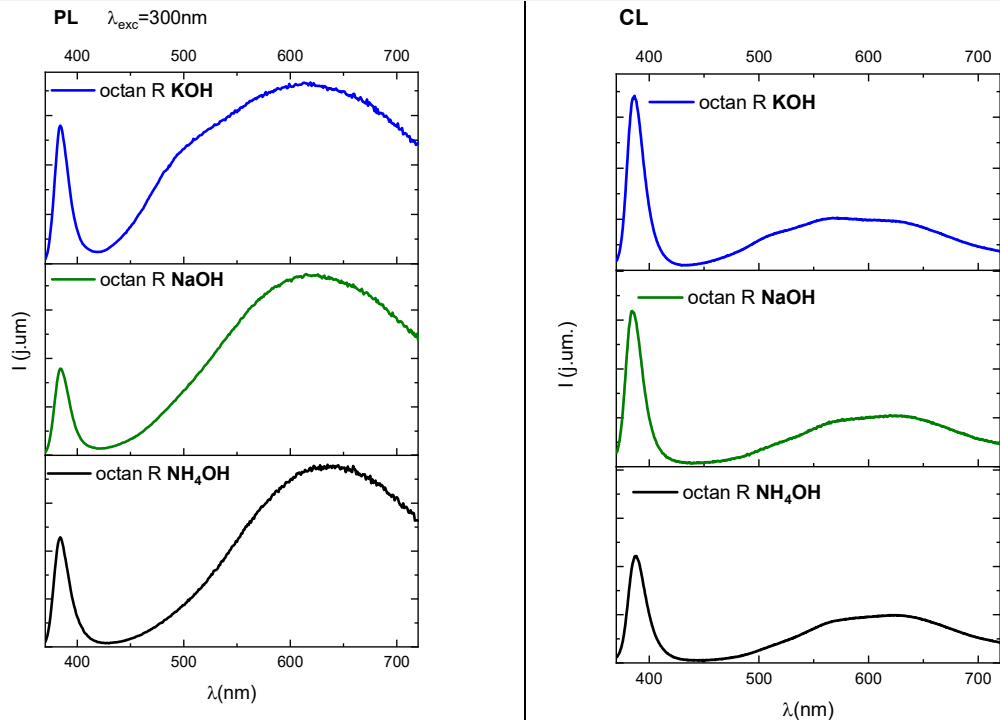
Średnie rozmiary MCS uzyskane z widm XRD

122 nm

104 nm

154 nm

Wyniki pomiarów luminescencji (PL) i katodoluminescencji (CL)



Analogicznie jak w poprzedniej serii próbek, obserwujemy dominację luminescencji w pomarańczowo-czerwonym obszarze widma, która jest zwykle wykrywana w próbkach bogatych w tlen¹⁴². Wraz ze zmianą środka stracającego obserwujemy przesuwanie się maksimum pasma luminescencji defektowej ku czerwieni zgodnie z kolejnością: KOH (max. ~ 602 nm), NaOH (max. ~ 623 nm), NH₄OH (max ~ 638 nm). Dodatkowo, widmo luminescencji nanocząstek ZnO alkalizowanych KOH wyróżnia się znaczącym wzrostem intensywności zielononiebieskiej luminescencji (~460 nm, ~2,7 eV) w porównaniu do pozostałych próbek. Najczęściej występująca w literaturze interpretacja tego pasma wiąże ją z występowaniem cynku międzywęzłowego Zn_i¹⁴³. Najwyższą wartość I_{NBE}/I_{DLE} ~0,07 zanotowano dla próbek strąconych wodą amoniakalną NH₄OH (**tabela 8**).

Tabela 8: Stosunki integralnych intensywności I_{NBE}/I_{DLE} uzyskane z widm emisji luminescencji dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=300$ nm. Wyniki otrzymane dla nanocząstek uzyskanych z octanów cynku (R) strąconych trzema różnymi reagentami: NH₄OH, NaOH, KOH.

Użyte reagenty		I_{NBE} [j.um.]	I_{DLE} [j.um.]	I_{NBE}/I_{DLE}
Octan cynku (R)	NH ₄ OH	3904964	59081527	0,07
	NaOH	7483748	155612652	0,05
	KOH	8115935	126452363	0,06

Poniższa seria eksperymentalna (**Tabela 9**) jest kolejną próbą weryfikacji wpływu czynników chemicznych na badane właściwości nanocząstek ZnO. Po raz kolejny wykorzystano w niej bezwodne octany cynku oraz trzy różne odczynniki strącające (NH₄OH, NaOH, KOH). Tym razem prekursor jonów cynku pochodził od innego dostawcy (Aldrich) i charakteryzował się większą klasą czystości (99,99%). Analogicznie jak w poprzednim zestawieniu próbek, najwyższy stosunek długości nanocząstek do ich średnicy zaobserwowano dla nanocząstek strąconych 25% roztworem wody amoniakalnej. Sugeruje to, że jony amonowe (NH₄⁺) mogą wpływać na preferowany kierunek wzrostu i w związku z tym – na ostateczną morfologię obserwowanych nanocząstek. Przyczyną tego jest ich prawdopodobna adsorpcja na poszczególnych ścianach krystalograficznych, prowadząca do zwiększenia ich energii

¹⁴²R. Crapanzano, I.Villa, S. Mostoni *et al.*, *Morphology Related Defectiveness in ZnO Luminescence: From Bulk to Nano-Size*. *Nanomaterials* (2020), 10, 1983.

¹⁴³K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, *et al.*, *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders*, *Journal of Applied Physics* (1996), 79, 7983.

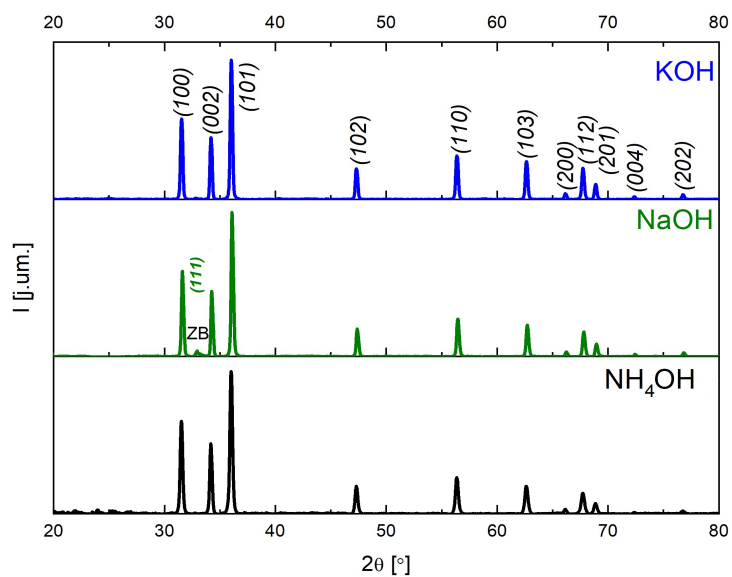
powierzchniowej. Widoczne obrazy SEM uzyskane dla próbek KOH i NaOH wykazały duży udział zrostów występujący wzdłuż dłuższej osi kryształów.

Zaskakującym rezultatem jest obecność na dyfraktogramach dotyczących nanocząstek strąconych NaOH dodatkowego refleksu (*111*) (oznaczonego jako *ZB*, tabela 9, pomiary *XRD*), który może być związany ze strukturą blendy cynkowej. Pojawia się on obok pików dyfrakcyjnych typowych dla wurcytowego ZnO. Jak zostało wspomniane wcześniej, ZnO krystalizuje się przede wszystkim w heksagonalnej strukturze wurcytu, co jest częste dla związków $A^{II} B^{VI}$, w których dominujący udział w wiązaniu elementów sieci mają wiązania jonowe. Silną tendencją do tworzenia tej struktury krystalograficznej odzwierciedla fakt braku referencyjnego dyfraktogramu rentgenowskiego blendy cynkowej w bazach danych (*Powder Diffraction File JCPDS-ICDD, 2000; Inorganic Crystal Structure Database, FIZ-Karlsruhe, 1997*).

Tabela 9: Wyniki badań SEM, XRD, PL i CL uzyskane dla nanocząstek ZnO otrzymywanych z octanu cynku $Zn(CH_3COO)_2$ firmy Aldrich strąconych odpowiednio: wodą amoniakalną NH_4OH , wodorotlenkiem sodu NaOH, wodorotlenkiem potasu KOH.

Nanocząstki ZnO otrzymywane z octanów cynku A (Aldrich)		
Obrazy SEM		
NH_4OH	NaOH	KOH
Średnie rozmiary uzyskane z obrazów SEM		
długość: (606±22) nm średnica: (231±7) nm	długość: (321±19) nm długość zrostów: (647±56) nm średnica: (190±9) nm	długość: (211±8) nm długość zrostów: (403±32) nm średnica: (126±3) nm

Pomiary XRD



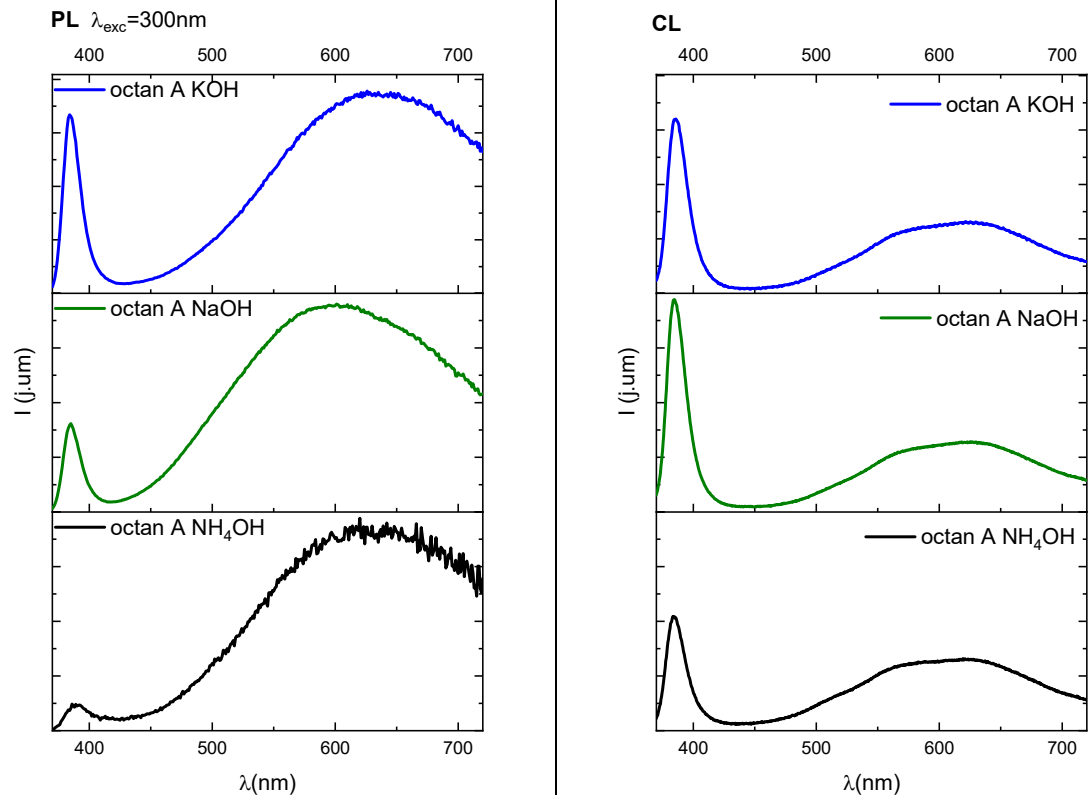
Średnie rozmiary MCS uzyskane z widm XRD

81 nm

117 nm

107 nm

Wyniki pomiarów luminescencji PL i katodoluminescencji CL



Niemniej jednak, w literaturze incydentalnie pojawiają się przykłady krystalizacji ZnO w strukturze blendy cynkowej lub będące złożeniem dwóch wspomnianych struktur krystalicznych jednocześnie^{144,145}, które najczęściej odnoszą się do cienkich warstw. Istnieją przesłanki wskazujące na możliwość tworzenia się układu regularnego w mikroobszarach ZnO o budowie heksagonalnej¹⁴⁶. Zgodnie z powyższym, nie można całkowicie wykluczyć możliwości krystalizacji ZnO w odmianie regularnej. Przykładowo, może być ona spowodowana szybkim wzrostem kryształów, typowym dla metody hydrotermalnej wspomaganą dodatkowo promieniowaniem mikrofalowym i dotyczyć pojawienia się błędów ułożenia w sieci krystalicznej, czyli „płaskich defektów” polegających na zmianie kolejności ułożenia płaszczyzn krystalograficznych w strukturze heksagonalnej¹⁴⁷. W jednej z prac, w której stwierdzono współistnienie fazy wurcytu i blendy cynkowej zaobserwowano zarówno upakowanie atomów typu *hcp* jak i *fcc* o błędnym ułożeniu¹⁴⁸.

W przypadku nanocząstek uzyskanych z octanów cynku A, stosunki intensywności I_{NBE}/I_{DLE} rosły w porządku wyznaczonym przez odczynniki strącające: $NH_4OH < NaOH < KOH$ (tabela 10). Ponownie, najwyższy udział w widmie pasma defektowego ZnO zanotowano w przypadku, gdy wodny roztwór wodny octanu cynku poddawano alkalizacji NH_4OH .

Tabela 10: Stosunki integralnych intensywności pasm luminescencji krawędziowej i defektowej I_{NBE}/I_{DLE} uzyskane z widm emisji luminescencji $\lambda_{exc}=300nm$ dla nanocząstek otrzymywanych z octanów cynku A strączanych odpowiednio NH_4OH , $NaOH$ oraz KOH .

Użyte reagenty		$\sim I_{DLE}$ [j.um]	$\sim I_{DLE}$ [j.um]	$\sim I_{NBE}/I_{DLE}$
Octan cynku A	NH_4OH	112043	6298370	0,018
	$NaOH$	6264635	149872907	0,042
	KOH	7014394	74603663	0,094

¹⁴⁴ W.L. Bragg, J.A. Darbyshire, *The structure of thin films of certain metallic oxides*, Transactions of the Faraday Society (1932), 28, 522.

¹⁴⁵ L.P. Snedeker, A., S. Risbud, O. Masala et al., *Organic phase conversion of bulk (wurtzite) ZnO to nanophase (wurtzite and zinc blende) ZnO*, Solid State Sciences (2005), 7, 12, 1500-1505.

¹⁴⁶ J. Nowak, *Elektronmikroskopowe obserwacje przemiany fazowej w kryształach ZnO, cz.2. Wpływ porządkowania się atomów w podsięciach tlenowej i cynkowej na tworzenie się metastabilnych faz w kryształach ZnO*. Seria: Hutnictwo z.5 (1974). Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej.

¹⁴⁷ Ibidem.

¹⁴⁸ L.P. Snedeker et al., *Organic phase conversion...*, op. cit.

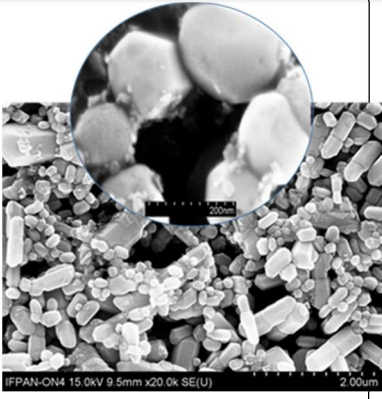
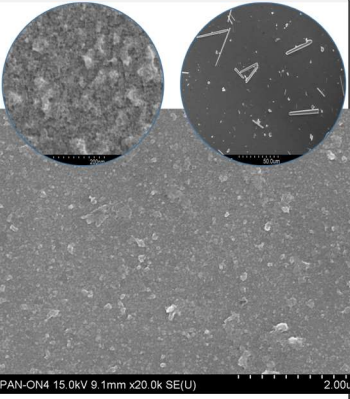
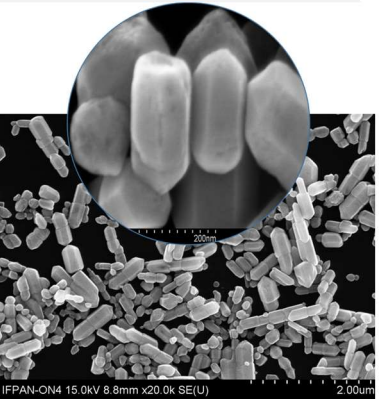
Poniższe wyniki (**tabela 11**) stanowią przykład nanocząstek otrzymywanych w różnych mediach reakcji (woda destylowana, 30% roztwór nadtlenek wodoru i alkohol etylowy). Pozostałe warunki procesu hydrotermalnego zostały zachowane. Wszystkie wykorzystane do syntezy rozpuszczalniki, w których odbyła się reakcja hydrotermalna mikrofalowa należą do polarnych. Ich stałe dielektryczne, będące miarą ich własności polarnych wynoszą odpowiednio 80,1 dla wody i 25,3 dla etanolu¹⁴⁹. Z kolei dla wodnego roztworu nadtlenku wodoru wartość stałej dielektrycznej zmienia się wraz z jego stężeniem i dla 35,3% roztworu wynosi ~83,1¹⁵⁰. Alkohol etylowy, zawierający w sobie zarówno niepolarną grupę alkilową (-C₂H₅) jak i polarną hydroksylową ostatecznie klasyfikowany jest jako związek polarny, niemniej jednak, jego stała dielektryczna ma najmniejszą wartość w badanej grupie mediów reakcji. Polarność rozpuszczalników może wpływać zarówno na zarodkowanie kryształów ZnO jak i preferowany kierunek ich wzrostu. Wraz ze wzrostem stałej dielektrycznej roztworu zmienia się (rośnie) również rozpuszczalność danej substancji polarnej lub kryształu jonowego. W przypadku rozpuszczalników o dużej stałej dielektrycznej, z którymi mamy tu do czynienia (tak jak woda, nadtlenek wodoru, etanol) faworyzowany jest wzrost w kierunku [0001], czego wyrazem jest obecność wydłużonych nanoobjektów na obrazach SEM. Jak zostało to już wcześniej wspomniane, tłumaczone jest to silną interakcją pomiędzy polarną powierzchnią (0001) i polarnym rozpuszczalnikiem, co prowadzi do zwiększenia szybkości wzrostu kryształu w kierunku prostopadłym do tej powierzchni¹⁵¹.

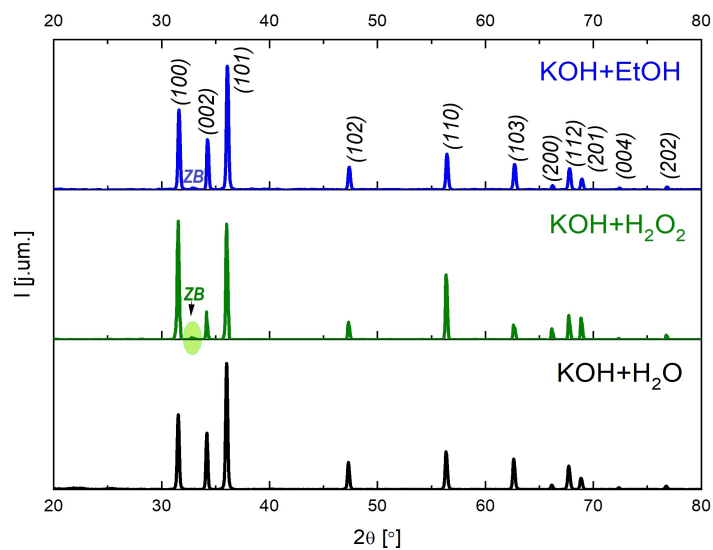
¹⁴⁹ D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, New York, 2004-2005, 15.

¹⁵⁰ P.M. Gross, R.C Taylor, *The Dielectric Constants of Water, Hydrogen Peroxide and Hydrogen Peroxide-Water Mixtures*, *Journal of American Chemical Society* (1950), 72, , 2075.

¹⁵¹ L. Xu, Y.-L. Hu, C. Pelligra, Ch. Chen et al., *ZnO with Different Morphologies Synthesized by Solvothermal Methods for Enhanced Photocatalytic Activity*. *Chemistry of Materials* (2009), 21, 13, 2875–2885.

Tabela 11: Wyniki badań SEM, XRD, PL i CL uzyskane dla nanocząstek ZnO otrzymywanych z uwodnionego octanu cynku CH $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ strączonych odpowiednio: wodą amoniakalną NH_4OH , wodorotlenkiem sodu $NaOH$ oraz wodorotlenkiem potasu KOH .

Nanocząstki ZnO otrzymywane z octanów cynku CH (Chempur) strącane KOH w różnych mediach reakcji		
Obrazy SEM		
<p>Octan CH, KOH Medium reakcji: H_2O</p> 	<p>Octan CH, KOH H_2O_2</p> 	<p>Octan CH, KOH C_2H_5OH</p> 
Średnie rozmiary uzyskane z obrazów SEM		
<p>długość: (291 ± 12) nm średnica: (216 ± 5) nm</p>	<p>kuliste: średnica: (42 ± 7) nm igłowate: długość: (31 ± 3) μm, średnica: $(2,0 \pm 0,5)$ μm</p>	<p>długość: (433 ± 19) nm; długość zrostów: (647 ± 29) nm średnica: (184 ± 5) nm</p>
Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej XRD		



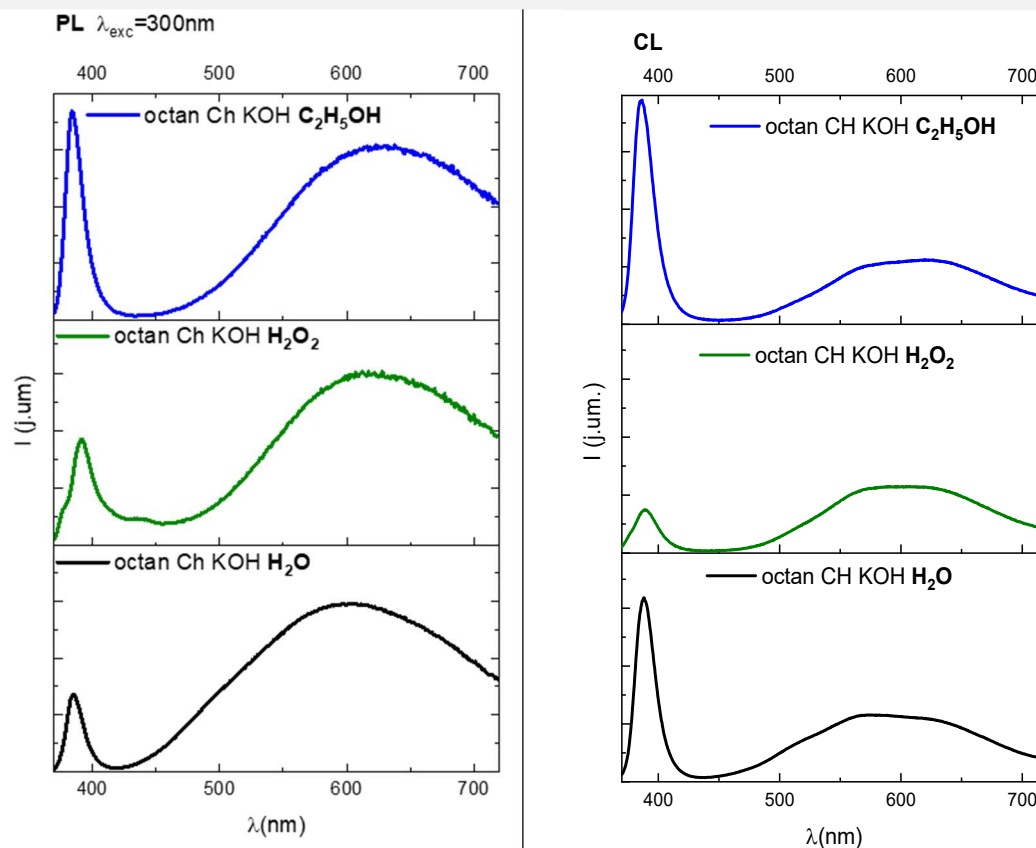
Średnie rozmiary MCS uzyskane z widm XRD

151 nm

519 nm

114 nm

Wyniki pomiarów PL i CL



Zgodnie z otrzymanymi obrazami z mikroskopii elektronowej, największym zróżnicowaniem morfologicznym charakteryzują się próbki uzyskiwane w nadtlenu wodoru, gdzie widoczne są podłużne formy, wykazujące kształt igieł o długości rzędu nawet $\sim 31 \mu\text{m}$. Współistnieją one obok drobnych kulistych nanocząstek o średnicy około 42 nm. Porównanie średnich rozmiarów SEM z MCS wskazywałyby na fakt, że obiekty na obrazach skaningowej mikroskopii elektronowej są złożeniem mniejszych form. Na dyfraktogramach rentgenowskich nanocząstek powstałych z octanów cynku w różnych mediach reakcji zmienia się intensywność poszczególnych pików. Diametralne zmiany w odniesieniu do referencyjnego dyfraktogramu ZnO o strukturze wurcytu (*PDF card no. 36-1451*) nanocząstek ZnO uzyskiwanych w 35% roztworze nadtlenu wodoru, gdzie obserwujemy dominujący udział w widmie pików (100) przy równoczesnym spadku intensywności refleksu (002). Może być to związane z faktem, że zmiana stopnia

polarności rozpuszczalnika może wpływać na preferowany kierunek wzrostu kryształu. W przypadku zmiany środowiska reakcji z wodnego na H₂O₂ bądź C₂H₅OH, na dyfraktogramach rentgenowskich obserwowany jest słabo zarysowany pik *XRD* w okolicach 2 Θ =33° mogący świadczyć o istnieniu fazy blendy cynkowej.

Na widmach luminescencji nanocząstek syntetyzowanych w nadtlenu wodoru pojawia się dodatkowe pasmo, zlokalizowane około ~440nm. Luminescencja z niebieskiego zakresu widmowego przypisywane jest najczęściej przejściom z poziomów Zn_i (pełniącego rolę płytkiego donora) do V_{Zn} stanowiącego głęboki akceptor¹⁵². Duży udział luk cynkowych w przypadku tych próbek jest bardzo prawdopodobny, gdyż mamy tu do czynienia ze środowiskiem reakcji szczególnie bogatym w tlen (H₂O₂). Niemniej jednak istnieją też przesłanki, że niebieska luminescencja może pochodzić z głębokich stanów pułapkowych na powierzchni¹⁵³. W przypadku nanocząstek uzyskiwanych w H₂O₂ zmianie ulega położenie wierzchołka pasma luminescencji przykrawędziowej ZnO (391 nm) w stosunku do pozostałych próbek w serii (384 nm). Towarzyszy temu pojawienie się dodatkowego pików związanego najprawdopodobniej z blendą cynkową na widmach *XRD*. Przesunięcie pasma luminescencji krawędziowej może sugerować zmianę szerokości przerwy energetycznej w tych nanocząstkach.

Najwyższy stosunek I_{NBE}/I_{DLE} można zaobserwować w próbkach syntetyzowanych w alkoholu etylowym (**tabela 12**). W nanocząstkach syntetyzowanych w wodzie bądź w nadtlenu wodoru zauważalny jest większy udział pasma luminescencji z maksimum umiejscowionym ~570 nm. Pochodzenie żółtej luminescencji zazwyczaj przypisywane jest O_i (tlen międzywęzłowy)¹⁵⁴, pełniącego rolę głębokiego akceptora. Pojawieniu się tego pasma również sprzyjają warunki syntezy bogate w tlen.

Tabela 12: Stosunki integralnych intensywności pasm luminescencji krawędziowej i defektowej I_{NBE}/I_{DLE} uzyskane z widm emisji luminescencji dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=300\text{nm}$.

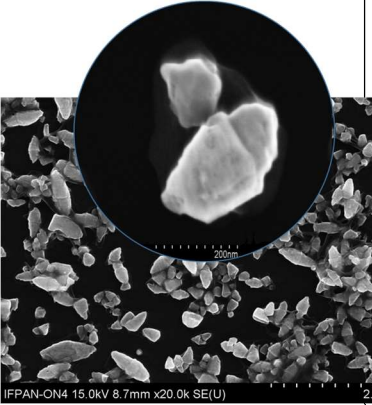
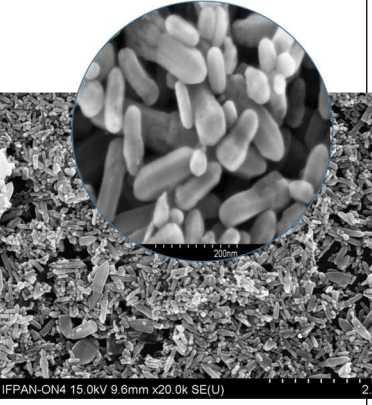
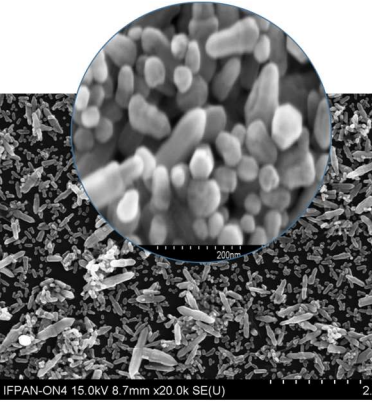
Użyte reagenty		~I _{NBE} [j.um.]	~I _{DLE} [j.um.]	~I _{NBE} /I _{DLE}
Octan CH KOH	H ₂ O	16636490	403288665	0,041
	H ₂ O ₂	710108	7674736	0,092
	C ₂ H ₅ OH	675020	5344572	0,126

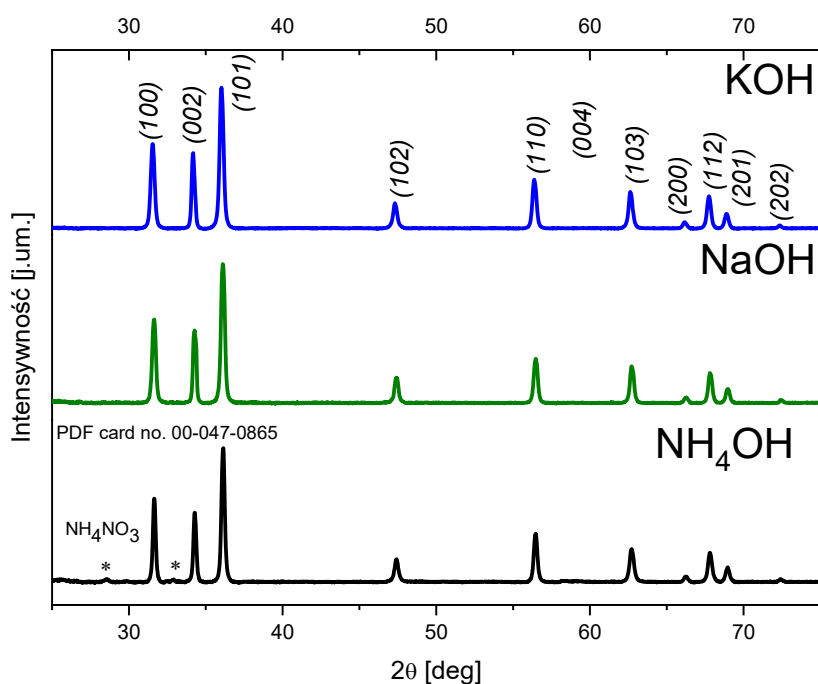
¹⁵² K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, et al., *Mechanisms behind green photoluminescence...op.cit.*

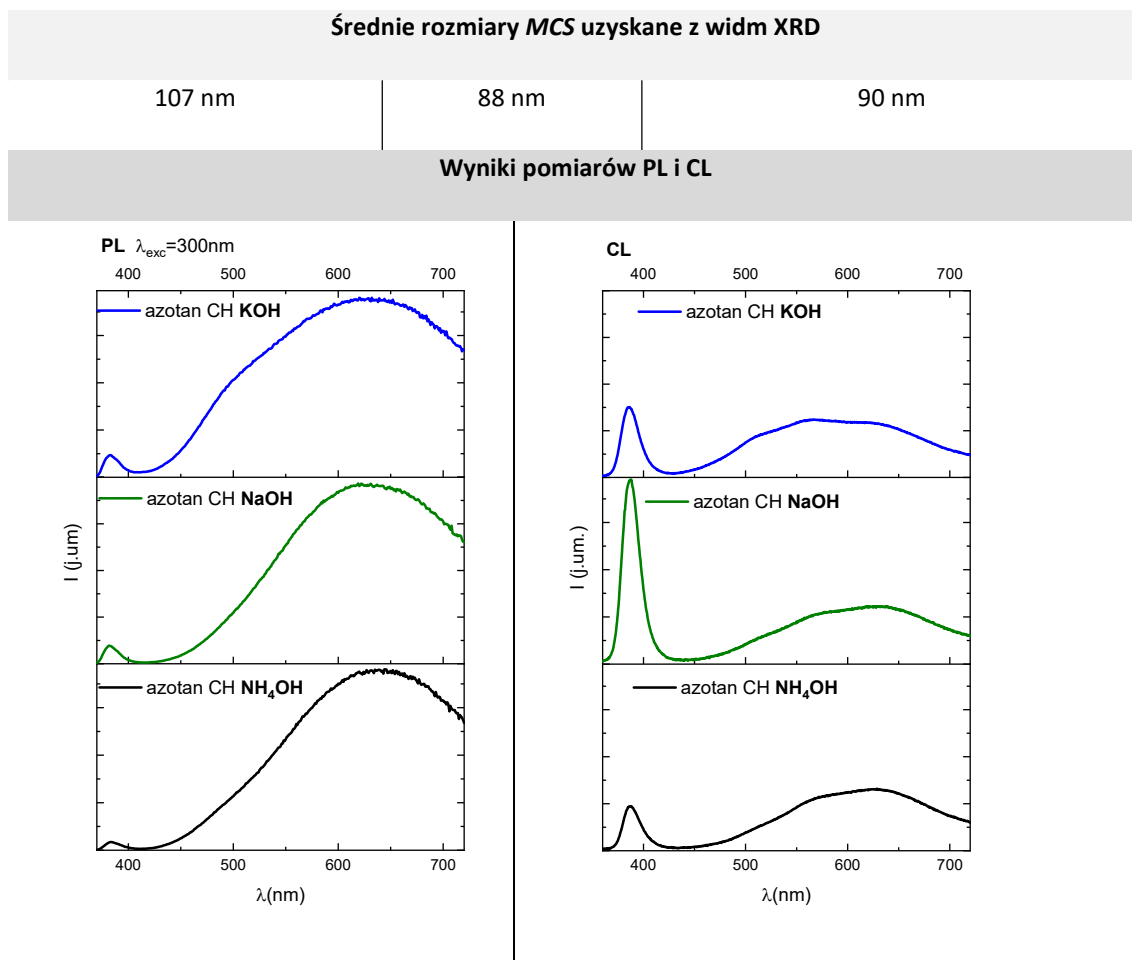
¹⁵³ B. Debnath, G. Halder and S. Bhattacharyya, *Science of Advanced Materials*, (2014), **6**, 1160–1169.

¹⁵⁴ A. Janotti et al., *Native point defect in ZnO*, Phys. Rev. B-Condens. Matter Mater. Phys. (2007), **76**, 1-22.

Tabela 13: Wyniki badań SEM, XRD, PL i CL uzyskane dla nanocząstek ZnO otrzymywanych z azotanu cynku (CH) strączonych odpowiednio: wodą amoniakalną NH₄OH, wodorotlenkiem sodu NaOH, wodorotlenkiem potasu KOH.

Nanocząstki ZnO otrzymywane z azotanu cynku CH (Chempur) w wodzie		
Obrazy SEM		
azotan CH, NH ₄ OH	azotan CH, NaOH	azotan CH, KOH
		
Średnie rozmiary uzyskane z obrazów SEM		
długość: (306±11) nm	(130± 5) nm	(146±6) nm
średnica: (175±4) nm	(54±2) nm	(51±1) nm
Pomiary XRD		





Nanocząstki otrzymywane z azotanu cynku wykazują wyraźne różnice morfologiczne (**tabela 13**, obrazy *SEM*) w zależności od użytego do alkalizacji odczynnika. Na obrazach *SEM* nanomateriałów powstałych przy wykorzystaniu wodorotlenku sodu i potasu widoczna jest populacja nanocząstek o kształcie heksagonalnych graniastosłupów o zwężających się końcach i zróżnicowanej długości. Miejscami stwierdzono obecność złączonych podstawami form. Nanocząstki alkalizowane NH_4OH wykazują morfologię zbliżoną do zrosniętych z sobą ostrosłupów o zdeformowanej, chropowatej, nieregularnej powierzchni. Towarzyszy temu duży udział w widmie pasma defektowego w stosunku do luminescencji przykrawędziowej –nanocząstki te charakteryzują się najniższą wartością stosunku integralnych I_{NBE}/I_{DLE} wynoszącą $\sim 0,005$ (**tabela 14**). W przypadku nanocząstek strąconych wodorotlenkiem potasu KOH charakterystyczny jest wcześniej zauważalny wzrost intensywności luminescencji z niebieskiego zakresu spektralnego. Widoczne na widmach dyfrakcyjnych próbek strąconych NH_4OH ślady zanieczyszczeń związane są z azotanem amonu NH_4NO_3 (PDF card no. 00-047-0865).

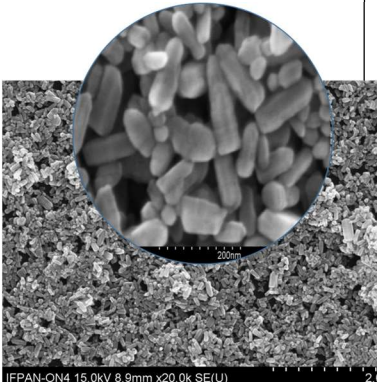
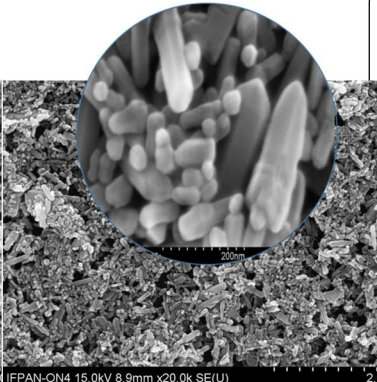
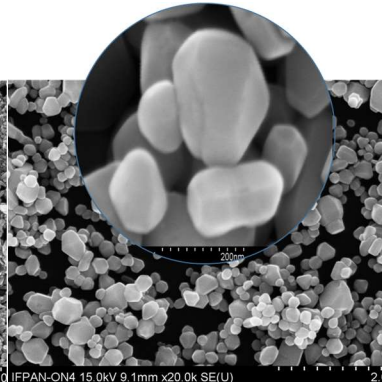
Tabela 14: Stosunki integralnych intensywności pasm luminescencji krawędziowej i defektowej I_{NBE}/I_{DLE} uzyskane z widm emisji luminescencji ($\lambda_{exc}=300$ nm) dla nanocząstek uzyskiwanych z azotanów cynku w wodzie.

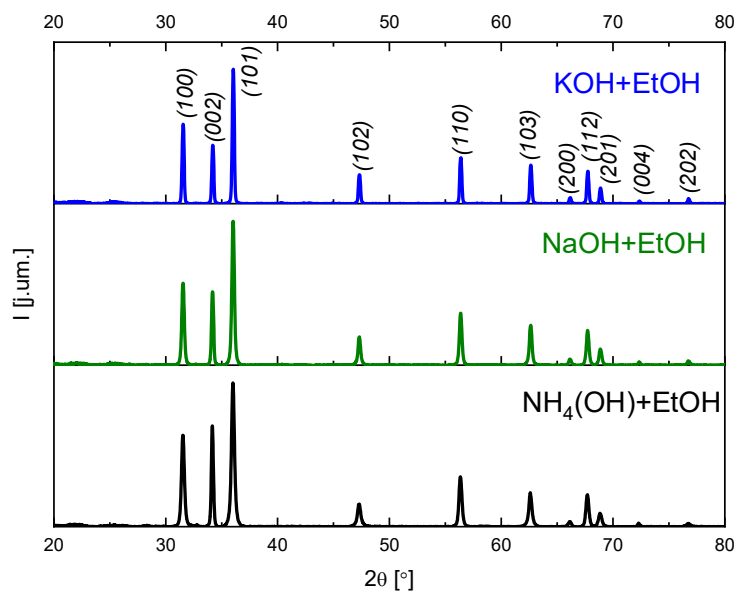
Użyte reagenty		$\sim I_{NBE}$ [j.um.]	$\sim I_{DLE}$ [j.um.]	$\sim I_{NBE}/I_{DLE}$
azotan CH	NH ₄ OH	682194	131435124	0,005
	NaOH	1822404	175194927	0,0104
	KOH	2023118	157837292	0,0128

Kolejna seria eksperymentalna (**tabela 15**) jest poparciem wcześniejszych obserwacji prowadzących do wniosku, że wybór medium reakcji może być przyczyną zmian w morfologii uzyskiwanych nanomateriałów. W tym przypadku, dotychczas używane medium reakcji (H₂O) zastąpiono alkoholem etylowym (C₂H₅OH) charakteryzującym się mniejszą wartością stałej dielektrycznej. Pozostałe parametry syntezy pozostały takie same. Modyfikacja morfologii dotyczyła zwłaszcza nanocząstek alkalizowanych KOH, w których zmiana rozpuszczalnika doprowadziła do powstania obiektów niemal kulistych, o mniejszym stosunku długości do średnicy ($\sim 1,17$). Wykorzystanie C₂H₅OH do syntezy nanocząstek strąconych NH₄OH i NaOH powodowało spadek zarówno długości jak i średnicy obserwowanych na obrazach *SEM* obiektów. Nie zachodził on równomiernie dla obu tych wymiarów, co w przypadku nanocząstek powstałych z użyciem NH₄OH skutkowało zwiększeniem stosunku długości do szerokości. Warto zauważyć, że nanocząstki ZnO otrzymywane w alkoholu etylowym charakteryzują się większymi średnimi rozmiarami *MCS* w porównaniu do analogicznych próbek (również otrzymywanych z azotanu cynku i strącanymi tymi samymi wodorotlenkami), dla których medium reakcji była woda. Jest to zgodne z wcześniejszymi obserwacjami, w których zauważono, że większa polarność rozpuszczalnika prowadzi do formowania się mniejszych krystalitów¹⁵⁵.

¹⁵⁵ A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte et al., *Effect of solvents...op.cit.*

Tabela 15: Wyniki badań SEM, XRD, PL i CL uzyskane dla nanocząstek ZnO uzyskanych z azotanu cynku (CH) strączanych odpowiednio: wodą amoniakalną NH₄OH, wodorotlenkiem sodu NaOH, wodorotlenkiem potasu KOH i otrzymanywanych w alkoholu etylowym (EtOH).

Nanocząstki ZnO otrzymanywane z azotanu cynku (Chempur) w alkoholu etylowym		
Obrazy SEM		
NH ₄ OH	NaOH	KOH
		
Średnie rozmiary uzyskane z obrazów SEM		
długość: (102±4) nm	(109±6) nm, duże: 195	(217±10) nm
średnica: (49±2) nm	(46±2) nm	(185±6) nm
Pomiary XRD		



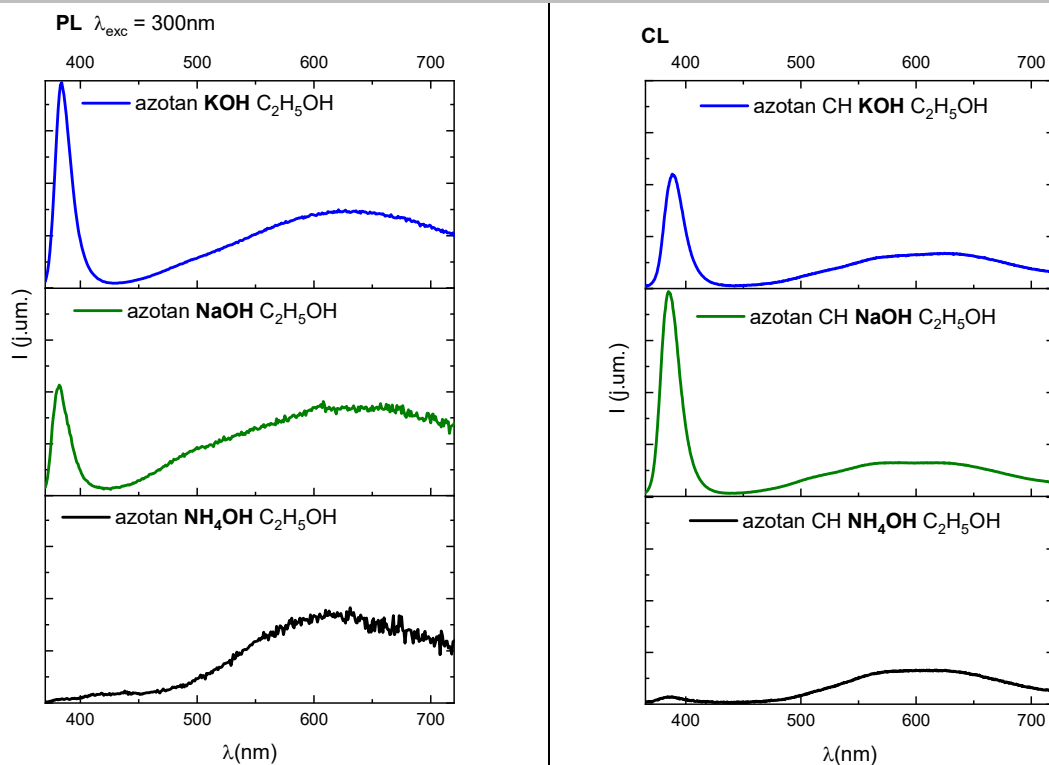
Średnie rozmiary MCS uzyskane z widm XRD

113 nm

119 nm

160 nm

Wyniki pomiarów PL i CL



Widma *PL* i *CL* próbek otrzymywanych w alkoholu etylowym przy użyciu azotanu cynku i strącanych wodą amoniakalną zdominowane zostało przez pasmo defektowe. Obserwujemy niemal całkowity zanik luminescencji przykrawędziowej ZnO. Próbką ta wykazywała najniższy stosunek I_{NBE}/I_{DLE} ($\sim 0,01$) co może świadczyć o dużej ilości defektów strukturalnych i wysokiej koncentracji centrów rekombinacji niepromienistej (**tabela 16**). Niemal niewidoczne pasmo luminescencji przykrawędziowa *NBE* może być efektem pułapkowania nośników przez licznie tu występujące defekty.

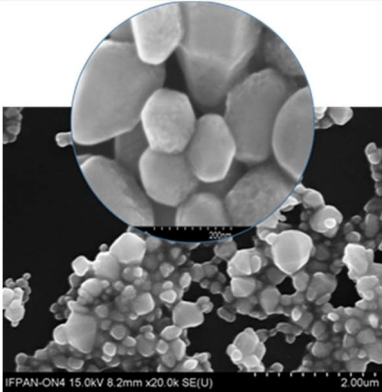
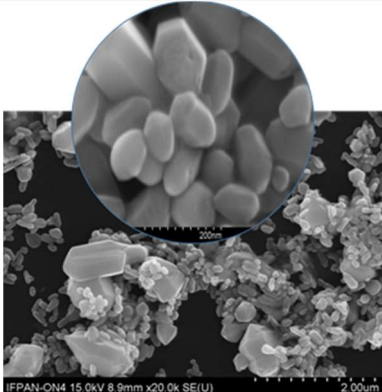
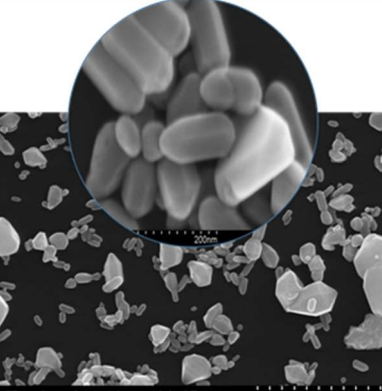
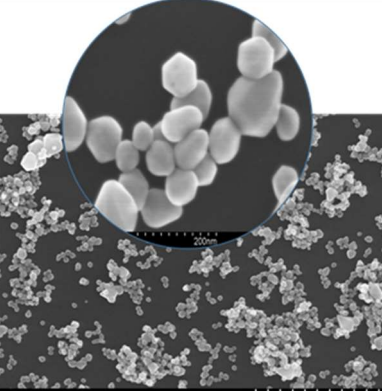
Tabela 16: Stosunki integralnych intensywności pasm luminescencji krawędziowej i defektowej I_{NBE}/I_{DLE} uzyskane z widm emisji luminescencji ($\lambda_{exc}=300$ nm) dla nanocząstek syntezowanych przy użyciu azotanu cynku w alkoholu etylowym.

Użyte reagenty		$\sim I_{NBE}$ [j.um.]	$\sim I_{DLE}$ [j.um.]	$\sim I_{NBE}/I_{DLE}$
azotan cynku CH alkohol etylowy (C ₂ H ₅ OH)	NH ₄ OH	2816	241203	0,01
	NaOH	101391	894570	0,11
	KOH	14794450	59837544	0,25

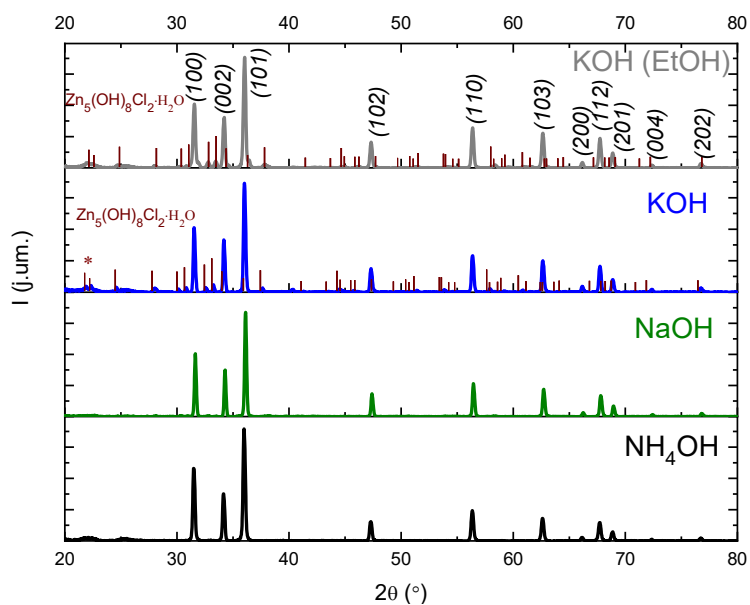
Zastąpienie wodnego środowiska reakcji rozpuszczalnikiem organicznym jakim jest alkohol etylowy C₂H₅OH i użycia chlorku cynku jako prekursora jonów cynkowych (**tabela 17**) prowadzi do uzyskania obłych nanocząstek, o mniejszych rozmiarach niż w przypadku nanocząstek powstałych z roztworu o takim samym składzie chemicznym, ale syntezowanych w wodzie. W przypadku tych nanocząstek morfologia jest bardziej jednorodna. Uzyskano większą kontrolę zarówno nad kształtem (brak zróżnicowanych form morfologicznych w obrębie próbki), rozmiarem jak i stopniem aglomeracji. Jest to zgodne ze wcześniejszymi obserwacjami, w których donoszono, że użycie organicznego rozpuszczalnika (jak między innymi etanol) pozwala na uzyskanie bardziej homogenicznych materiałów, charakteryzujących się węższym rozkładem wielkości niż w przypadku zastosowania syntez w wodzie¹⁵⁶. W przypadku tych próbek średni rozmiar nanocząstek uzyskany bezpośrednio ze zdjęć SEM jest zbliżony do rozmiaru MCS oszacowanego na bazie wyników dyfrakcji rentgenowskiej. Różnice w rozmiarze nanocząstek uzyskiwanych w wodzie i etanolu mogą wynikać z różnego stopnia polarności użytych rozpuszczalników. W widmach dyfrakcyjnych nanoproszków otrzymanych z chlorku cynku zaobserwowano obecność refleksów pochodzących od fazy simmonokolleitu Zn₅(OH)₈Cl₂·2H₂O (*JCPDS 07-0155*), który jest częstym zanieczyszczeniem w obecnym w produktach metody hydrotermalnej przy użyciu ZnCl₂. Zgodnie z obserwowanymi dyfraktogramami, najmniejszy jego udział widoczny był dla nanocząstek strąconych wodą amoniakalną NH₄OH.

¹⁵⁶ S.-H. Feng, G.-H. Li, *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*, (red.) X. Ruren, X. Yan, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (Second Edition), Elsevier (2017), 73-104.

Tabela 17: Wyniki badań SEM, XRD, PL i CL uzyskane dla nanocząstek ZnO otrzymywanych z chlorku cynku, strączanych odpowiednio: wodą amoniakalną NH₄OH, wodorotlenkiem sodu NaOH, wodorotlenkiem potasu KOH.

Nanocząstki ZnO otrzymywane z chlorku cynku CH (Chempur) w wodzie i alkoholu etylowym (C ₂ H ₅ OH)	
Obrazy SEM	
<p>ZnCl₂ NH₄OH H₂O</p>  <p>Długość: (258±8) nm Średnica: (210±10) nm</p>	<p>ZnCl₂ NaOH H₂O</p>  <p>(169±9) nm (90±2) nm</p>
<p>ZnCl₂ KOH H₂O</p>  <p>Długość: (236±8) nm Średnica: (132±6) nm</p>	<p>ZnCl₂ KOH C₂H₅OH</p>  <p>(92±2) nm (80±2) nm</p>

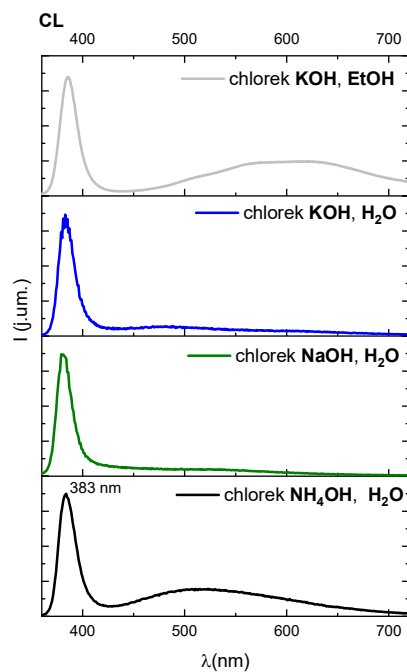
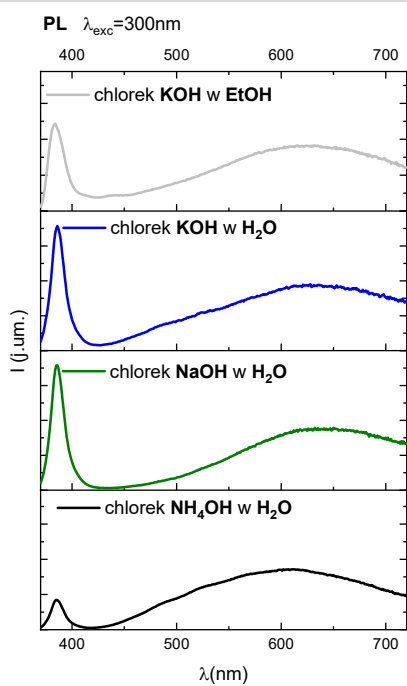
Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej



Średnie rozmiary krystalitów (MCS) uzyskane z pomiarów XRD

NH ₄ OH, H ₂ O	NaOH, H ₂ O	KOH, H ₂ O	KOH, C ₂ H ₅ OH
107 nm	219 nm	143 nm	88 nm

Wyniki pomiarów luminescencji (PL) i katodoluminescencji (CL)



W przypadku widm luminescencji uzyskanych dla nanocząstek ZnO strąconych KOH i syntezowanych w etanolu w pobliżu ~440 nm widoczne jest dodatkowe pasmo. Niebieska luminescencja może wiązać się z przejściami Zn_i do pasma walencyjnego¹⁵⁷. Podobne pasmo, z maksimum ~440 nm opisywane było wcześniej w ZnO domieszkowanym jonami potasu, otrzymanym metodą sol-gel przy użyciu między innymi dwuwodnego octanu cynku, octanu potasu oraz etanolu¹⁵⁸. Jego intensywność wzrastała wraz ze stężeniem potasu w próbkach. Pochodzenie niebieskiej luminescencji łączono z obecnością potasu w badanych materiałach i/lub istnieniem wewnętrznych defektów strukturalnych takich jak Zn_i i V_{Zn} ¹⁵⁹. Najwyższą wartość I_{NBE}/I_{DLE} spośród nanocząstek uzyskiwanych z chlorku cynku odnotowano dla próbek strąconych NaOH (tabela 18).

Tabela 18: Stosunki integralnych intensywności pasm luminescencji krawędziowej i defektowej uzyskane z widm emisji luminescencji dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=300\text{nm}$.

Użyte reagenty		$\sim I_{NBE}$ [j.um.]	$\sim I_{DLE}$ [j.um.]	$\sim I_{NBE}/I_{DLE}$
Chlorek cynku, H ₂ O	KOH	3842825	2917990	1,32
	NaOH	5220865	3279530	1,59
	NH ₄ OH	8388770	15443765	0,54
Chlorek cynku, C ₂ H ₅ OH	KOH	920832	7066225	0,13

4.4.3 PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Na podstawie przeprowadzonych procesów hydrotermalnych mikrofalowych można wysunąć wniosek, że morfologia, właściwości strukturalne i optyczne badanych nanocząstek ZnO silnie zależą od warunków wzrostu procesu hydro- bądź solwotermalnego wspomaganego promieniowaniem mikrofalowym. Należy podkreślić znaczącą rolę w tym procesie czynników chemicznych, które związane są bezpośrednio z rodzajem reagentów wchodzących w skład roztworów wyjściowych. Istotny jest zarówno wybór soli cynku, środowiska reakcji oraz rodzaj odczynnika strącającego. Na

¹⁵⁷ M., K, Patra, K. Manzoor, M. Manoth et.al., *Studies of luminescence properties of ZnO and ZnO:Zn nanorods prepared by solution growth technique*, Journal of luminescence (2008), 128, 2, 267-272.

¹⁵⁸ Linhua X., Xiangyin L., Jun Y., *Effect of K-doping on structural and optical properties of ZnO thin films*, Superlattices and Microstructures (2008), 44, 3, 276-281.

¹⁵⁹ *Ibidem*.

podstawie uzyskanych danych, ważną rolę może także odgrywać stopień uwodnienia użytego prekursora cynku oraz jego czystość chemiczna, które są dodatkowymi czynnikami modyfikującymi morfologię i właściwości optyczne otrzymywanych nanomateriałów.

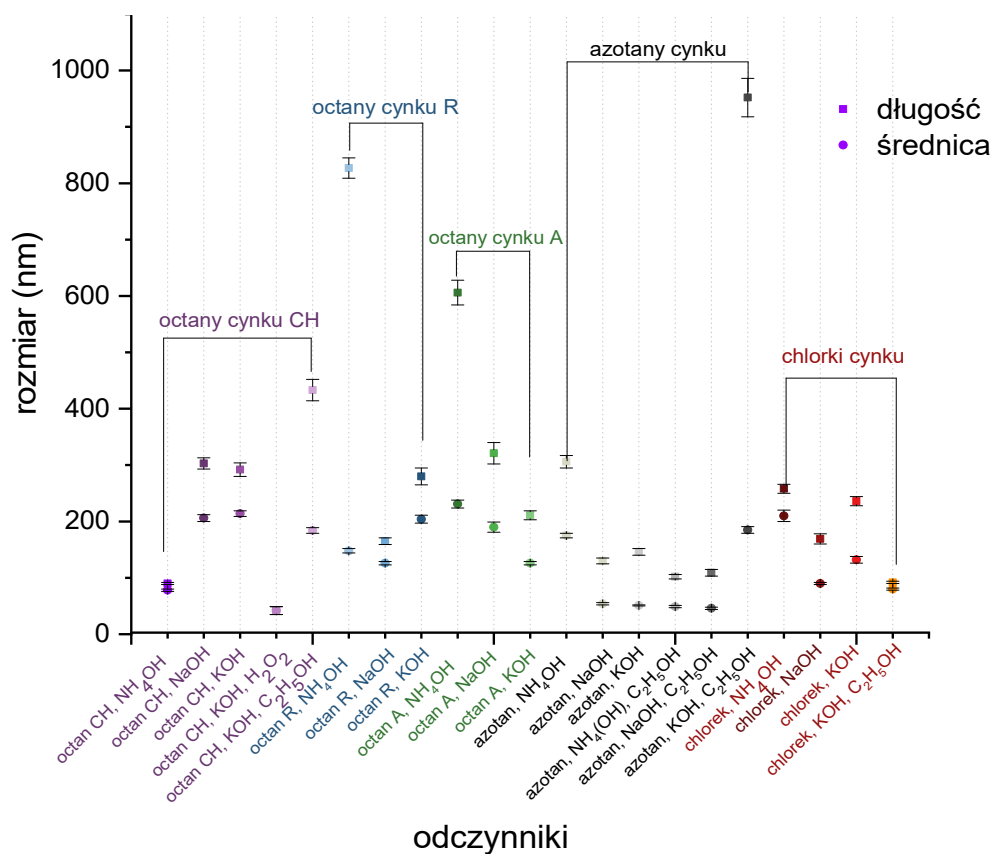
4.4.3.1 Dobór odczynników chemicznych a kształt i rozmiar nanocząstek

Większość obserwowanych obiektów na obrazach *SEM* wykazywało co najmniej jeden wymiar mieszczący się w zakresie submikronowym (powyżej 100 nm) (rys.12),¹⁶⁰ co potencjalnie ma zapewniać ich rozpoznawalność przez system biologiczny i ułatwić ich późniejszą eliminację. Doprowadza to do wniosku, że zadane parametry procesu hydrotermalnego wspomaganego mikrofalami umożliwiają otrzymanie nanocząstek o pożądanym rozmiarze, co jest jednym z nadrzędnych kryteriów pozwalającym na ich bioaplikację. Wyjątkiem są tu nanocząstki ZnO otrzymywane w H₂O₂, których populacja, oprócz długich igłowatych form (31±3) μm zawierała również bardzo małe obiekty o średnicy wynoszącej około (42±7) nm. W tym przypadku, brak homogeniczności w zakresie rozmiarów i kształtu doprowadziła do eliminacji tego rozpuszczalnika w dalszych pracach eksperymentalnych. Duże zróżnicowanie morfologiczne w obrębie danej próbki czy duża dyspesja rozmiarów są daleko niepożądane w aplikacjach biomedycznych.

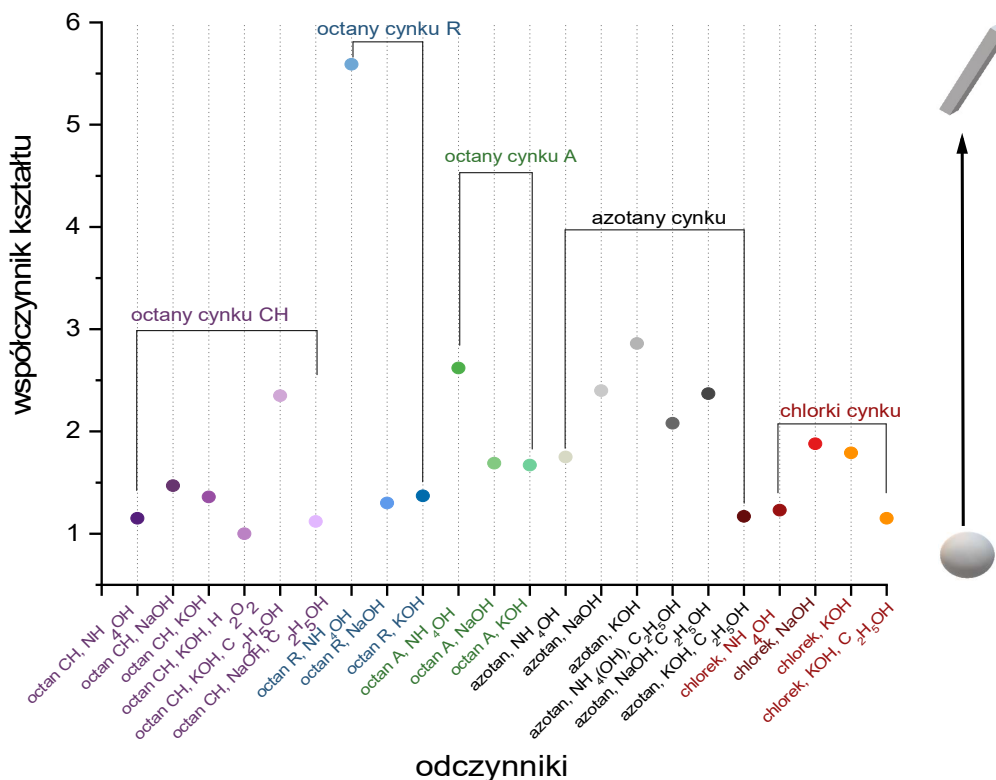
Przeprowadzone prace eksperymentalne wskazują na silną zależność pokroju otrzymywanych ziaren ZnO od składu chemicznego początkowej mieszaniny reakcyjnej oraz medium reakcji, w którym przebiega proces hydrotermalny mikrofalowy.

W celach porównawczych oszacowano wartości współczynnika kształtu K , zdefiniowanego na potrzeby tej pracy jako stosunek długości L do średnicy S obserwowanych na obrazach *SEM* obiektów. Otrzymane wartości przedstawiono na wykresie (rys. 13).

¹⁶⁰ W całej pracy mowa jest o nanoobiekcie, nanocząstkach etc... Świadoma jestem, że w nomenklaturze fizycznej często jako nanoobiekt uważa się ten, gdzie istotne są efekty kwantowe.



Rys. 12: Rozmiary nanocząstek (średnica i długość) otrzymane bezpośrednio z obrazów SEM.



Rys. 13: Wartości współczynnika kształtu zdefiniowanego jako stosunek L/S (długości do średnicy) uzyskane dla nanocząstek ZnO otrzymanych przy użyciu różnych odczynników.

Im niższa jego wartość tym bardziej morfologia nanocząstek zbliżona jest do kulistej. Najwyższe jego wartości są zaś przejawem występowania silnie wydłużonych form, których wzrost zdominowany był wzdłuż kierunku c (bądź też nanocząstki te stanowiły rodzaj podłużnych aglomeratów składających się z mniejszych krystalitów). Najmniejsze wartości współczynnika kształtu K zaobserwowano dla nanocząstek uzyskiwanych z octanów CH (Chempur) strąconych wodą amoniakalną ($K=1,15$) oraz azotanu i chlorku alkalizowanych KOH otrzymywanych w etanolu C_2H_5OH (odpowiednio $K=1,17$ i $K=1,15$) oraz octanów CH z użyciem NaOH i etanolu ($K=1,12$). Wykorzystanie jako środowiska reakcji H_2O_2 prowadziło z jednej strony do powstania bardzo długich nanocząstek ($K=15,5$, nie zawarte na wykresie) bądź też kulistych obiektów ($K\sim 1$) o średnicy około 42 nm. Za każdym razem użycie odmiennego medium reakcji, przy zachowaniu pozostałych parametrów syntezy powodowało modyfikację morfologii i współczynnika kształtu obserwowanych na obrazach SEM obiektów. Nanocząstki otrzymywane w rozpuszczalniku organicznym jakim jest etanol stanowiły bardziej jednorodne pod względem kształtu i rozmiaru populacje. Zjawisko to dotyczyło zwłaszcza materiałów powstałych z chlorku i azotanu cynku strąconych KOH. Niezauważalne było natomiast, gdy przeprowadzono syntezy z użyciem octanu cynku. Może to wiązać się z faktem, że w tym przypadku etanol pełnił funkcję nie tylko rozpuszczalnika, ale również współreagenta. Należy więc w tym przypadku wziąć pod uwagę dużą rolę efektów molekularnych¹⁶¹. Jednak opisywany często w literaturze spadek wartości współczynnika kształtu przy użyciu rozpuszczalnika charakteryzującego się wyższym stopniem polarności (stałą dielektryczną) nie jest regułą. Odstępstwem od tej zasady były nanocząstki uzyskiwane z azotanu (V) cynku i strąconych NH_4OH oraz octanu z użyciem KOH. Jest to dowodem na to, że mechanizm wzrost kryształów jest problemem złożonym i wieloaspektowym, będącym pochodną wielu czynników jednocześnie.

Przeanalizowano wpływ odczynników mających rolę regulatorów pH na morfologię badanych próbek. Nie zaobserwowano znaczących różnic morfologicznych pomiędzy nanocząstkami strącanymi KOH i NaOH oraz otrzymywanymi z octanów cynku. Spostrzeżenie to dotyczyło octanów cynku różnego pochodzenia (różniącymi się też stopniem czystości i zawartością wody). Zastosowanie innego prekursora anionów

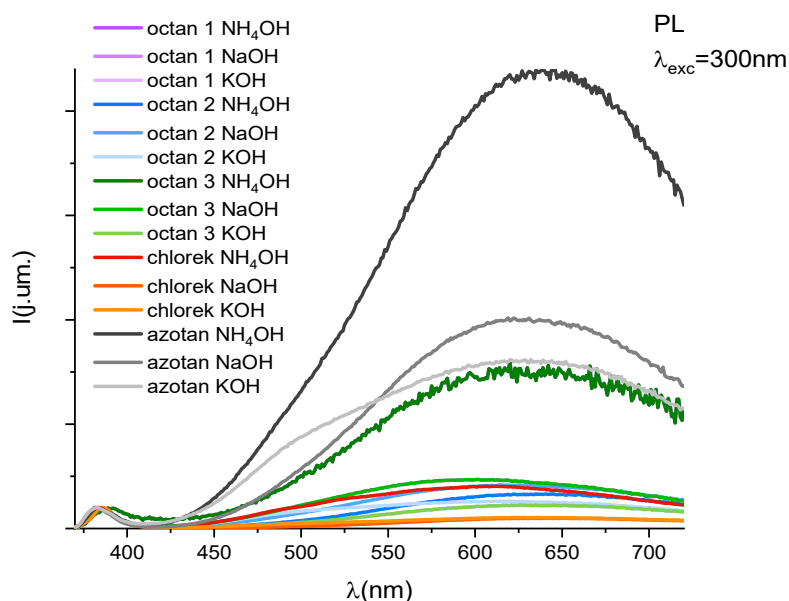
¹⁶¹ Geonel R. Gattorno and G. Oskam, *Forced Hydrolysis vs Self-Hydrolysis of Zinc Acetate in Ethanol and Iso-butanol*, *ECS Transactions* (2006), 3, 9 23.

wodorotlenowych w postaci roztworu amoniaku determinowało powstawanie odmiennych form morfologicznych w relacji do pozostałych próbek otrzymanych z tego samego prekursora cynku. Przykładowo, w przypadku uwodnionych octanów cynku (Chempur) prowadziło do uzyskiwania niemal kulistych nanocząstek, natomiast w powiązaniu z bezwodnym octanem cynku R produktem syntezy były silnie wydłużone nanocząstki o wysokiej wartości współczynnika kształtu $K \sim 5,6$. Jony amonowe NH_4^+ mogą więc wpływać na preferowany wzrost i ostateczną morfologię otrzymywanych nanomateriałów na skutek adsorpcji na różnych ścianach krystalograficznych prowadząc do zwiększenia ich energii powierzchniowej.

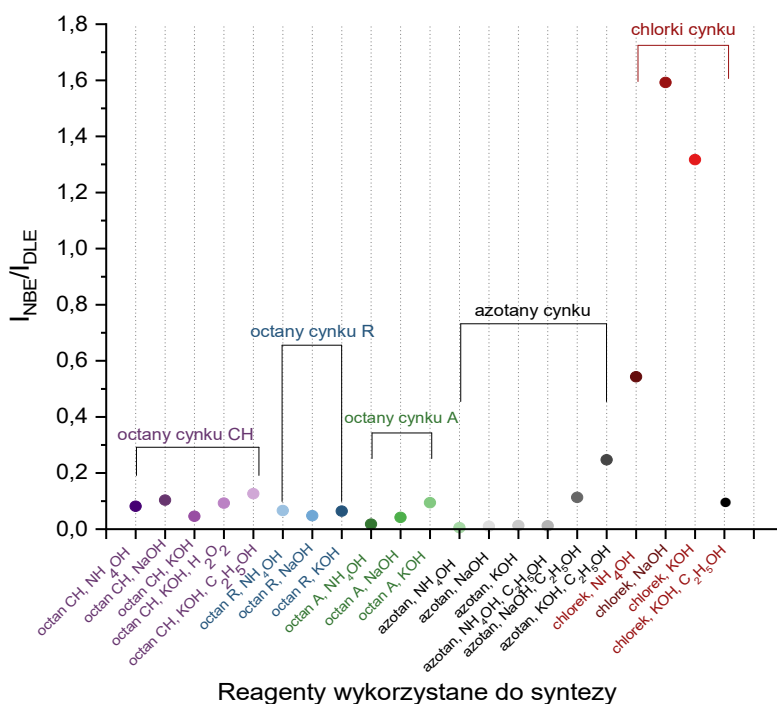
W przypadku nanocząstek strącanych NaOH lub KOH w wodzie na obrazach SEM obserwowano nanobiekty, wśród których wyróżnić można było dłuższe jak i krótsze formy. Bardziej jednorodne pod względem rozmiaru jak i kształtu były nanocząstki strącane wodą amoniakalną.

4.4.3.2 Dobór reagentów a właściwości optyczne nanocząstek ZnO

Widma emisji luminescencji wzbudzone $\lambda_{exc}=300nm$ wszystkich nanocząstek ZnO otrzymywanych w wodzie przy użyciu różnych reagentów zawarto na poniższym wykresie (rys. 14). Obrazują one, że poprzez dobór odpowiednich odczynników chemicznych można w znaczący sposób wpłynąć na właściwości luminescencyjne otrzymywanych nanomateriałów. Wykazano, że poprzez zmiany w procedurze przygotowania roztworu reakcyjnego istnieje możliwość systematycznej kontroli stanów defektowych. Nieobojętny wpływ na widma emisji luminescencji próbek mają zarówno rodzaj prekursora jonów cynków (octany, azotany, chlorki cynku) jak i odczynnika użytego do alkalizacji (NH_4OH , NaOH, KOH). Poprzez ich odpowiedni dobór jesteśmy w stanie sterować stosunkiem intensywności pasma luminescencji krawędziowej do defektowej (I_{NBE}/I_{DLE}). Intensywność emisji defektowej znacząco maleje w relacji do luminescencji krawędziowej w przypadkach, gdy jako prekursora jonów cynku użyto $ZnCl_2$. Z kolei użycie azotanu cynku pociąga za sobą znaczący spadek stosunku I_{NBE}/I_{DLE} , co wiąże się z dużym udziałem pasma defektowego na obserwowalnych widmach luminescencji. Pośrednie wartości integralnych I_{NBE}/I_{DLE} uzyskiwano dla nanocząstek otrzymywanych z octanów cynku (rys. 15).



Rys. 14: Znormalizowane widma emisji luminescencji PL ($\lambda_{exc}=300nm$) otrzymane dla nanocząstek ZnO syntetyzowanych z różnych prekursorów cynku: octanów 1 (Chempur), 2 (Roth), 3 (Aldrich) oraz alkalizowanych różnymi odczynnikami: NH_4OH , $NaOH$, KOH .



Rys. 15: Stosunki integralnych I_{NBE}/I_{DLE} uzyskane z widm luminescencji dla nanocząstek ZnO otrzymywanych z różnych reagentów: octanów cynku CH (Chempur), octanów cynku R (Roth), octanów cynku A (Aldrich) oraz azotanu i chlorku cynku. Użyto różne odczynniki do strącania: NH_4OH , $NaOH$ i KOH . Syntezy przeprowadzono w H_2O (większość przypadków) oraz w C_2H_5OH i H_2O_2 .

Na widmach *PL* i *CL* poszczególnych nanocząstek zmianało się również położenie maksimum pasma defektowego oraz udział poszczególnych jego składowych, co

wskazuje na obecność odmiennych defektów strukturalnych w badanych nanocząstkach. Ważnym czynnikiem mającym wpływ na kształt pasma luminescencji defektowej był rodzaj odczynnika użytego do alkalizacji. W przypadku zastosowania wodorotlenku potasu obserwowano poszerzenie pasma defektowego w stronę mniejszych długości fal i uwydatnienia dodatkowego pasma składowego lokalizowanego w niebieskim bądź zielono-niebieskim zakresie spektralnym.

Widma katodoluminescencji i luminescencji ujawniły zależność obserwowanych widm od sposobu wzbudzenia próbek. W obu przypadkach natura rekombinacji promienistych pozostawała ta sama – obserwowano te same pasma luminescencji (*NBE* i *DLE*). Niemniej jednak stosunek intensywności pasma luminescencji krawędziowej do defektowej był za każdym razem większy w przypadku pomiarów *CL*. Może to wskazywać, że w przypadku katodoluminescencji następuje zmiana względnego prawdopodobieństwa emisji luminescencji obu tych pasm w porównaniu do wzbudzenia optycznego. Jednakże, przy analizie wyników należy uwzględnić fakt, że w przypadku obu tych metod mamy także do czynienia z innymi gęstościami wzbudzenia. Warto zwrócić uwagę, że w odniesieniu do pomiarów *CL* dysponujemy pobudzeniem około 10^4 razy bardziej intensywnym w porównaniu do pomiarów *PL*. W związku z tym łatwo można nasycić wkład do luminescencji pochodzący od procesów o dłuższych czasach życia (czyli też rekombinacji). Dobrym ich przykładem mogą być chociażby przejścia *DAP* (donor-akceptor). Obserwowane widma katodoluminescencji (*CL*) charakteryzują się zazwyczaj większym wkładem procesów przykrawędziowych (ekscytonowych) w stosunku do pasma defektowego ZnO (*DLE*).

4.4.3.3 Podsumowanie wyników pomiarów dyfraktometrii rentgenowskiej

Dyfraktogramy rentgenowskie większości próbek są typowe dla ZnO o heksagonalnej strukturze wurcytu. Nieoczekiwanym rezultatem jest możliwość uzyskania dwufazowego ZnO, w którym obok struktury wurcytu pojawia się nieznaczny udział blendy cynkowej. Jest to o tyle zaskakujące, że ZnO faworyzuje heksagonalną strukturę wurcytu i tak jak niemal wszystkie związki półprzewodnikowe dwuwartościowych pierwiastków z grupy głównej II-VI krystalizuje się w tetraedrycznych strukturach. Współwystępowalność wspomnianych faz pojawia się wybiórczo w analizowanych próbkach otrzymywanych z octanów cynków (zarówno bezwodnych jak i z obecnością wody w sieci krystalicznej) w wodzie, etanolu jak i nadtlenu wodoru.

W niektórych przypadkach zaobserwowano udział faz obcych (obecność simonkoleitu $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ w próbkach otrzymywanych z $ZnCl_2$ czy ślady azotanu amonu NH_4NO_3 w nanocząstkach otrzymywanych z azotanu cynku strącanych wodą amoniakalną).

W większości otrzymywanych materiałów preferencyjny kierunek wzrostu odbywał się wzdłuż płaszczyzny krystalicznej (101). Drugie w kolejności, intensywne refleksy dyfrakcyjne to (100) i (002). Odstępstwem od tej reguły były nanocząstki otrzymywane w alkoholu etylowym przy użyciu azotanu cynku, strącane NH_4OH , w których dominowały refleksy (101) i (002) oraz próbki syntetyzowane w nadtlenu wodoru z octanu cynku, alkalizowane KOH , o najintensywniejszych refleksach (100) i (101). Zmiany w intensywności poszczególnych refleksów dyfrakcyjnych świadczą o zmianach w sposobie krystalizacji otrzymywanych nanocząstek.

Duże rozbieżności pomiędzy wyznaczonymi z zależności Scherrera średnimi rozmiarami krystalitów *MCS* a rozmiarami otrzymanymi ze zdjęć *SEM* sugerują, że w większości przypadków obserwowane obiekty są rodzajem aglomeratów/agregatów składających się z mniejszych całości.

4.5 NANOCZĄSTKI O RÓŻNYM STOPNIU ZDEFEKTOWANIA – BADANIA PORÓWNAWCZE NA BAZIE NANOCZĄSTEK ZNO POWSTAŁYCH Z AZOTANU (V) I CHLORKU CYNKU

Wśród nanocząstek, które powstały przy użyciu różnych prekursorów cynku najwyższym stosunkiem intensywności luminescencji krawędziowej do defektowej (I_{NBE}/I_{DLE}) charakteryzowały się nanocząstki uzyskiwane przy użyciu chlorku cynku $ZnCl_2$. Z zupełnie inną sytuacją mamy do czynienia, gdy źródłem jonów cynku był azotan. Wytwarzane z jego udziałem nanoproszki odznaczały się najwyższym stopniem zdefektowania wyrażonym przez niski stosunek I_{NBE}/I_{DLE} oszacowany z widm luminescencji. Stanowiły więc dobry materiał porównawczy. Sugerowałoby to, że wybór odpowiedniej soli cynku w syntezie hydrotermalnej ma kluczowe znaczenie przy projektowaniu materiałów o określonych właściwościach optycznych i znacząco wpływa na występowanie defektów strukturalnych czy centrów rekombinacji niepromienistej. W związku z powyższym, poniższy rozdział pracy poświęcono na głębsze przeanalizowanie tego problemu, realizując te zadanie przy użyciu uzupełniających się metod analitycznych, służących między innymi dokładniejszemu zbadaniu morfologii, struktury i składu chemicznego badanych materiałów. Do tych celów wykorzystano między innymi spektroskopią Ramanowską i w podczerwieni z transformacją Fouriera (*FTIR*), badania termogravimetryczne oraz spektroskopię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (*EDX*). Sprawdzone zależność widm luminescencji omawianych próbek od gęstości mocy pobudzenia jak i zbadano stopień ich stabilności elektrostatycznej w wodzie w neutralnym pH, co stanowiło istotną informację w kontekście aplikacji biomedycznych.

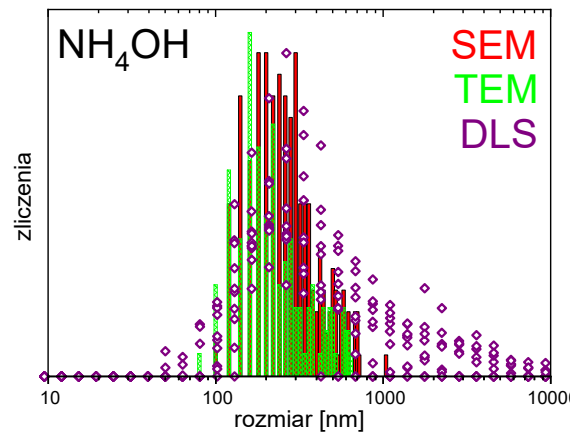
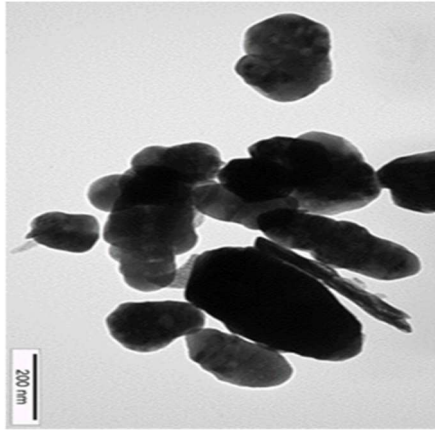
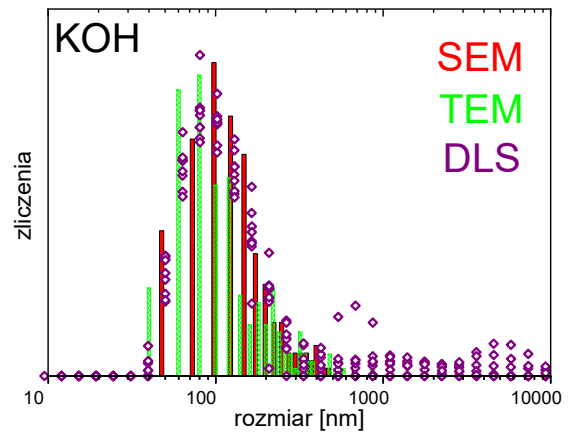
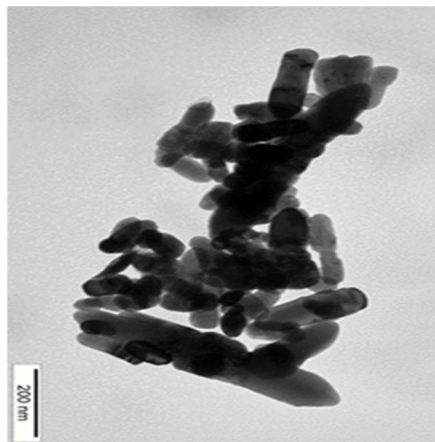
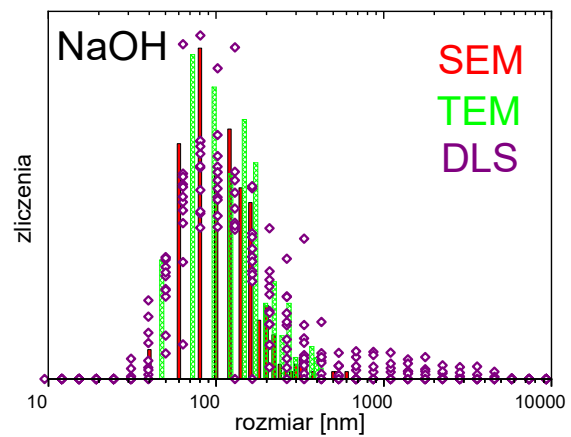
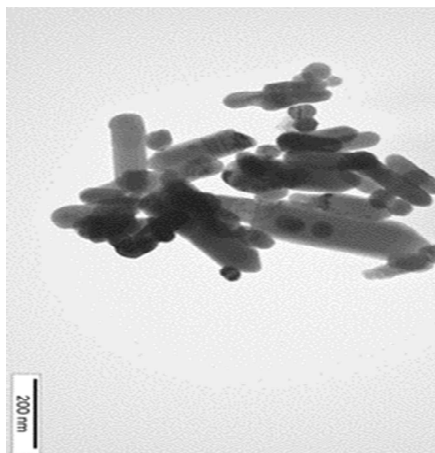
4.5.1 Morfologia i rozmiar nanocząstek

Uzyskane dla nanocząstek otrzymywanych z azotanu i chlorku cynku obrazy mikroskopii elektronowej *TEM* (rys. 16, rys. 17) i wcześniej ukazane *SEM* (tabela 13 i 17) uwidaczniają, że kształt, rozmiar oraz stopień zdefektowania powierzchni badanych próbek determinują użyte podczas syntezy reagenty. W przypadku nanocząstek otrzymywanych z azotanu cynku przy współudziale 25% wody amoniakalnej obserwujemy powstawanie nieregularnych, zdefektowanych powierzchniowo nanocząstek, które miejscami przybierają formę zrosniętych z sobą wzdłuż osi *c* kryształów bliźniaczych (zdjęcia *SEM*, tabela 13). W mniejszym stopniu, pojawiają się one również w pozostałych próbkach powstałych przy użyciu azotanu cynku i NaOH oraz

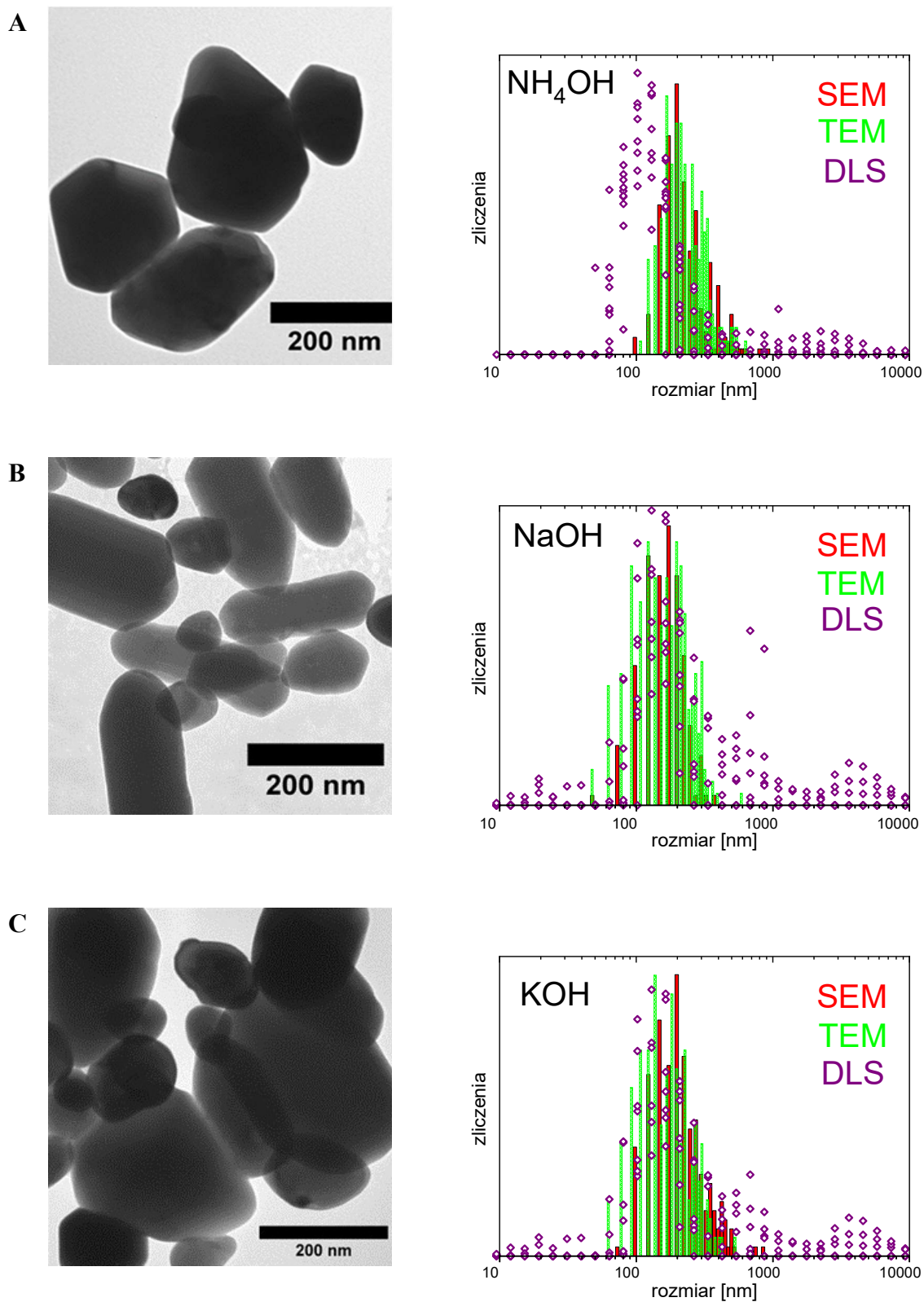
KOH. W przypadku nanocząstek strąconych NH_4OH charakterystyczne jest niejednorodne, polikrystaliczne wnętrze widzianych obiektów (rys. 16 A). Może ono sugerować proces wzrostu typu *bottom up*, podczas którego z wodorotlenku cynku $\text{Zn}(\text{OH})_2$, w warunkach hydrotermalnych powstają kryształy ZnO . Widoczna wewnętrzna niejednorodność i duże zdefektownie nanocząstek może wynikać z obecności grup amonowych NH_4^+ (pochodzących od użytej do alkalizacji wody amoniakalnej i pozostałych po sączeniu), które w wyniku reakcji hydrotermalnej, w warunkach podwyższonej temperatury są uwalniane w formie gazowej od powstałych kompleksów mogących mieć formę $\text{Zn}(\text{OH})_x(\text{NH}_4)_y^{2+}_{(x+y=6)} + 2\text{HO}^-$. Jest to najprawdopodobniej przyczyną widocznego zdefektowania i tworzenia się nowych granic międzyziarnowych. Potwierdza to fakt, że podobne, niejednorodne wnętrze widoczne jest w nanocząstkach otrzymywanych z chlorku cynku przy współudziale wody amoniakalnej (rys. 17A). Nanocząstki otrzymywane z chlorku cynku charakteryzują się mniejszą porowatością powierzchni i większym średnim rozmiarem krystalitów (*MCS*) w porównaniu do próbek, których źródłem jonów cynku był azotan.. Przykładowe zdjęcia *TEM* uzyskane dla poszczególnych rodzajów nanocząstek wraz z porównaniem ich rozmiarów wyznaczonych za pomocą różnych metod pomiarowych (*SEM*, *TEM*, *DLS*) zawarto w tabeli 19 oraz przedstawiono na rys. 16 i 17.

Tabela 19: Średnie rozmiary nanocząstek ZnO powstałych przy użyciu różnych reagentów uzyskane za pomocą różnych metod pomiarowych: *XRD* (rozmiar *MCS*), *DLS*, *SEM*, *TEM*.

Prekursor cynku	Odczynnik strącający	<i>MCS</i> (002) [nm]	Promień <i>DLS</i> [nm]	Średni rozmiar <i>SEM</i> [nm]	Średni rozmiar <i>TEM</i> [nm]
azotan(V)	NH_4OH	107	330	306±11	266±25
azotan(V)	NaOH	88	97	130±5	144±6
azotan(V)	KOH	90	101	148±6	144±7
chlorek	NH_4OH	108	100	258±8	247±7
chlorek	NaOH	219	167	169±4	177±5
chlorek	KOH	143	231	236±8	187±7

A**B****C**

Rys. 16: Obrazy *TEM* nanocząstek ZnO otrzymywanych z azotanu (V) cynku strączanych: **A**- NH₄OH, **B**-NaOH bądź **C**-KOH (po lewej stronie) oraz odpowiadające poszczególnym układom nanocząstek rozkłady wielkości uzyskane z pomiarów *SEM*, *TEM* i *DLS* (prawa strona).



Rys. 17: Obrazy *TEM* nanocząstek ZnO otrzymywanych z chlorku cynku strączanych: **A**- NH_4OH , **B**- NaOH bądź **C**- KOH (po lewej stronie) oraz odpowiadające poszczególnym układom nanocząstek rozkłady wielkości uzyskane z pomiarów *SEM*, *TEM* i *DLS* (prawa strona).

Podane rozmiary uzyskane z obrazów mikroskopii elektronowej odnoszą się do najdłuższych krawędzi obserwowanych obiektów. Średnie rozmiary krystalitów MCS (*ang. mean crystallite size*) oszacowano metodą Scherrera dla refleksu (002) odpowiadających osi *c* kryształu ZnO zgodnie z wcześniej przedstawioną zależnością (4). Nanocząstki otrzymywane z azotanu cynku charakteryzują się podłużnym kształtem. Jak wspomniano wcześniej, anion azotanowy jest ligandem niekoordynującym, co zgodnie z ze spostrzeżeniami innych autorów¹⁶² może prowadzić do dominującego wzrostu w kierunku osi *c* kryształu. W przypadku nanoproszków otrzymywanych z chlorku cynku znaczna część populacji obserwowanych obiektów przyjmuje obły kształt, co związane jest z redukcją długości nanocząstek w odniesieniu do ich rozmiaru poprzecznego. Podobne zjawisko obserwowano już wcześniej, co tłumaczono faktem, że jony chloru mogą być adsorbowane na płaszczyźnie (002) podmieniając atomy tlenu i prowadząc do wyhamowania wzrostu w kierunku osi *c* kryształu ZnO¹⁶³. Obecność dwóch maksimów widzialnych na rozkładzie wielkości metodą *DLS* sugeruje, że mamy do czynienia multimodalnym rozkładem hydrodynamicznych rozmiarów obserwowanych obiektów, a nanocząstki wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów w zawiesinie.

4.5.2 Stabilność nanocząstek w zawiesinie - pomiary potencjału Zeta ζ

Pomiary dynamicznego rozpraszania światła (*ang. dynamic light scattering, DLS*) nie tylko umożliwiają pomiar rozmiarów hydrodynamicznych, ale również są wykorzystywane do oceny stabilności elektrostatycznej rozcieńczonych koloidów nanocząstek. Wartości potencjału Zeta ζ mogą być istotnym źródłem informacji o zdolnościach wzajemnego odpychania się elementów składowych zawiesiny wodnej. Roztwory mogą zmieniać się w czasie, co przejawia się między innymi tworzeniem się aglomeratów oraz ich migracją. Uzyskanie stabilnej zawiesiny nanocząstek jest istotne w przypadku licznych zastosowań biomedycznych takich jak różnego rodzaju formy obrazowania zmian chorobowych (luminescencyjne, magnetyczne) czy w biodetekcji.

Wartość powierzchniowego potencjału elektrokinetycznego Zeta ζ stanowi kluczową informację odnośnie oddziaływań elektrostatycznych badanych nanoobjektów z błoną komórkową, która jest naładowana ujemnie. Według licznych doniesień naukowych, od potencjału na powierzchni mogą również zależeć właściwości

¹⁶² G. P. Barreto, G. Morales, M. L. López Quintanilla, *Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles...op. cit.*

¹⁶³ J. B. Cui, Y. C. Soo, T. P. Chen, U. et al., *Low-Temperature Growth and Characterization of Cl-Doped ZnO Nanowire Arrays*, *The Journal of Physical Chemistry C* (2008), 112, 4475-4479.

bakteriobójcze nanocząstek ZnO. Niemniej jednak, należy podkreślić fakt, że do tej pory nie powstał model, który w sposób jasny wiązałby właściwości przeciwbakteryjne nanocząstek z wartością tego parametru. Między innymi wzmiankowano, że nanomateriały o dodatnim potencjale powierzchniowym wykazywały wysoką skłonność do zwalczania drobnoustrojów (w stężeniu 50 i 100 $\mu\text{g/ml}$ w stosunku do bakterii Gram-ujemnych i Gram-dodatnich) podczas gdy nanocząstki ZnO o tej samej wielkości, ale naładowane ujemnie nie powodowały znaczącego hamowania wzrostu tych samych patogenów¹⁶⁴. Tłumaczono to faktem, że oddziaływanie nanocząstek ZnO o dodatnim potencjale powierzchniowym z ujemnie naładowaną błoną bakteryjną wzmacnia wytwarzanie reaktywnych form tlenu oraz prowadzi do powstania naprężeń mechanicznych w błonie i powoduje jej depolaryzację¹⁶⁵. Stwierdzono także, że ładunek powierzchniowy ma wpływ na stopień cytotoksyczności nanocząstek ZnO wobec komórek nowotworowych, co sprawia, że w odniesieniu do tych materiałów jest on jednym z częściej sprawdzanych parametrów. Chociaż wyniki badań sugerują, że dodatnio naładowane nanocząstki są lepszymi kandydatami w leczeniu raka, to ich szybkie usuwanie z układu krążenia przez układ siateczkowo-śródbłonkowy może zapobiegać ich dotarciu do miejsca celowego. Z kolei, ujemnie naładowane nanocząstki ZnO charakteryzują się niższą selektywnością wobec komórek nowotworowych i jednocześnie wykazują właściwości pożądane do zastosowań terapeutycznych (między innymi niższy stopień rozpuszczania). W związku z powyższym, trudno jednoznacznie stwierdzić, jaki ładunek powierzchniowy jest najbardziej korzystny w świetle aplikacji biomedycznych.

Najwyższe bezwzględne wartości potencjału Zeta (**tabela 20**) otrzymano dla próbek otrzymywanych z azotanu (V) i chlorku cynku strąconych wodorotlenkiem sodu, co sugeruje ich największy stopień stabilności elektrostatycznej w zawiesinie, w której proces aglomeracji będzie zachodził najwolniej. Generalnie, przyjmuje się, że w stabilnych układach wartości bezwzględne potencjału Zeta są wyższe niż 30 mV¹⁶⁶. Jest to zarazem warunek konieczny wystąpienia stabilności dyspersji wodnej cząstek¹⁶⁷.

¹⁶⁴ M. Arakha, M. Saleem, B. Mallick, *et al.* *The effects of interfacial potential on antimicrobial propensity of ZnO nanoparticle. Scientific Reports* 5, 9578 (2015).

¹⁶⁵ *Ibidem.*

¹⁶⁶ P. Pomastowski, E. Dziubakiewicz, B. Buszewski, *Potencjał Zeta, jego rola i znaczenie. Analityka Nauka i Praktyka*, (2012) 2, 19-23.

¹⁶⁷ Red. A. Świdarska-Środa, *Świat Nanocząstek...op. cit.*

Tabela 20: Wartości potencjału Zeta uzyskane dla nanocząstek syntetyzowanych z udziałem różnych prekursorów cynku (azotanu(V) oraz chlorku) i odmiennych odczynników strącających NH₄OH, NaOH, KOH).

Precursor jonów cynku	Odczynnik strącający	Potencjał Zeta ξ (mV)
azotan (V) cynku	NH ₄ OH	-2,33
	NaOH	38,85
	KOH	31,08
chlerek cynku	NH ₄ OH	-26,58
	NaOH	-33,04
	KOH	-19,76

Warto zwrócić uwagę, wykazujące podobny kształt i rozmiar nanoproszki strącane NaOH i KOH charakteryzują się jednocześnie zbliżonymi wartościami potencjału Zeta (odpowiednio $\xi = 38,85$ mV oraz $\xi = 31,08$ mV). Znaczny spadek wartości tego parametru w badanym pH (do -2,33 mV) pojawia się w przypadku użycia innego reagenta alkalizującego jakim jest NH₄OH. Powiązane jest to z modyfikacją kształtu i rozmiaru nanoproszków w stosunku do pozostałych próbek otrzymywanych z azotanu cynku (V) oraz znacznym zwiększenie udziału pasma defektowego (*DLE*) na widmach luminescencji (ukazane wcześniej, **rys. 14** bądź **tabela 13**).

Tak niska bezwzględna wartość potencjału Zeta sugeruje bardzo silną aglomerację i sedymentację nanocząstek w wodnej zawieszynie. Pośrednie bezwzględne wartości tego parametru uzyskano dla próbek powstałych z chlorku cynku strącanych wodą amoniakalną oraz wodorotlenkiem potasu (odpowiednio 26.58 mV dla NH₄OH i 19.76 mV w przypadku KOH). Mieszczą się one w zakresie (15-30) mV uznawanym za próg nieznacznej dyspersji zawiesiny.

Podsumowując, najbardziej stabilne układy koloidalne przy neutralnym pH są tworzone w przypadku nanocząstek syntetyzowanych przy użyciu azotanu cynku i strącanych NaOH i KOH oraz chlorku cynków alkalizowanych NaOH. Odpowiedni stopień dyspersji w wodzie bądź też w innych płynach obojętnych fizjologicznie stanowi jeden z podstawowych czynników determinujących możliwość ich użycia w bioaplikacjach. Niemniej jednak, należy pamiętać, że są to nanocząstki bez dodatkowej funkcjonalizacji powierzchni. Zwykle, aby poprawić dyspersję nanocząstek w cieczach i ograniczyć stopień ich oddziaływań dokonuje się odpowiednich funkcjonalizacji

pokrywając je zazwyczaj odpowiednią otoczką, co niewątpliwie może przyczynić się do zmian wartości potencjału Zeta.

4.5.3 Analiza składu chemicznego nanocząstek ZnO - wyniki pomiarów EDX

W tabeli 21 zawarto wyniki badań EDX (*ang. Energy dispersive X-ray spectroscopy*), które pozwoliły na jakościową i ilościową analizę składu pierwiastkowego badanych próbek.

Tabela 21: Zawartość poszczególnych pierwiastków (% atom.) w nanocząstkach ZnO otrzymywanych z azotanu (V) cynku oraz chlorku cynku mierzona metodą EDX.

Precursor jonów cynku	Odczynnik strącający	Zn (%)	O (%)	N (%)	Cl (%)
azotan(V) cynku	NH ₄ OH	40,5±0,5	54,7±0,4	4,8±0,4	0
	NaOH	41,5±0,5	55,3±0,5	3,2±0,4	0
	KOH	44,5±0,5	52,7±0,4	2,8±0,4	0
chlorek cynku	NH ₄ OH	53,2±0,9	43,9±0,4	0	2,9±0,1
	NaOH	40,1±0,5	49,2±0,4	0	10,7±0,1
	KOH	46±0,7	51±0,4	0	3±0,1

W próbkach otrzymywanych z azotanu (V) cynku zauważalny jest deficyt atomów cynku w stosunku do atomów tlenu. Może on być związany z pojawieniem się luk cynkowych V_{Zn}. Dodatkowo, w objętości badanych próbek widoczna jest obecność azotu, którego źródła należy szukać w użytych do syntezy reagentach (azotan (V) cynku, woda amoniakalna, NH₄OH). Najwyższą jego zawartość wykazują próbki otrzymywane z azotanu cynku i jednocześnie stręcane wodą amoniakalną.

W przypadku nanocząstek otrzymywanych z chlorku cynku alkalizowanych NH₄OH obserwowalny jest nadmiarowy udział atomów cynku w stosunku do tlenu w odróżnieniu do pozostałych próbek, w których mamy do czynienia z sytuacją odwrotną (tabela 21). We wszystkich nanocząstkach syntezowanych z udziałem chlorku cynku stwierdzono zawartość chloru. Zastanawiający jest jego duży udział (aż 10,7%) w próbce stręcanej NaOH. Może to wynikać z możliwości wytworzenia się osobnej fazy. Należy mieć na uwadze, że uzyskane wyniki obarczone są dużym błędem i obrazują ogólne tendencje dotyczące zawartości poszczególnych pierwiastków w próbkach. Wynika to z faktu, że metoda ta jest mało adekwatna do analizy ilościowej pierwiastków lekkich i wykazuje ograniczone możliwości ich detekcji. Jednoznaczna kwantyfikacja ich zawartości w próbce jest w tym przypadku znacznie utrudniona.

4.5.4 Spektroskopia Ramana

Pomiary spektroskopii Ramana mogą być źródłem ważnych informacji na temat zaburzeń strukturalnych i defektów w nanokryształach. Są więc istotnym narzędziem pozwalającym na ocenę jakości charakteryzowanych próbek. Nanocząstki ZnO o heksagonalnej strukturze wurcytu wykazują grupę przestrzenną $P6_3mc$. Każda komórka elementarna ZnO będzie więc zawierać 4 atomy ($n=4$), co będzie dawało $3n=12$ gałęzi fononowych. W tym należy wyróżnić 3 mody akustyczne: 1 podłużny (*LA-ang. longitudinal acoustic*) i 2 poprzeczne (*TO-ang. transverse optical*) oraz $3n-3=9$ modów optycznych, do których z kolei należą 3 podłużne (*LO – ang. longitudinal optical*) oraz 6 poprzecznych (LO). Dla teoretycznych kryształów ZnO wykazujących doskonałą jakość krystalograficzną tylko fonony optyczne z punktu $\Gamma(k=0)$ w strefie Brillouina będą występowały w rozpraszaniu Ramanowskim pierwszego rzędu. Zgodnie z teorią grup, w ZnO o strukturze wurcytu można wyróżnić następujące mody optyczne:

(8) $\Gamma_{opt}=A_1+2B_1+E_1+2E_2$ ^{168, 169}, gdzie:

A_1 , E_1 i E_2 są modami pierwszego rzędu, aktywnymi w spektroskopii Ramana. Zarówno mody A_1 i E_2 posiadają składowe podłużne (*LO, ang. longitudinal optical*) i poprzeczne (*TO, ang. transversal optical*), charakteryzujące się różnymi częstotliwościami drgań. Mody B_1 , nazywane też modami niemymi (*ang. silent modes*) są generalnie nieaktywne w spektroskopii Ramana i IR. Dla drgań modów E_2 jedna z podsieci jest zasadniczo w spoczynku, podczas gdy w drugiej sąsiednie atomy poruszają się w przeciwnych kierunkach. Wyróżnia się zatem tryb E_{2L} (*ang. low-niski*), występujący przy niższych wartości liczb falowych (λ^{-1}), który wiąże się z drganiami cięższej podsieci związanej z atomami Zn oraz mod E_{2H} (*ang. high-wysoki*) dotyczący wibracji lżejszych atomów podsieci tlenowej i umiejscowiony przy wyższych liczbach falowych.

Badane obiekty mają charakter mikrokryształitów, które próbujemy charakteryzować metodami typowymi dla materiałów litych. Jedną z metod sprawdzenia, czy takie podejście może być uzasadnione w przypadku małych obiektów, (rzędu kilkudziesięciu nanometrów) jest spektroskopia Ramanowska. Analiza badanych nanocząstek wykazała, że w uzyskanych widmach widoczne są mody charakterystyczne dla objętościowych kryształów ZnO, co potwierdza słuszność tego podejścia.

¹⁶⁸ T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, *Raman Effect in Zinc Oxide*, Physical Review (1966) 142, 2, 570-574.

¹⁶⁹ H. Morkoç, Ü. Özgür: *Zinc Oxide: Fundamentals...op.cit.*

W próbkach syntetyzowanych z użyciem azotanu na widmach Ramana zidentyfikowano podstawowe mody świadczące o istnieniu ZnO w strukturze wurcytu, które zlokalizowano dla następujących wartości liczb falowych $\tilde{\nu}$ ($1/\lambda$): 99 cm^{-1} (E_{2L}), 400 cm^{-1} $A_1(\text{TO})$, 438 cm^{-1} (E_{2H}), 585 cm^{-1} (słabo zarysowany pik) $A_1(\text{LO})/E_1(\text{LO})$. Wydatny, ostry pik w okolicach 438 cm^{-1} (mod $E_2\text{ high}$) jest najsilniejszym modem w strukturze krystalicznej wurcytu, odnosi się do drgań symetrycznych rozciągających O-Zn-O i jest szczególnie wrażliwy na wewnętrzne naprężenia w materiale. Warto zauważyć, że na uzyskanych widmach Ramanowskich (**rys.18**) jego intensywność w relacji do pozostałych obserwowanych pików zmienia się wraz ze składem chemicznym wyjściowego roztworu użytego do syntezy nanocząstek ZnO. Próbki otrzymane z azotanu cynku strącane wodą amoniakalną charakteryzują się najsłabiej uwydatnionym modem E_{2H} (437 cm^{-1}) w porównaniu do widm Ramanowskich pozostałych próbek z serii. Taka zmiana intensywności może wynikać ze złamania translacyjnej symetrii kryształu na skutek występowania defektów i zanieczyszczeń¹⁷⁰. Widoczna asymetria tego pików może być odzwierciedleniem występującego nieuporządkowania w sieci krystalograficznej lub anharmonicznym oddziaływaniom fonon-fonon¹⁷¹. Z kolei słabiej zarysowane drgania $A_1(\text{LO})/E_1(\text{LO})$ są zazwyczaj powiązane z występowaniem kompleksów defektów strukturalnych dotyczących cynku międzywęzłowego i luk cynkowych w sieci ZnO. Ich obecność może także być przejawem istnienia domieszek w kryształach¹⁷².

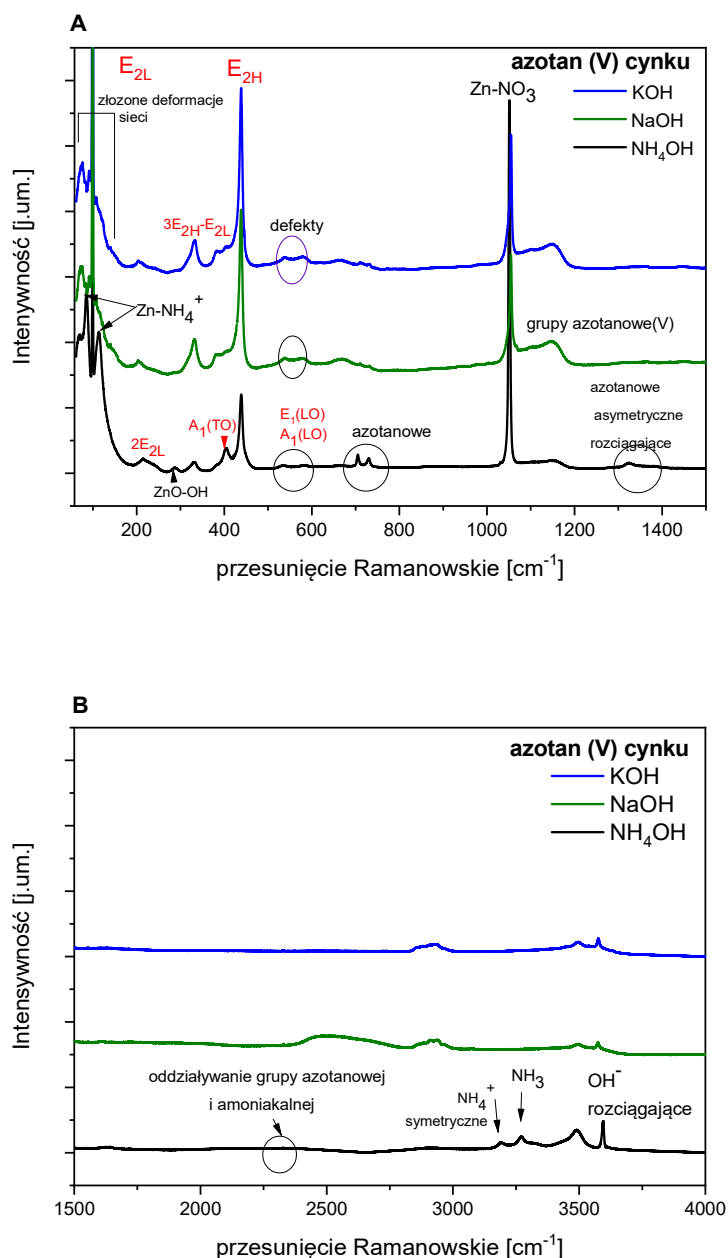
Mody fononowe drugiego rzędu związane z ZnO zaobserwowano w okolicach 213 cm^{-1} , co przypisano drganiom pozapłaszczyznowym $2E_{2L}$. Obecność modów rozpraszania wielofonowego odnotowano dla wartości liczb falowych: 330 cm^{-1} i 660 cm^{-1} , co można przypisać drganiom harmonicznym płaszczyznowym odpowiednio $3E_{2H}-E_{2L}$ oraz $2(E_{2H}-E_{2L})$. W obszarze niskich wartości przesunięcia Ramanowskiego $\sim(60-138)\text{ cm}^{-1}$ zauważalne są drgania świadczące o złożonej deformacji sieci (*ang. complex lattice deformation*). Znacznie podniesione tło w tym zakresie jest najprawdopodobniej efektem obecności grup azotanowych (V).

¹⁷⁰ R. S. Zeferino, M. B. Flores, U. Pal, *Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO nanoparticles*. Journal of Applied Physics (2011), 109, 014308.

¹⁷¹ R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez *et al.*, *Temperature dependence of Raman scattering in ZnO*, Physical Review B (2007), 75, 165202.

¹⁷² M. Schumm, *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures*. Praca doktorska. Würzburg, 2008.

Oprócz modów fononowych związanych bezpośrednio ze strukturą wurcytu ZnO zaobserwowano drgania, których obecność wskazuje występowanie atomów cynku w sąsiedztwie innych grup funkcyjnych.



Rys. 18: Widma Ramanowskie nanocząstek ZnO otrzymanych z azotanu (V) cynku strączanych NH₄OH, NaOH i KOH. Dla lepszej przejrzystości pokazano wykresy w dwóch zakresach pomiarowych **A:** $\lambda^{-1}\epsilon <60-1500> \text{cm}^{-1}$ i **B:** $\lambda^{-1}\epsilon <1500-4000> \text{cm}^{-1}$.

Pojawiające się w przypadku próbek strączanych wodą amoniakalną szerokie maksima w okolicach 84 i 113 cm^{-1} pochodzą najprawdopodobniej od grup azotanowych (V) oddziałujących z Zn oraz NH₄⁺. Występujące tu rozszczepienie (piki 84 cm^{-1} i 113 cm^{-1})

sugeruje występowanie faz mniejszościowych i może być związane z występowaniem defektów powstających na skutek rozpychania sieci krystalicznej przez dodatkowe grupy funkcyjne. Duże poszerzenie tych sygnałów może świadczyć o pojawiającej się amorfizacji struktury wurecytu ZnO i jej zdefektowaniu. Maksima w okolicach 69 i 138 cm^{-1} związane są z drganiami deformacyjnymi grup Zn-OH, które w postaci drgań płaszczyznowych „nożycowych” pojawiają się także w zakresie (367-384) cm^{-1} . Szerokie, słabo zarysowane piki w okolicach 237 cm^{-1} oraz 287 cm^{-1} dotyczą odpowiednio drgań pozapłaszczyznowych (237 cm^{-1}) i płaszczyznowym (287 cm^{-1}) związanych z ZnO-OH.

W przypadku próbek, do syntezy których wykorzystano azotany (V) cynku można spodziewać się formowania się kompleksów związanych z azotem. Przejawem ich są obecne na widmach wyraźne maksima zlokalizowane w 705 cm^{-1} , 720 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} które są odpowiedzialne za drgania grupy azotanowej oddziałujących z innymi ligandami jak NH_4 (pik 705 cm^{-1}) oraz jonami Zn^{2+} (720 cm^{-1} , 1051 cm^{-1}).

W przypadku próbki strącanej wodą amoniakalną widoczny jest dodatkowo (a nieobecny w pozostałych próbkach), słaby, szeroki sygnał o maksimum zlokalizowanym 1640 cm^{-1} . Pochodzi on najprawdopodobniej od deformacyjnych drgań przypisywanych wodzie międzykrystalicznej. Związane z nią drgania rozciągające pojawiają się również około 3320 cm^{-1} . Nanocząstki otrzymanywane z azotanu i strącane wodnym roztworem amoniaku charakteryzują się dużym zagęszczeniem pików w zakresie od 3075 do 3685 cm^{-1} . W obszarze tym, oprócz zdublowanych rozciągających drgań pochodzących od wody międzykrystalicznej można zaobserwować mody rozciągające $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (pozycja 3485 cm^{-1}) i $\text{NH}_4^+ \text{- H}_2\text{O}$ (pik 3430 cm^{-1}). Najbardziej wydatny w przypadku próbki alkalizowanej wodą amoniakalną wąski pik przy 3595 cm^{-1} odpowiada rozciągającym drganiom związanym z grupami OH^- . Najważniejsze, zaobserwowane mody drgań pojawiające się na widmach nanocząstek otrzymanywanych z azotanu cynku zestawiono w **tabeli 22**.

Tabela 22: Zbiorcze dane dotyczące zaobserwowanych modów drgań na widmach Ramana odnoszących się do nanocząstek otrzymywanych z azotanu cynku(V). Analizę sporządzono na podstawie pracy¹⁷³.

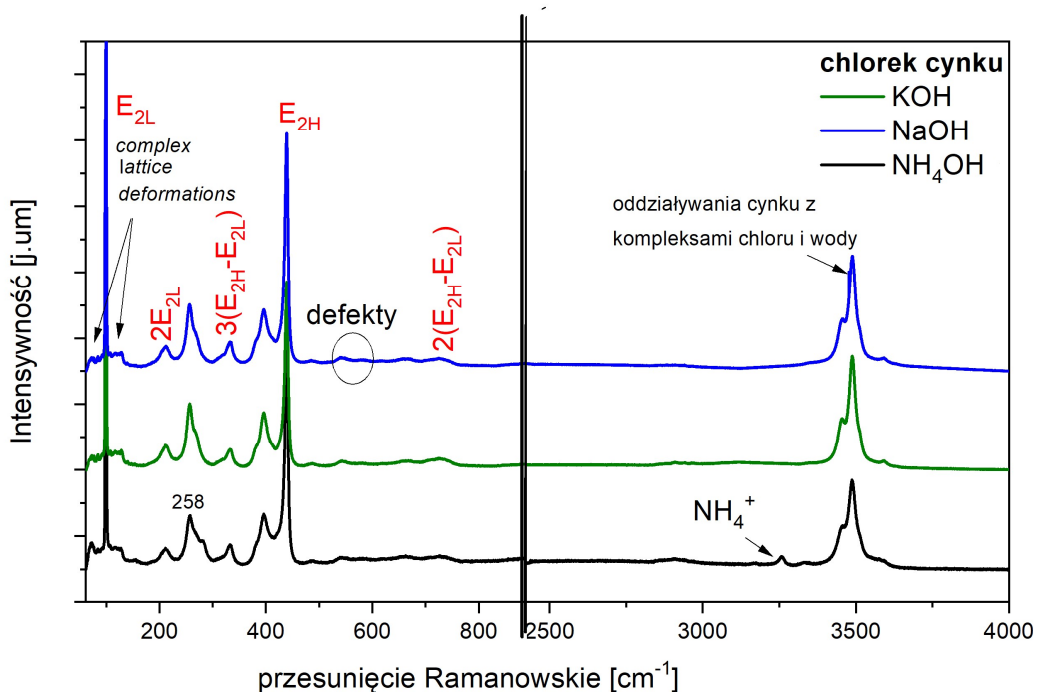
Mody drgań zaobserwowane na widmach Ramana nanocząstek otrzymanych z azotanu cynku(V)		
Lokalizacja pików [cm⁻¹]	Nazwa grupy/kompleksu	Rodzaj drgania
69, 138	<i>Zn-OH</i>	<i>Complex lattice deformations</i> , między tlenem a metalami alkalicznymi, drgania wskazujące na charakterystyczne grupy przestrzenne, w tym przypadku drgania związane ze strukturą krystaliczną wurtytu
84	<i>NO₃-NH₄⁺</i>	
113	<i>NO₃-Zn</i>	
99, 694	<i>Zn</i>	E _{2L}
213	<i>ZnO</i>	2E _{2L} płaszczyznowe
237	<i>ZnO-OH</i>	pozapłaszczyznowe
287	<i>ZnO-OH</i>	płaszczyznowe
330, 660	<i>ZnO</i>	3E _{2H} -E _{2L} 2(E _{2H} -E _{2L})
367-384	<i>Zn-OH</i>	Deformacje płaszczyznowe, nożycowe
405	<i>ZnO</i>	A ₁ (TO) asymetryczne ZnO
438	<i>O-Zn-O</i>	E _{2H} , symetryczne rozciągające
533,584	<i>nieokreślone defekty</i>	Defekty związane z tlenem, możliwość istnienia domieszki, międzywęzłowe jony cynku
~650-700	<i>OH-Zn</i>	deformacyjne w płaszczyźnie
705	<i>NO₃⁻ - NH₄</i>	Azotanowe w sąsiedztwie NH ₄
700-740	<i>NO₃⁻ - Zn</i>	Azotanowe, deformacja w płaszczyźnie, drgania nożycowe
1031		
1051	<i>Zn - NO₃⁻</i>	symetryczne rozciągające
1151, 2326	<i>NO₃⁻ - NH₄⁺</i>	Asymetryczne rozciągające oddziaływanie grup azotanowych i amoniakalnych
1290-1380	<i>NO₃⁻</i> <i>OH-Zn</i>	Nałożenie drgań: grup azotanowych, rozciągających, asymetrycznych (ostrzejsze linie) OH-Zn, rozciągające asymetryczne (szersze linie)
1620-1650, 3320	<i>H₂O</i>	słaby szeroki sygnał od wody międzykrystalicznej, deformacyjne, rozciągające (3320cm ⁻¹)
3190	<i>NH⁺</i>	Symetryczne, rozciągające
3272	<i>NH₃</i>	Asymetryczne, rozciągające
3430	<i>NH₄⁺-H₂O / OH⁻</i>	rozciągające
3485	<i>NH₃-H₂O / OH⁻</i>	rozciągające
3595	<i>OH⁻</i>	rozciągające

¹⁷³ G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*. John Wiley & Sons, New York 1994.

Na widmach Ramanowskich nanocząstek otrzymywanych z chlorku cynku dominują ostro zarysowane, intensywne w relacji do pozostałych pików refleksy związane ze strukturą wurreytu ZnO i dotyczącą modów drgań E_{2L} i E_{2H} . Widoczny mod $A_1(TO)$ ulega przesunięciu w kierunku niższych liczb falowych (**tabela 23**), co jest najprawdopodobniej efektem oddziaływania z atomami chloru, który jest cięższym pierwiastkiem. Masa atomowa pierwiastków oraz siła wiązania między atomami w sieci krystalicznej są istotnymi parametrami mającymi wpływ na częstotliwości drgań obserwowalnych na widmach Ramana¹⁷⁴. Pozapłaszczyznowe drgania deformacyjne ZnO reprezentowane przez pik 212 cm^{-1} charakteryzują się znacznym poszerzeniem linii, co może wynikać z częściowej amorfizacji struktury wynikającej z sąsiedztwa z grupami ligandów i oddziaływań z grupami OH. Oprócz typowych dla wurreytowego ZnO drgań pojawiają się wyraźne, szerokie mody świadczące o istnieniu wiązań Zn-Cl, lokalizowane w okolicach $\sim 258\text{ cm}^{-1}$ ¹⁷⁵. Znaczne jego poszerzenie w stronę większych liczb falowych w przypadku nanocząstek strąconych NH_4OH wynika z dodatkowego oddziaływania z grupami amoniakalnymi i grupami OH^- . Podobnie, asymetryczność modu $3(E_{2H}-E_{2L})$ wynikająca z pojawienia się dodatkowego ramienia w okolicach $(300-320)\text{ cm}^{-1}$ jest rezultatem oddziaływań kompleksów chlorkowo-cynkowych z grupami hydroksylowymi.

¹⁷⁴ T. Thongtem, S. Jattukul, A. Phuruangrar, S. Thongtem, *The effect of H₂O and PEG on the morphologies of ZnO nanostructures synthesized under microwave radiation*, J. Alloys Compounds 497 (2010), 654-657.

¹⁷⁵ Ü. Alver, A. Tanrıverdi, Ö. Akgül, *Hydrothermal preparation of ZnO electrodes synthesized from different precursors for electrochemical supercapacitors*, Synthetic Metals, (2016), 211, 30-34.



Rys. 19: Widma Ramanowskie nanocząstek ZnO otrzymanych z chlorku cynku strączanych NH_4OH , NaOH i KOH . Pominięto obszar widma, który nie wnosi istotnych informacji.

Tabela 23: Zbiorcze dane dotyczące zaobserwowanych modów drgań na widmach Ramana odnoszących się do nanocząstek otrzymywanych z chlorku cynku. Analizę sporządzono na podstawie pracy¹⁷⁶.

Mody drgań Ramana zaobserwowane na widmach Ramana nanocząstek otrzymanych z chlorku cynku ZnCl_2		
Lokalizacja pików [cm^{-1}]	Nazwa grupy/kompleksu	Rodzaj drgania
94-120		Complex lattice deformations wynikające z obecności innych faz, kompleksy chlorkowe łączące z sobą $\text{NH}_3\text{-OH-Cl}$
99		E_{2L}
212	ZnO	Drgania deformacyjne poza płaszczyznę, duże poszerzenie linii
254	Zn-Cl	
438	O-Zn-O	E_{2H}
485	OH-Zn	Drgania deformacyjne poza płaszczyznę
600-650	$\text{Zn}[\text{OH}_x^-, \text{Cl}_x^-]_4$	Oddziaływania deformacyjne w kompleksach wody, chloru związanych z cynkiem
~700	$\text{Zn}[\text{NH}_3^-, \text{Cl}_x^-]_4$	Oddziaływania deformacyjne w kompleksach amoniaku i chloru związanych z cynkiem
3171	NH_4^+	Drgania grupy amoniakalnej symetryczne

¹⁷⁶ G. Socrates, *Infrared...op.cit.*

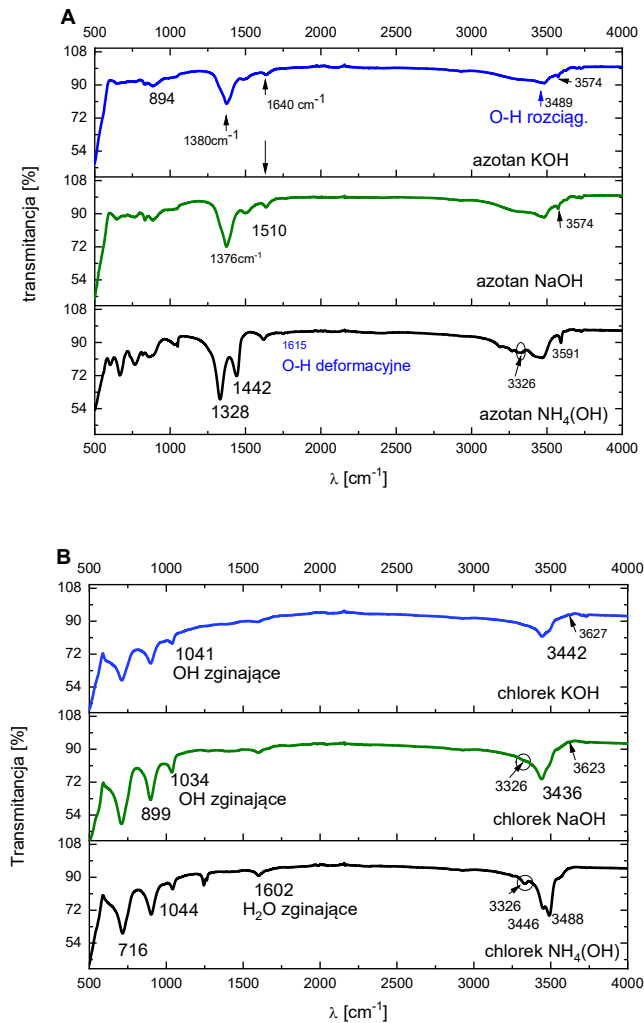
Mody drgań Ramana zaobserwowane na widmach Ramana nanocząstek otrzymanych z chlorku cynku ZnCl ₂		
3256	NH_4^+	Drgania grupy amoniakalnej asymetryczne
3335		Interakcja amoniaku z kompleksami cynkowymi zawierającymi chlor i grupę OH
3453	$Zn^{2+}[OH_x^-, Cl_y^-]; y > x;$ $x + y = 4$	drżania rozciągające związane z oddziaływaniem cynku z kompleksami chloru i wody
3487	$Zn^{2+}[OH_x^-, Cl_y^-]; x+y=4$	Drgania rozciągające związane z oddziaływaniem cynku z kompleksami chloru i wody
3759	$ZnOH (H_2O)$	Drgania hydratacyjnego kompleksu z wodą

4.5.5 Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera

Właściwości ZnO n-typu wiążane są z występowaniem luk, centrów barwnych, w których elektrony pułapkowane są przez luki, cynk międzywęzłowy. Jednym z częstszych zanieczyszczeń w materiałach tlenkowych jest wodór, który bierze udział w przewodnictwie typu n w ZnO. Teoretyczne i eksperymentalne badania wskazują, że w ZnO pełni funkcję płytkiego donora występując w miejscach międzywęzłowych lub w lukach tlenowych^{177, 178}. Może także pasywować rodzime defekty przyczyniając się do zmian we właściwościach optycznych ZnO. Spektroskopia IR jest szeroko stosowana do pomiaru między innymi modów drgań związanych z wodorem, którego inkorporacji trudno uniknąć podczas procesu wzrostu kryształów ZnO. Wprawdzie w kontekście aplikacji biomedycznych nie jest wymagana kontrola typu przewodnictwa w odróżnieniu od zastosowań optoelektronicznych, niemniej jednak, jego obecność w próbkach może odgrywać istotną rolę w kształtowaniu bio właściwości nanocząstek. Poza tym, obecność innych indywidualów chemicznych i ich kompleksów, które często są adsorbowane na powierzchni nanocząstek może mieć istotny wpływ na luminescencję badanych materiałów. Ma to związek z faktem, że ZnO jest materiałem silnie sensorowym, a jego powierzchnia może być pokryta chociażby parą wodną, grupami hydroksylowymi czy dwutlenkiem węgla.

¹⁷⁷ J. Koßmann and C. Hättig, *Investigation of interstitial hydrogen and related defects in ZnO*, *Physical Chemistry and Chemical Physics* (2012), 14, 16392.

¹⁷⁸ C. G. Van de Walle, *Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide*, *Physical Review Letter* (2000), 85, 5, 1012-1015.



Rys. 20: Widma transmitancji FTIR próbek ZnO przygotowanych przy użyciu sześciowodnego azotanu (**A**) oraz bezwodnego chlorku (**B**) strącane odpowiednio wodorotlenkiem potasu, sodu oraz wodą amoniakalną.

Przedstawione na *rys. 20* widma transmitancji FTIR wyraźnie zależą od rodzaju prekursora cynku użytego podczas syntezy. Obserwowane sygnały związane są z kilkoma grupami funkcyjnymi obecnymi w wyjściowych prekursorach. Znacznie mniejsze zróżnicowanie widm widoczne jest w przypadku zastosowanie tego samego prekursora cynku (chlorku bądź azotanu), ale odmiennych odczynników strącających – NH₄OH, NaOH, KOH. Charakterystyczne dla ZnO pasma widma podczerwieni, związane z drganiami rozciągającymi metal-tlen (Zn-O) zazwyczaj zawarte są w obszarze (300-680) cm⁻¹. Uzyskane wykresy, ze względów technicznych, obejmują tylko nieznaczną część tego zakresu pomiarowego są więc trudne do jednoznacznej interpretacji. We wszystkich badanych próbkach zarysowane jest pasmo absorpcji obejmujące zakres od 3300 do ok. 3600 cm⁻¹, co odpowiada drganiom rozciągającym grup hydroksylowych oraz cząsteczek wody występującej na powierzchni i między

warstwami ZnO. Warto zauważyć, że pasmo to jest umiejscowione w zakresie niższych wartości liczb falowych w porównaniu do drgań rozciągających O-H w wodzie (3600 cm^{-1}). Może to być między innymi związane z tworzeniem się wiązań wodorowych łączących wodę międzywarstwową i „gościnnie” występujące aniony¹⁷⁹. Na obecność zaabsorbowanej wody w nanocząstkach może także wskazywać słabo zaznaczone pasmo absorpcji pojawiające się przy około 1640 cm^{-1} , które przypisywane jest modom zginającymi cząsteczek H_2O bądź też wodzie koordynującej grupy NO_3^- . Dodatkowo widoczne piki przy częstotliwości 3574 cm^{-1} obserwowane były wcześniej na widmach ZnO otrzymanego metodą hydrotermalną mikrofalową. Interpretacja tego modu rozciągającego łączyła go z defektem związanym z wodorem składającym się z pojedynczego wiązania O-H zorientowanego wzdłuż osi c kryształu¹⁸⁰. Linię ten przypisywano również do wiązania O-H zaburzonego przez sąsiedni atom Li¹⁸¹.

Wszystkie widma transmitancji próbek ZnO, które powstały z azotanu cynku zawierają wyraźny pik w okolicach 1380 cm^{-1} , który dotyczy asymetrycznych drgań rozciągających grup NO_3^- . Dodatkowo, w przypadku próbek strączonych wodą amoniakalną wyodrębnialne są dwa maksima zlokalizowane około 1328 cm^{-1} oraz 1442 cm^{-2} . Ich pojawienie się związane jest z oddziaływaniem ze sobą grup azotanowych NO_3^- , amoniakalnych NH_4^+ , cząsteczek wody¹⁸² i istnieniem lokalnie występującej fazy NH_4NO_3 . Pojawiające się, słabo zarysowane piki w okolicach 827 cm^{-1} świadczą o obecności grup NO_3^- i dotyczą drgań symetrycznych rozciągających. Podobne grupy i ich interakcje zanotowano we wcześniej ukazanych widmach Ramana.

W przypadku nanocząstek ZnO uzyskiwanych z udziałem chlorku cynku charakterystyczne są wspólne dla wszystkich próbek wyraźnie naznaczone pasma przy 716 cm^{-1} , 899 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} , wcześniej opisywane przez Srivastava i Secco¹⁸³ w powiązaniu z fazą simonokolleitu ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Odnoszą się one do drgań kołyszących ZnOH, które charakteryzują się dużą intensywnością na widmach

¹⁷⁹ K. Nejati, A. Akbari, S. Davari et al., *Zn-Fe-layered double hydroxide intercalated with vanadate and molybdate anions for electrocatalytic water oxidation*. *New Journal of Chemistry* (2018), 42.

¹⁸⁰ E. V. Lavrov, F. Börrnert, and J. Weber, *Dominant hydrogen-oxygen complex in hydrothermally grown ZnO*, *Physical Review B* 71, (2005), 035205.

¹⁸¹ L. E. Halliburton, L. Wang, L. Bai et al., *Infrared absorption from OH⁻ ions adjacent to lithium acceptors in hydrothermally grown ZnO*, *Journal of Applied Physics* (2004), 96, 7168.

¹⁸² D. J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K. R. Asmis, D. M. Neumark, *Infrared Spectroscopy of the Microhydrated Nitrate Ions $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_{1-6}$* , *The Journal of Physical Chemistry A*, (2009), 113, 7584–7592.

¹⁸³ O. K. Srivastava, E. A. Secco, *Studies on metal hydroxy compounds. II. Infrared spectra of zinc derivatives $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\beta\text{-ZnOHCl}$, ZnOHF , $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, and $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$* , *Canadian Journal of Chemistry* (1967), 45, 6, 585–588.

monohydratu wodorotlenku chlorku cynku¹⁸⁴. Inna praca pasma 720 cm⁻¹ oraz 899 cm⁻¹ wiąże z modami drgań rozciągających jonów chlorkowych¹⁸⁵. Zanieczyszczenie dodatkową fazą w postaci simonkolleitu jest dodatkowo potwierdzone badaniami XRD, gdzie na wcześniej ukazanych dyfraktogramach próbek otrzymywanych z chlorku cynku obserwujemy dodatkowe piki Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O (ICSD No. 77-2311) (tabela 17).

Szczególnie wyraźna w przypadku nanocząstek alkalizowanych NH₄OH linia 3326cm⁻¹ często interpretowana jest jako sygnał związany z wodorem obecnym w lukach cynkowych, czego poparciem są prace teoretyczne i eksperymentalne na ten temat¹⁸⁶,¹⁸⁷,¹⁸⁸. Widoczne na widmie próbek syntezowanych z udziałem NH₄OH rozszczepienie pasma związanego z rozciągającymi drganiami O-H na dwie linie 3446 cm⁻¹ i 3488 cm⁻¹ najprawdopodobniej związane jest z istnieniem oddziaływań grup hydroksylowych z amonowymi.

4.5.6 Analiza termogravimetryczna

Spadki masy stopniowo podgrzewanych produktów syntezy są wynikiem wydzielania lotnych produktów. Podnosząc w sposób kontrolowany temperaturę obserwujemy rozkład poszczególnych związków chemicznych wchodzących w skład nanocząstek. Badania termogravimetryczne są zatem pomocne przy określaniu składu badanych materiałów jak i mogą dostarczyć informacji o zachodzących reakcjach chemicznych na skutek podnoszenia temperatury. Analizie termogravimetrycznej poddano zarówno próbki otrzymywane z azotanu(V) jak i chlorku cynku. Krzywe otrzymane z pomiarów cieplnej grawimetrii rejestrujące ubytek masy w funkcji temperatury ukazano na **rys. 21 A**. **Rys. 21 B** przedstawia ułatwiającą interpretację wyników różnicową krzywą termogravimetryczną.

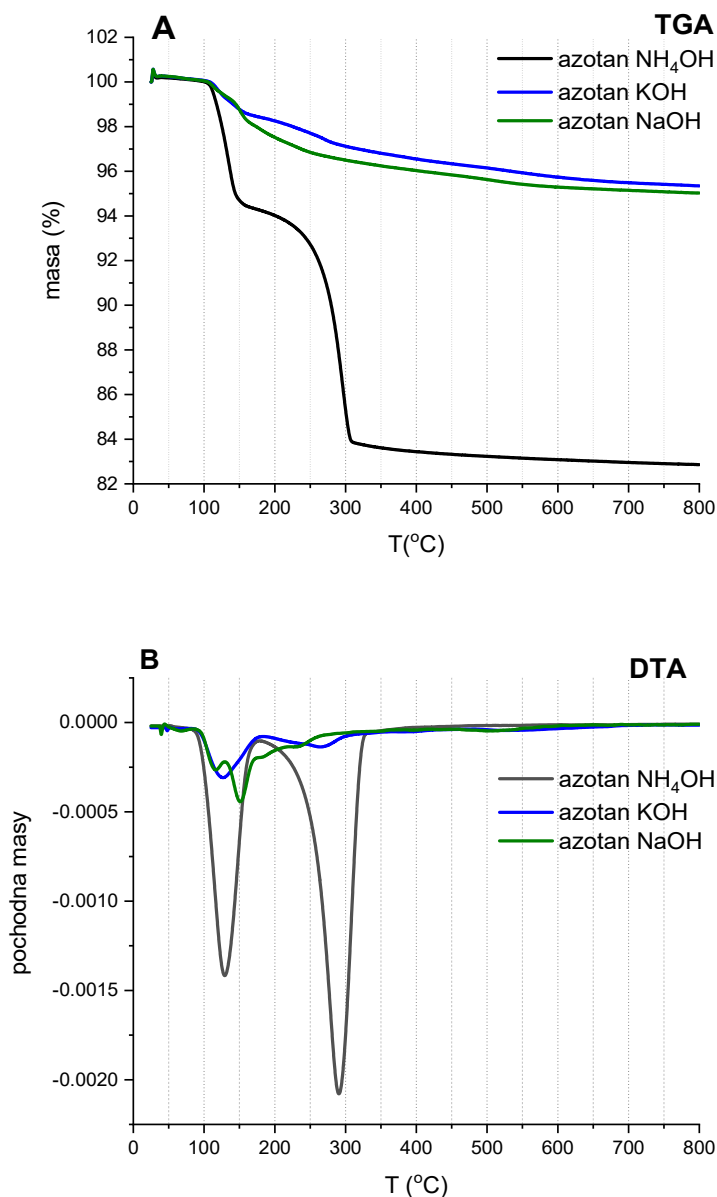
¹⁸⁴ J. Winiarski, W. Tylus, K. Winiarska et al., *XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions*, Journal of Spectroscopy (2018), 2018, 14.

¹⁸⁵ H. Tanaka, A. Fujioka, A. Futoyu, K. Kandori, T. Ishikawa, *Synthesis and characterization of layered zinc hydroxychlorides*, Journal of Solid State Chemistry (2007), 180, 7, 2061-2066.

¹⁸⁶ F. Herklotz, A. Hupfer, K.M. Johansen et al., *Infrared absorption on a complex comprising three equivalent hydrogen atoms in ZnO*, Physical Review B, (2015), 92, 155203.

¹⁸⁷ E.V. Lavrov, *Infrared absorption spectroscopy of hydrogen-related defects in ZnO*, Physica B 340, (2003), 195.

¹⁸⁸ M.G. Wardle, J.P. Goss, P.R. Briddon, *Theory of Fe, Co, Ni, Cu, and their complexes with hydrogen in ZnO*, Physical Review B 72, (2005), 155108.



Rys. 21: Krzywe otrzymane z pomiarów termograwimetrycznych: **A** – zależność masy od temperatury T; **B**- różnicowa krzywa termograwimetryczna. Wyniki uzyskane dla próbek wytwarzanych z azotanu cynku i różnych czynników strącających: NH₄OH, KOH, NaOH.

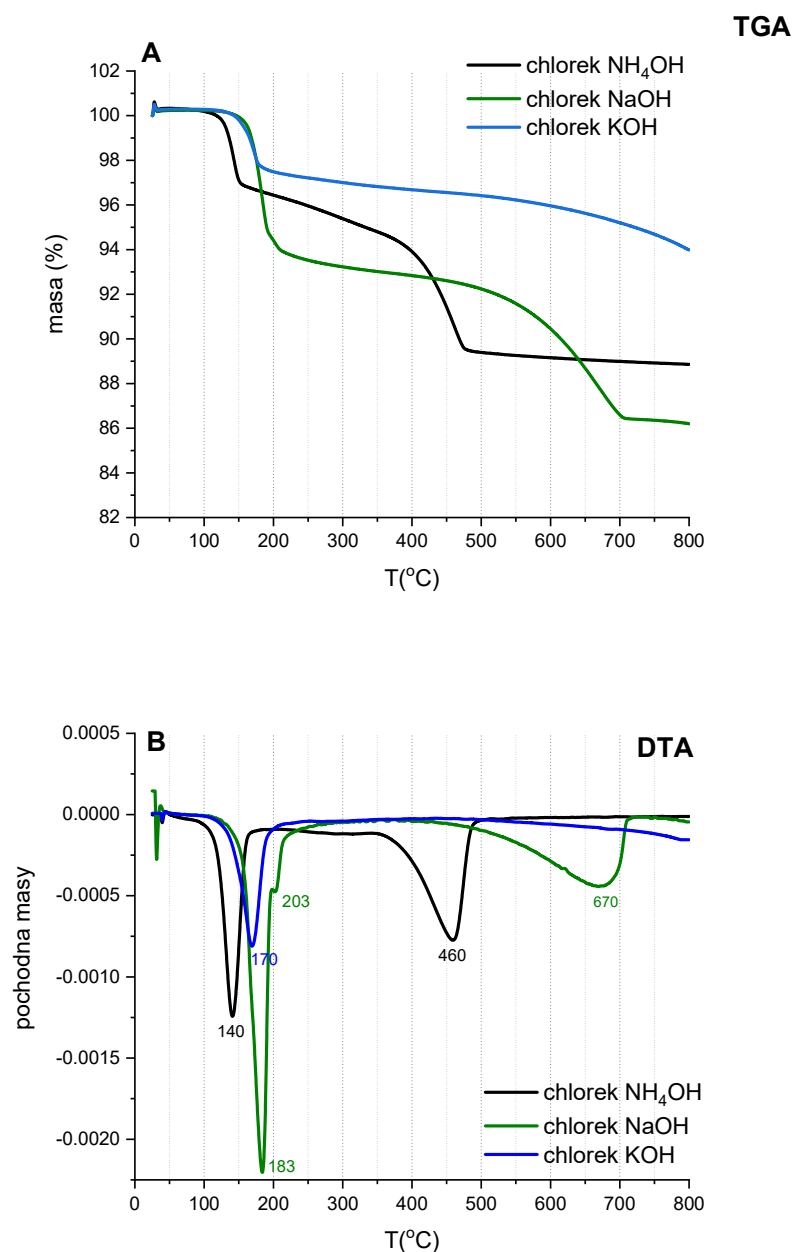
W przypadku nanocząstek ZnO, w których źródłem jonów Zn²⁺ jest azotan, a czynnikiem strącającym woda amoniakalna, do 100°C występuje obszar *plateau*, w którym nie następuje zmiana masy na skutek uwalniania lotnych składników próbek. Pierwszy wyraźny termiczny proces związany jest z temperaturą 128°C odpowiadający endotermicznemu pikowi widocznemu na krzywej DTA (ang. *differential thermal analysis*), **rys. 21 B**, czarna linia). Najprawdopodobniej związany jest od z rozkładem termicznym Zn(OH)₂, którego dekompozycja na ZnO, zgodnie z dostępną literaturą,

następuje w zakresie temperatur (110-140) °C¹⁸⁹. Nie można go zidentyfikować na widmach dyfrakcji rentgenowskiej próbek azotanowych ze względu na pokrywanie się większości pików z wurcytowym ZnO (karta PDF dla Zn(OH)₂: 00-048-10-66). W tej samej próbce, w przedziale temperaturowym od 150 do 300°C pojawia się znaczny ubytek masy (blisko 10%), który najprawdopodobniej związany jest z uwalnianiem się z próbki stechiometrycznych tlenków azotu (skrótowo NOX, ang. *Nitrogen OXides*). W tym zakresie może następować rozkład termiczny azotanu amonu NH₄NO₃, który w obecności tlenków metali może rozpoczynać się już w ~145°C¹⁹⁰. W związku z tym, że jest to sól silnego kwasu i zasady, dobrze rozpuszcza się w wodzie. Może więc tworzyć duże kryształy, których struktura krystaliczna powinna znaleźć swoje odzwierciedlenie w postaci ostrych pików na widmach XRD. Na wcześniej ukazanych dyfraktogramach nanocząstek uzyskiwanych z azotanu cynku i strąconych wodą amoniakalną (*tabela 15*), w zakresie niskich wartości kątowych pojawiają się ślady zanieczyszczeń. Są to piki zlokalizowane, około $2\theta = 22^\circ, 28^\circ, 32^\circ$, które zgodnie z kartą *PDF nr 00-047-0865* mogą odpowiadać temu związkowi. Nie stwierdzono ich obecności na widmach dyfrakcyjnych pozostałych próbek z omawianej serii pomiarowych. Warto zauważyć, że w przypadku nanocząstek strąconych wodą amoniakalną, spadek masy jest najwyższy, co jest wynikiem uwalniania nie tylko grup hydroksylowych i stechiometrycznych tlenków azotu, ale również grup amonowych. Są one nieobecne w przypadku pozostałych próbek, syntetyzowanych również z udziałem azotanu cynku, ale strąconych wodorotlenkiem potasu czy sodu. Z kolei w tych nanocząstkach możliwe jest tworzenie się różnych kompleksów cynku, grup OH z sodem, potasem i cynkiem takich jak przykładowo: Na₂Zn(OH)₄, K₂Zn(OH)₄, Zn₂(OH)₆²⁻, Zn(OH)₆⁴⁻. Występujący tu znacznie mniejszy ubytek masy (~4%) świadczy najprawdopodobniej, że są to zmiany na powierzchni. Dalej, począwszy od temperatury 300° C aż do końca zakresu pomiarowego (T=800°C) następuje powolna utrata masy. W tym zakresie nie zachodzą żadne istotne zmiany w badanych materiałach.

W przypadku nanocząstek otrzymanych z chlorku cynku ubytek masy w funkcji temperatury (**rys. 22**) dla każdej badanej próbki następują w sposób skokowy.

¹⁸⁹ Nistor S.V., Ghica D., Stefan M., Vlaicu I., Barascu J.N., Bartha C., *Magnetic defects in crystalline Zn(OH)₂ and nanocrystalline ZnO resulting from its thermal decomposition*, Journal of Alloys and Compounds (2013), 548, 222-227.

¹⁹⁰ K.Larionov, I. Mishakov, A. Gromov, A. Zenkov. *The influence of nanoxide additives on the characteristics of thermal decomposition of ammonium nitrate*. Journal of Physics: Conference Series, (2018), 1128, 1, 012065.



Rys. 22: Krzywe otrzymane z pomiarów termograwimetrycznych: **A** – zależność masy od temperatury T ; **B**- różnicowa krzywa termograwimetryczna. Wyniki uzyskane dla próbek wytwarzanych z chlorku cynku i różnych czynników strącających: NH_4OH , KOH , NaOH .

Najwyższy – sięgający aż 13% masy wyjściowej występuje w próbce otrzymanej z chlorku cynku strącanej wodorotlenkiem sodu NaOH (linia zielona na **rys. 20A**), najniższy zaś – około 5% widoczny jest na krzywej dotyczącej nanocząstek strącanych KOH (linia niebieska). Nanocząstki charakteryzujące się najwyższym ubytkiem masy, zgodnie z badaniami EDX, wykazują także najwyższą zawartość chloru (**tabela 24**).

W związku z faktem, że na dyfraktogramach rentgenowskich tych próbek naznaczona jest obecność simonkoleitu $\text{Zn}(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Card No. 010721444), można

spodziewać się jego stopniowej, obejmującej kilka nakładających się na siebie etapów pośrednich przemiany zachodzącej wraz ze wzrostem temperatury. Transformacja termiczna tego związku do ZnO jest procesem złożonym, który do tej pory nie doczekał się dogłębnego wyjaśnienia. Zgodnie z większością dotychczasowych doniesień, odbywa się ona poprzez utworzenie Zn(OH)Cl jako produktu pośredniego, który następnie rozkłada się na hydrat ZnCl₂. Proces ten jednak komplikuje fakt, że zarówno Zn(OH)Cl jak i ZnCl₂ są związkami higroskopijnymi i mogą ulegać hydrolizie. Niemniej jednak, uogólniony schemat dekompozycji simonokoleitu, prowadzący do uzyskania czystego ZnO, dokonany na podstawie przeglądu prac dotyczących tej tematyki, zawiera szereg następujących reakcji¹⁹¹:

1. $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O \rightarrow 3ZnO + 2\beta\text{-Zn(OH)Cl} + 4H_2O$ (~170°C);
2. $2\beta\text{-Zn(OH)Cl} \rightarrow ZnO + ZnCl_2 \cdot 0,25H_2O + 0,75H_2O$ (~220-230°C);
3. $ZnCl_2 \cdot 0,25H_2O \rightarrow 0,25 ZnO + 0,5HCl + 0,75 ZnCl_2$ (powyżej 230°C);
4. sublimacja połączona z ewentualną hydrolizą ZnCl₂ (~450°C i wyżej)

W przypadku próbek strąconych NaOH i KOH pierwszy wyraźny etap dekompozycji materiału następuje w przedziale temperaturowym od (150-210)°C. Odpowiadają temu wyraźne piki widoczne na różnicowej krzywej termogravimetrycznej przy T=170°C (próbka z KOH) i T=183°C (nanocząstki z NaOH). Może on wiązać się z pierwszym etapem rozkładu Zn(OH)₈Cl₂·2H₂O, który odbywałby się zgodnie z równaniem 1. Warto jednak podkreślić, że dekompozycja simonokoleitu silnie zależy od warunków eksperymentalnych i przykładowo, może zachodzić nieco inaczej przy innych parametrach przepływu gazu. Trudności w jednoznacznej interpretacji wynikają także z nakładania się na siebie procesów związanych z ubytkami mas pochodzących od różnych związków chemicznych. Powyższe wyniki TGA nie umożliwiają jednoznacznego wskazania uwalnianych podczas ogrzewania substancji. Aby tego dokonać niezbędne byłoby dodatkowe wykorzystanie spektrometru masowego, który pozwoliłoby na dokładniejszą analizę uwalnianych gazów. Ubytek masy zachodzący w wyższych temperaturach (max. 460°C na krzywej *DTA*) dla nanocząstek strąconych NH₄OH najprawdopodobniej można przypisać uwalnianiu się ZnCl₂. Dla próbek otrzymywanych z udziałem NaOH związany z tym zjawiskiem pik został przesunięty do

¹⁹¹ N. Gorodylova, S. Cousy, L. Svoboda et al., *Peculiarities of Thermal Decomposition of Synthetic Simonkolleite*. Conference paper. 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (2015).

wyższych temperatur (670°C). Należy podkreślić, że sporządzone w celach kontrolnych pomiary dyfrakcji rentgenowskiej próbek poddanych wygrzewaniu w 800°C (ukazane w dalszej części pracy, **rys. 26**) ujawniły całkowity zanik faz obcych zawartych w pierwotnym materiale.

W większości biozastosowań udział faz obcych w ZnO jest niepożądana chociażby ze względu na fakt, że nie posiadamy wystarczających informacji o ich rozpuszczalności w płynach fizjologicznych w żywym organizmie. Niemniej jednak należy wspomnieć o najnowszych badaniach poświęconych ocenie cytotoxyczności ZnO, simonkolleitu (SM) oraz nanokompozytów złożonych z ZnO/SM. Potwierdziły one zwiększoną cytotoxyczność tych ostatnich w stosunku do komórek rakowych¹⁹². Niemniej jednak, aby ocenić przydatność tych materiałów w zastosowaniach przeciwnowotworowych należałoby chociażby określić medianę dawki śmiertelnej w komórkach nowotworowych, która pozwalałaby na zachowanie cytotoxyczności wobec komórek nowotworowych nie powodując jednocześnie uszkodzenia tych zdrowych. Na dzień dzisiejszy, takie badania pozostają nadal w sferze dalszych planów. Rozważane jest także zastosowanie simonkolleitu jako materiału wspomagającego regenerację kości dzięki przedłużonemu uwalnianiu cynku do mikrośrodowiska kostnego¹⁹³.

4.5.7 WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE

4.5.7.1 Zależność widm luminescencji próbek ZnO od gęstości mocy pobudzenia

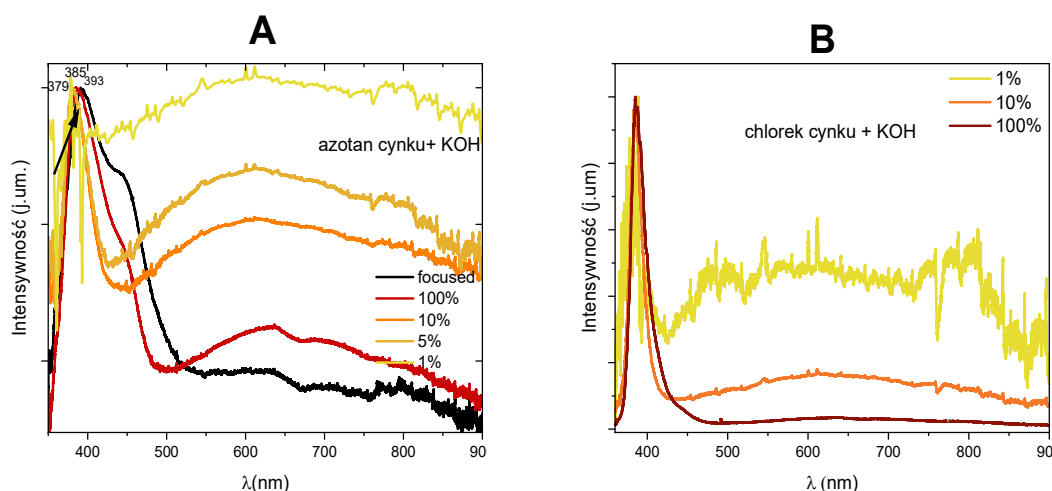
Wstępne pomiary widm luminescencji (*PL*) i katodoluminescencji (*CL*) w temperaturze pokojowej, wykonane dla nanocząstek ZnO otrzymywanych z azotanu (V) oraz z chlorku cynku zawarto w **tabeli 13** i **17**. Zauważono zależność względnej intensywności obu pasm I_{NBE} i I_{DLE} od sposobu wzbudzenia próbek. Decydującą rolę może odgrywać gęstość wzbudzenia. W celu dalszej weryfikacji tej obserwacji przeprowadzono eksperyment, w którym nanocząstki oświetlano laserem impulsowym OPO (*ang. optical parametric oscillator*) z przestrajalną długością fali wyjściowej modyfikując moc wiązki pobudzającej poprzez użycie odpowiednich filtrów i modulację wiązki diafragmą. Na poniższych wykresach (**rys. 23 A i B**) ukazano widma luminescencji uzyskane przy

¹⁹² A. C. Silva, M. J. Silva, A. A. Rocha et al., *Synergistic effect of simonkolleite with zinc oxide: Physico-chemical properties and cytotoxicity in breast cancer cells*, *Materials Chemistry and Physics* (2021), 266, 124548.

¹⁹³ S. Li, X. Chen, X. Wang, Y. Xiong et al. *Simonkolleite Coating on Poly(Amino Acids) to Improve Osteogenesis and Suppress Osteoclast Formation in Vitro*. *Polymers* (2019), 11, 9, 1505.

wzbudzeniu laserem impulsowym *OPO* wybranych nanocząstek ZnO. Jako przykład wybrano nanoproszki otrzymywane z azotanu (V) (rys. 23 A) i chlorku cynku (rys. 23 B) strącane wodorotlenkiem potasu. Na znormalizowanych widmach luminescencji widoczna jest silna zależność od mocy pobudzenia, która w istotny sposób wpływa na intensywność poszczególnych pasm emisyjnych. Dla obu serii próbek – otrzymywanych z azotanu jak i chlorku cynków obserwujemy stopniowy zanik luminescencji pasma *DLE* w funkcji mocy pobudzenia, co ma związek z wysycaniem się kanałów rekombinacyjnych związanych z luminescencją defektową. W przypadku stanów defektowych bądź też dodatkowych poziomów wewnątrz przerwy energetycznej będących wynikiem występowania domieszek w kryształach, zauważalne jest wysycanie intensywności związanego z nimi pasma wraz ze wzrostem mocy pobudzenia. Luminescencja ze stanów położonych wyżej energetycznie wymaga zastosowania dużych gęstości mocy pobudzenia, co umożliwia zapelnienie większej liczby stanów energetycznych. Wiadome jest również, że stany defektowe wykazują o kilka rzędów dłuższe czasy zaniku luminescencji w odniesieniu do przejść pasmo-pasmo. Przy dużej mocy pobudzenia dominujący udział w widmie przyjmuje zatem luminescencja przykrawędziowa, co jest rezultatem nasycenia kanałów rekombinacyjnych związanych z istnieniem licznych defektów w kryształach. Przy najniższych gęstościach mocy pobudzenia uwypukla się pasmo związane z przejściami ze stanów defektowych.

Dodatkowym efektem widocznym w przypadku nanocząstek powstałych na bazie azotanu (V) cynku jest wyraźne przesuwanie się położenia maksimum luminescencji przykrawędziowej w kierunku mniejszych energii (większych długości fali odpowiednio od 379 do 393 nm) wraz ze wzrostem mocy wiązki obudzającej. Zmianie ulega także kształt pasma luminescencji przykrawędziowej, które coraz bardziej przyjmuje charakter asymetryczny. Naocznym tego przejawem jest pojawianie się dodatkowego ramienia, umiejscowionego po stronie większych długości fal z maksimum położonym w okolicach 443 nm (2,8eV). Przesuwanie się położenia pasma luminescencji przykrawędziowej połączone ze zmianą jego szerokości może być związane chociażby ze zjawiskiem renormalizacji przerwy energetycznej i delokalizacją ekscytonów.



Rys. 23: Znormalizowane widma luminescencji róbek ZnO otrzymanych przy użyciu azotanu (V) cynku (**A**) oraz chlorku cynku (**B**) strąconych wodorotlenkiem potasu. Moc wiązki pobudzającej była modyfikowana poprzez użycie odpowiednich filtrów i modulację diafragmą. W przypadku próbek otrzymywanych z azotanu przepuszczano 1, 5, 10, 100% światła laserowego. Czarna linia odnosi się do zogniskowanego (za pomocą dodatkowego zwierciadła) światła laserowego. Eksperyment powtórzono również dla próbek syntezowanych z użyciem chlorku cynku, gdzie przepuszczano odpowiednio 1, 10, 100% światła laserowego. W obu przypadkach widoczna jest zmiana intensywności pasma defektowego pojawiająca się wraz z modyfikacją mocy wiązki pobudzającej.

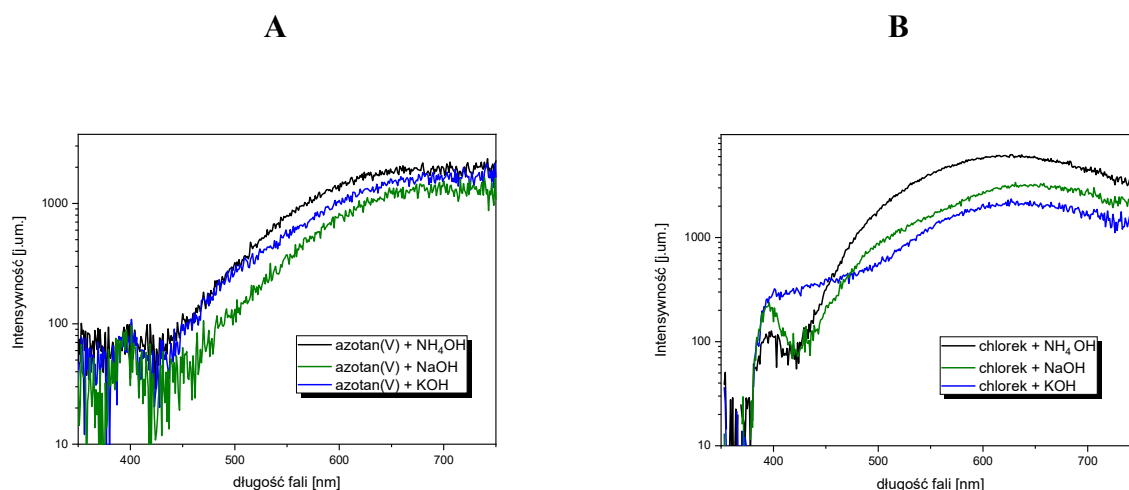
Na wskazanych widmach uzyskanych przy wzbudzeniu laserem widoczny jest duży wkład luminescencji z czerwonego zakresu widma, co jest korzystne w świetle zastosowań terapii fotodynamicznej z wykorzystaniem pochodnej porfiryny.

4.5.7.2 Radioluminescencja

Właściwości optyczne nanocząstek ZnO były również zbadane przy wykorzystaniu promieniowania jonizującego przy warunkach eksperymentalnych $U=130\text{kV}$, $I=300\mu\text{m}$. Pomiarów dokonywano w temperaturze pokojowej. Mimo że w przypadku radioluminescencji próbki naświetlane są fotonami, to proces wzbudzenia inicjowany jest głównie szybkimi elektronami wtórnymi. Można zatem uznać, że mechanizm wzbudzenia bliższy jest katodoluminescencji operującej wiązką wysokoenergetycznych elektronów niż fotoluminescencji. W przypadku radioluminescencji (RL) wzbudzenie następuje z poziomów podstawowych do wysokoenergetycznych poziomów elektronowych, co pociąga za sobą powstanie kaskady swobodnych elektronów i dziur. Należy się spodziewać, że wykorzystanie dwóch różnych źródeł wzbudzenia (promieniowania jonizującego w pomiarach RL oraz światła w PL) będzie prowadziło do różnych mechanizmów wzbudzenia i w konsekwencji do odmiennych ścieżek relaksacji.

W badaniach *RL*, promieniowanie *X* jest konwertowane w wysokoenergetyczne pary elektron-dziura, które przechodzą w kaskadę swobodnych nośników. Te zaś ulegają następnie termalizacji do krawędzi pasma przewodnictwa i walencyjnego. Wygenerowane swobodne nośniki mogą migrować wewnątrz materiału w zdelokalizowanych pasmach. Oprócz rekombinacji promienistej, możliwe jest również występowanie różnych procesów relaksacji, takich jak niepromieniste straty energii i wychwyt nośników przez centra pułpkowe. Radioluminescencja ujawnia przede wszystkim wpływ migracji nośników oraz rolę pułapek w tworzeniu widma *RL* próbki. Należy również dodać, że w przypadku radioluminescencji, podobnie jak w pomiarach *CL*, wysokoenergetyczne wzbudzenie nie jest selektywne wobec optycznie czynnych rekombinacji mających pochodzenie ekscytonowe czy defektowe. Mamy do czynienia z zupełnie inną sytuacją niż w pomiarach emisji luminescencji (*PL*), gdzie energia wzbudzenia jest zbliżona lub niższa od szerokości przerwy energetycznej. Możliwość odpowiedniego dobrania energii wzbudzenia umożliwia zaś monitorowanie przejść między pasmem walencyjnym a poziomami elektronowymi występującymi wewnątrz przerwy energetycznej.

Widoczne na **rys. 24 A i B**, uzyskane dla próbek powstałych z udziałem azotanu (**A**) i chlorku cynku (**B**) widma radioluminescencji zdominowane zostały przez pasmo defektowe ZnO, którego osiąga maksimum w okolicy 690 nm w przypadku nanocząstek otrzymywanych z azotanu cynku oraz ~650 nm dla próbek syntezowanych przy udziale chlorku cynku.



Rys. 24: Widma radioluminescencji nanocząstek ZnO otrzymanych z azotanu (V) cynku (A) oraz chlorku cynku (B). Roztwory soli cynku strącane były NH_4OH , NaOH i KOH . Warunki pomiaru: $U=130\text{kV}$, $I=300\mu\text{m}$. Dla większej czytelności – oś rzędnych przedstawiono w skali logarytmicznej.

Zastosowanie innej metody pomiarowej (a więc innej gęstości pobudzenia) powoduje uwydatnienie emisji związanej z pasmem defektowym ZnO, która praktycznie nie występowała na widmach katodoluminescencji (CL) oraz znacznie mniej wyraźna była w przypadku pomiarów luminescencji przy wzbudzenia powyżej przerwy wzbudzonej $\lambda_{exc}=300$ nm (4,13eV). Uzyskane wyniki radioluminescencji są więc kolejnym przykładem na to, że odgrywające dużą rolę w luminescencji ZnO defekty są mierzalne w określonych warunkach. Inne mechanizmy wzbudzenia, a zwłaszcza różne ilości nośników w testowanych metodach pomiarowych są przyczyną odmiennego charakteru obserwowanego widma, co uwidacznia się różnym udziałem pasm *NBE* i *DLE*.

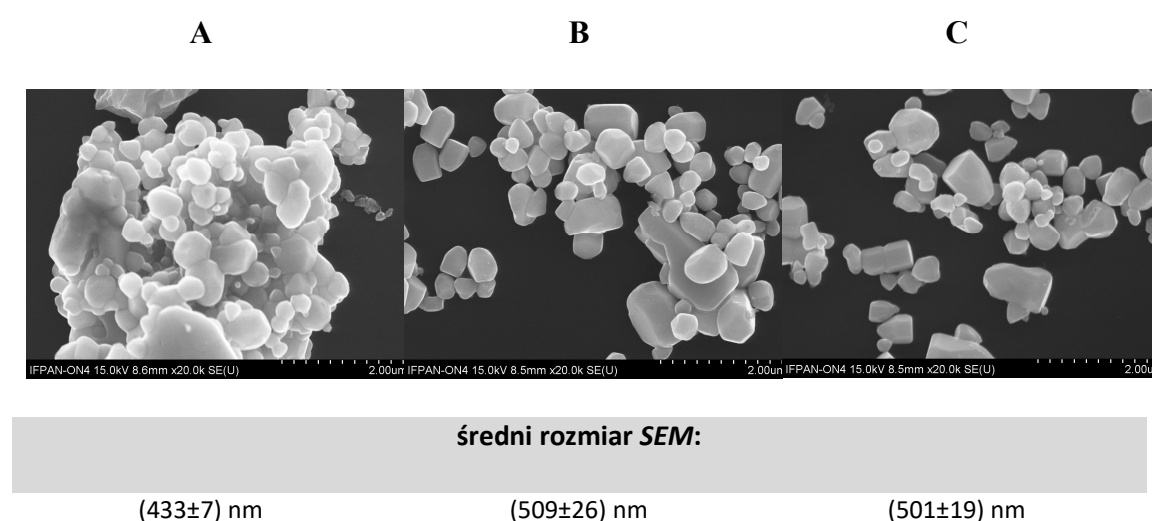
Możliwość uzyskania radioluminescencji w przypadku nanocząstek ZnO otwiera drogę do poszerzenia fotodynamicznej terapii nowotworów z zastosowaniem związków porfiryny. Jednym z największych barier fototerapii są ograniczone możliwości penetracji tkanek światłem wzbudzającym. Konsekwencją tego jest możliwość terapii jedynie płytko umiejscowionych zmian nowotworowych. Możliwość wzbudzenia nanocząstek ZnO promieniowaniem jonizującym pozwala na dotarcie do głęboko umiejscowionych miejsc patologicznych. Nanocząstki ZnO domieszkowane europem i odpowiednio sfunkcjonalizowane porfiryką mogą docierać i gromadzić się w miejscach patogennych. Jest to możliwe ze względu na zwiększoną przepuszczalność membran w tkankach dotkniętych nowotworem oraz związane jest z efektem retencji prowadzącym do akumulacji nanomateriałów w guzie¹⁹⁴. Związki porfiryny zawarte w nanocząstkach (przykładowo benzo-porfiryna o energii aktywacji 688 nm) generują toksyczny tlen singletowy pozwalający na miejscową eliminację zmian chorobowych. Uzyskane materiały zarówno na bazie azotanu jak i chlorku cynku pod tym względem są obiecujące, wymagają jednak dalszej optymalizacji i domieszkowania jonami europu.

4.5.8 NANOCZĄSTKI OTRZYMYWANE Z CHLORKU CYNKU WYGRZEWANE W ATMOSFERZE AZOTU

Do wygrzewania wybrano serię próbek otrzymanych z chlorku cynku ZnCl₂ charakteryzujących się najniższą koncentracją defektów określoną przez stosunek I_{NBE}/I_{DLE} . Obróbkę cieplną przeprowadzono w temperaturze T=400°C w redukującej atmosferze azotu (N₂). Proces ten pozwala na pozbycie się resztek wilgoci jak

¹⁹⁴ B. Liu, M. Gu, X. S. Liu, *Defect formation in chlorine-doped zinc oxide*, Solid State Communications (2013), 171, 30–33.

i ewentualny rozkład substancji organicznych zawartych w próbkach. Może też prowadzić do modyfikacji stechiometrii nanocząstek oraz wyzwać zjawisko przegrupowywania się defektów strukturalnych. W związku z faktem, że wzrost temperatury wyzwała migrację atomów i często prowadzi do eliminacji powstałych już defektów bądź też tworzenia się nowych. Proces wygrzewania często stosuje się jako dodatkowa czynność po syntezie mająca na celu poprawę jakości optycznych materiałów. Jest jednocześnie przyczyną procesu rekrytalizacji materiału oraz pociąga za sobą formowanie się większych krystalitów, czego dowodem są obiekty widziane na poniższych obrazach *SEM* nanocząstek uzyskanych z chlorku cynku strąconych trzema różnymi reagentami strącającymi: NH_4OH , NaOH , KOH , (rys. 25A-C).



Rys. 25: Obrazy SEM nanocząstek ZnO poddanych wygrzewaniu w atmosferze azotu w $T=400^\circ\text{C}$. Podane średnie rozmiary wraz z odchyleniem standardowym średniej dotyczą najdłuższych krawędzi obserwowanych obiektów. Nanocząstki były otrzymywane przy wykorzystaniu chlorku cynku oraz strącane odpowiednio: **(A)** NH_4OH , **(B)** NaOH oraz **(C)** KOH .

Na obrazie *SEM* nanocząstek otrzymywanych przy udziale NaOH i KOH , oprócz zwiększenia ich rozmiaru, nie obserwujemy zasadniczych zmian w mikrostrukturze badanego układu. Inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku próbki powstałej przy użyciu NH_4OH , gdzie wygrzewanie w 400°C przyczynia się do modyfikacji jej pierwotnej morfologii, czego przejawem jest powstanie gęsto upakowanego aglomeratu. Obserwowalne jest tu także stopniowe zaokrąglanie się ziaren i towarzyszące mu zanikanie granic międzyziarnowych. Przyczyną tego stanu rzeczy jest dążenie układu do obniżenia powierzchni właściwej oraz zachodzące zjawisko transportu masy na

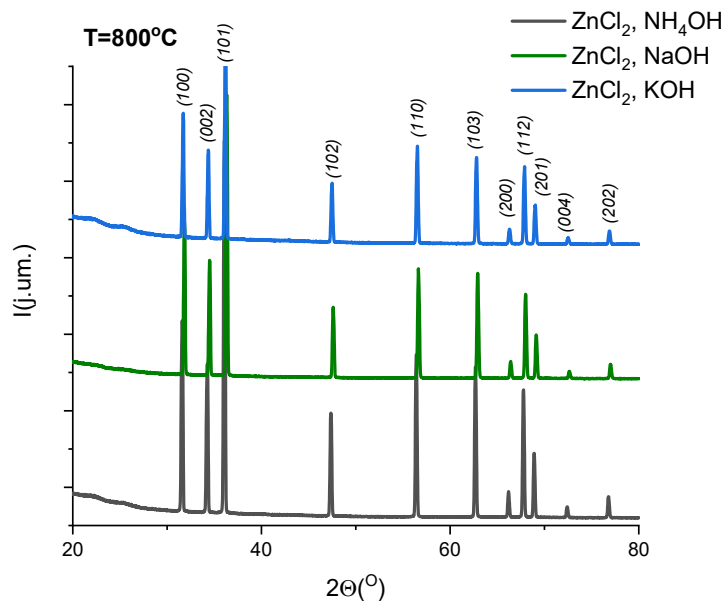
powierzchni¹⁹⁵. Odmienną morfologię tych nanocząstek można przypisywać szybszemu uwolnieniu się związków lotnych, (wykres *TGA*, **rys. 21A**), co zapoczątkowało wcześniejsze rozpoczęcie (w odniesieniu do pozostałych próbek) procesu spiekania ziaren. Wygrzewanie próbek często jest dobrym sposobem na pozbycie się zaadsorbowanych na powierzchni różnych zanieczyszczeń, grup hydroksylowych i innych związków. Badania *EDX* ujawniły, że w przypadku nanocząstek, do których wykorzystano chlorek cynku i NH_4OH , po wygrzewaniu próbek w 400°C zaobserwowano znikomą zawartość procentową chloru (0,1%). Wyjściowa zawartość chloru w próbkach strąconych NaOH wynosiła aż 10,7%, wygrzewanie spowodowało spadek jego zawartości do poziomu 3%. Mniejszy udział chloru, oscylujący wokół wartości 1,8% zanotowano także w próbkach strąconych KOH . Warto jednak dodać, że jest to analiza punktowa *EDX*. W przypadku występowania faz obcych, poszczególne udziały pierwiastków w różnych częściach badanego materiału mogą ulegać zmianie.

Tabela 24: Skład procentowy poszczególnych pierwiastków zawartych w nanocząstkach ZnO otrzymywanych z ZnCl_2 i trzech różnych odczynników strącających: NH_4OH , NaOH , KOH . Dane uzyskane po ogrzewaniu próbek w temperaturze 400°C w atmosferze redukującej azotu.

Precursor jonów cynku	Odczynnik strącający	Zn (%)	O (%)	N (%)	Cl (%)	K(%)
chlorek cynku	NH_4OH	59,8	40,1	-	0,1	-
	NaOH	62,3	34,7	-	3	-
	KOH	59,7	37,2	-	1,8	1,3

Po wygrzewaniu w 400°C w próbkach strąconych NH_4OH i KOH zmniejsza się udział procentowy tlenu w odniesieniu do obecnych w próbkach jonów cynku. Może sugerować to wzrost luk tlenowych w badanych materiałach powstały na skutek obróbki termicznej. Jednocześnie wyniki *EDX* wskazują na spadek zawartości jonów chloru we wszystkich próbkach po wygrzewaniu. Należy jednak zauważyć, że widma dyfrakcyjne nanocząstek wygrzewanych w 400°C nadal wykazują ślady trudnych do zidentyfikowania zanieczyszczeń. Po dwugodzinnym wygrzewaniu nie następuje pełna konwersja do ZnO . Zgodnie z otrzymanymi badaniami XRD, dopiero obróbka termiczna w 800°C prowadzi do uzyskania czystego fazowo ZnO (**rys. 26**).

¹⁹⁵ J. Lis, R. Pampuch: *Spiekanie*. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne. Kraków, 2000.

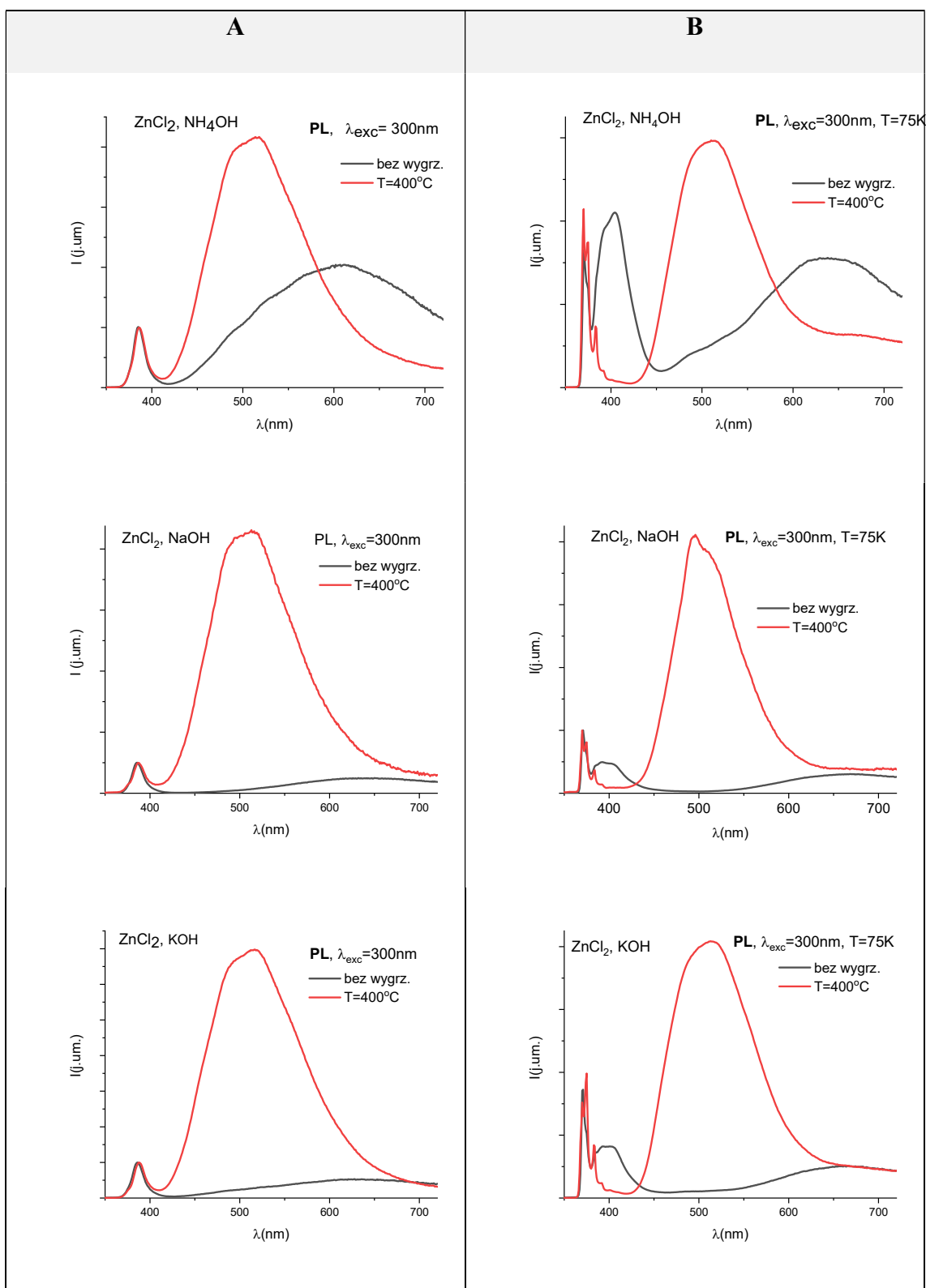


Rys. 26: Widma dyfrakcji rentgenowskiej uzyskane dla próbek poddanych wygrzewaniu w 800°C po procesie hydrotermalnym wspomaganym mikrofalowo. Nanocząstki otrzymywano z chlorku cynku i strącano trzema różnymi wodorotlenkami: NH_4OH , NaOH , KOH . Dla uzyskania większej czytelności dyfraktogramy zostały przesunięte w pionie.

4.5.8.1 Wpływ wygrzewania na własności optyczne – pomiary widm luminescencji

Poniżej ukazano porównanie widm luminescencji uzyskanych bezpośrednio po procesie syntezy hydrotermalnej jak i po poddaniu dodatkowemu wygrzewaniu w 400°C (**rys. 27 A i B**). Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej (**rys. 27A**) jak i ciekłego azotu (**rys. 27B**).

Uzyskane widma emisji luminescencji przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}}=300\text{nm}$ składają się z dwóch charakterystycznych dla ZnO pasm: luminescencji krawędziowej (*NBE*) w nadfiolecie oraz defektowej (*DLE*). W wyniku wygrzewania zaobserwowano przesuwanie się pasma *NBE* w stronę mniejszych energii (większych długości fal) z 386 nm (3,21 eV) na 387 nm (3,2 eV) w przypadku nanocząstek strączanych NH_4OH i NaOH oraz z 386 nm (3,21 eV) na 388 nm (3,20 eV) dla próbek alkalizowanych KOH . Położenie spektralne pierwszych linii ekscytonowych niskotemperaturowych widm mieści się w zakresie energetycznym typowym dla przejść rekombinacyjnych ekscytonów związanych na akceptorach (zarówno na neutralnych jak i zjonizowanych), których lokalizacja przypada na zakres od około (370- 375) nm.



Rys. 27: Porównanie widm luminescencji próbek ZnO otrzymywanych z chlorku cynku $ZnCl_2$ przed wygrzewaniem (linia czarna) i po wygrzaniu w atmosferze azotu w $400^\circ C$ (linia czerwona). Pomiar przeprowadzono w temperaturze pokojowej (A) oraz w temperaturze 75 K (B).

W przypadku wygrzewania w atmosferze redukującej azotu małą energią tworzenia wykazują luki tlenowe (V_o) i cynk międzywęzłowy (Zn_i). Na otrzymanych widmach luminescencji (rys. 27) po dodatkowej obróbce cieplnej obserwujemy znaczący wzrost intensywności pasma defektowego w stosunku do nanocząstek niewygrzewanych, czemu towarzyszy przesunięcie maksimum pasma *DLE* w stronę niższych długości fal (większych energii). Przed wygrzewaniem dominuje pomarańczowo-czerwona luminescencja z maksimum ~ 630 nm (1,97eV), co sugeruje występowanie tlenu międzywęzłowego O_i . Jak zostało wcześniej wspomniane, defekt ten często występuje w próbkach syntetyzowanych w roztworach wodnych. Tłumaczone jest to faktem, że nadmiar tlenu trafia do miejsc międzywęzłowych prowadząc do powstawania nowych poziomów emisyjnych wewnątrz przerwy energetycznej. Widoczna zmiana położenia pasm *NBE* oraz *DLE* sugeruje, że na skutek wygrzewania ulega zmianie stechiometria próbek i następuje modyfikacja mechanizmów procesów rekombinacji promienistej. Niejednorodność pasma defektowego występująca po wygrzewaniu należy wiązać ze współistnieniem defektów umiejscowionych na różnych poziomach energetycznych. Nanocząstki poddane wygrzewaniu charakteryzują się silnie uwydatnionym pasmem defektowym, w którym można wyróżnić dwa wyraźnie zarysowane maksima. Identyfikacja poszczególnych defektów w zielonej części widma wzbudza wiele kontrowersji, niemniej jednak, zgodnie z danymi literaturowymi położenie maksimów tego pasma – 496 nm (2,5 eV) i 520 nm (2,38 eV) leży w zakresie emisji z udziałem luk tlenowych V_o ¹⁹⁶, ¹⁹⁷. Dominacja luminescencji w tym obszarze spektralnym prawdopodobnie wiąże się z większą koncentracją centrów V_o i odnosi się do emisji związanej z przejściami elektronowymi, w które zaangażowane są V_o pełniące funkcję donora i dziury w paśmie walencyjnym (typu D-h). Dodatkowa obróbka cieplna w redukującej atmosferze azotu jest przyczyną wyraźnego spadku intensywności pomarańczowo-czerwonej luminescencji, co sugeruje wydyfundowywanie atomów tlenu, które wcześniej zajmowały pozycje międzywęzłowe.

Zgodnie z wcześniej ukazanymi wynikami *EDX* oraz *TGA* wygrzewanie w 400°C powoduje znaczny spadek zawartości jonów chloru w próbkach, który uwalnia się w postaci gazowej. Warto także podkreślić, że próbka powstała przy użyciu chlorku

¹⁹⁶ M.K. Patra, K. Manzoor, M. Manoth *et al.*, *Studies of luminescence properties of ZnO and ZnO:Zn nanorods prepared by solution growth technique*, Journal of Luminescence (2008), 128 267-272.

¹⁹⁷ K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, *et al.*, *Mechanisms behind green photoluminescence...op.cit.*

cynku i strącana wodorotlenkiem sodu charakteryzowała się najwyższą zawartością jonów chloru przed wygrzewaniem jednocześnie odznaczając się największą wartością stosunku I_{NBE}/I_{DLE} . Wskazuje to na istnienie związku pomiędzy zawartością chloru w badanych próbkach a ich własnościami optycznymi. Podobnych obserwacji dokonano we wcześniejszych pracach dotyczących ZnO domieszkowanego jonami chloru^{198, 199}. W jednej z nich dowodząco, że kontrolowana jego inkorporacja prowadzi do poprawy jakości krystalicznej ZnO, czego odzwierciedleniem były niskotemperaturowe widma luminescencji próbek o najwyższej, badanej zawartości chloru, przypominające widmo dobrej jakości monokryształu ZnO, charakteryzujące się niską koncentracją defektów²⁰⁰. Inne badania potwierdziły, że domieszkowanie ZnO jonami chloru powoduje spadek intensywności luminescencji defektowej oraz przesunięcie pasma luminescencji krawędziowej w stronę niebieskiej części widma (*blue shift*) w porównaniu do próbek bez intencjonalnych domieszek. Tłumaczono to faktem, że obecność chloru jest przyczyną pasywacji luk tlenowych w badanym materiale²⁰¹. Luka tlenowa jest luką anionową, wykazuje więc efektywny ładunek +2 względem sieci krystalicznej ZnO. W ogólności, możliwe są także inne stany ładunkowe V_o . Po przechwyceniu dwóch elektronów luka tlenowa staje się neutralna w stosunku do sieci krystalicznej bądź też może być pojedynczo zjonizowana, gdy uwięziony jest w niej jeden elektron²⁰². Zmiana stopnia jonizacji będzie prowadziła do innego położenia spektralnego pasma odpowiedzialnego za ten defekt. Emisja z maksimum przypadającym na ~ 525 nm przypisywana jest kompleksom tworzonymi z V_o , podczas gdy luminescencja izolowanych centrów V_o przypada zwykle na nieco mniejsze długości fali²⁰³. Tłumaczone jest to faktem, że energie kompleksów defektów związanych z V_o leżą niżej w paśmie wzbronionym niż w przypadku izolowanego centrum V_o . Obecne w dużych ilościach w niewygrzewanych próbkach jony chloru mogą tworzyć kompleksy (V_o-Cl_2), które mogą pasywować ewentualne luki tlenowe oraz powodować zanik luminescencji defektowej z odpowiadającej im części widma. Chlor jest atomem

¹⁹⁸ J. B. Cui, Y.C. Soo, T.P. Chen et al., *Low-temperature growth and characterization of Cl-doped ZnO nanowire arrays*, Journal of Physical Chemistry C (2008), 112, 4475.

¹⁹⁹ D. Lehr, M. Wagner, J. Flock et al. *A single-source precursor route to anisotropic halogen-doped zinc oxide particles as a promising candidate for new transparent conducting oxide materials*. Beilstein Journal of Nanotechnology (2015), 6, 2161-2172.

²⁰⁰ J.B. Cui et al., *Low-temperature growth...*, op. cit.

²⁰¹ D. Lehr et al., *A single-source precursor...*, op. cit.

²⁰² K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, et al., *Mechanisms behind...op.cit.*

²⁰³ *Ibidem*.

większym niż tlen, a różnica promieni jonowych Cl^- i O^{2-} wynosi $\Delta r = +38\%$. Może on zarówno zastępować tlen w sieci krystalicznej jak i występować w pozycjach międzywęzłowych. W szczególności, w ZnO o strukturze wurcytu jony chloru mogą zajmować zarówno tetraedryczne jak i oktaedryczne położenia międzywęzłowe. Jednakże, zgodnie z dotychczasowymi pracami opierającymi się na obliczeniach teoretycznych, formowanie się Cl_i jest niekorzystne energetycznie zarówno w warunkach bogatych jak i ubogich w tlen²⁰⁴. Inkorporacja atomów Cl zależy od warunków wzrostu. W niektórych pracach donoszono, że jony chloru mogą mieć właściwości amfoteryczne –pełnić funkcję akceptora, gdy są w konfiguracjach międzywęzłowych, bądź też zachowywać się jak donor w przypadku podstawienia w miejsce tlenu Cl_o ²⁰⁵. Z drugiej strony, obliczenia teoretyczne wykazały, że zarówno poziomy Cl_i jak i Cl_o są na tyle głębokie, że najprawdopodobnie nie mają bezpośredniego wpływu na wzrost ilości swobodnych nośników (zarówno elektronów jak i dziur) w temperaturze pokojowej²⁰⁶. Proces wygrzewania jest przyczyną wydyfundowania chloru, co powoduje, że luminescencja pochodząca od luk tlenowych z powrotem zaczyna być widoczna. Dodatkowym efektem wygrzewania jest spadek zawartości jonów tlenu w próbkach (potwierdzone w badaniach *EDX*), czego powodem jest uwalnianie się tlenu z sieci krystalicznej ZnO w atmosferze redukującej azotu.

4.6 PODSUMOWANIE

Wyniki uzyskane dla nanocząstek ZnO otrzymywanych z chlorku cynku poddanych dodatkowemu ogrzewaniu w 400°C są dowodem, że na właściwości optyczne nanomateriałów mają wpływ nie tylko zmiany warunków wzrostu hydrotermalnego (w tym konkretnym przypadku – dobór określonego prekursora cynku czy odczynnika alkalizującego), ale także możliwa dodatkowa obróbka cieplna. Prowadzi ona do modyfikacji morfologii otrzymywanych nanocząstek i zmienia właściwości optyczne badanych materiałów. Przeobrażeniu ulegają mechanizmy rekombinacji promienistej, czego wyrazem jest zarówno widoczne przesunięcia pasma *NBE* jak i różna koncentracja poszczególnych defektów w paśmie *DLE*. Ogrzewanie w atmosferze azotu jest powodem

²⁰⁴ B. Liu , M. Gu, X. Liu et al., *Defect formation in chlorine-doped zinc oxide, Solid State Communications (2013), 171, 30–33.*

²⁰⁵ A. Azarov, A. Galeckas, V. Venkatachalapathy et al., *Acceptor complex signatures in oxygen-rich ZnO thin films implanted with chlorine ions, Journal of Applied Physics (2020) 128, , 125701.*

²⁰⁶ B. Liu , M. Gu,X. Liu,S. et al., *Defect formation...op. cit.*

aktywacji nowych defektów i wzrostu intensywności pasma defektowego z zakresu typowego dla luk tlenowych V_O . Jedną z przyczyn tego zjawiska może być wydyfundowanie atomów chloru, które w przypadku nanocząstek nie poddanych wygrzewaniu najprawdopodobniej pasywują luki tlenowe, powodując tym samym zanik luminescencji defektowej związanej z V_O . Nanocząstki ZnO charakteryzujące się dużą koncentracją V_O mają duży potencjał w zastosowaniach przeciwdrobnoustrojowych. W dotychczasowych badaniach stwierdzono zwiększone działanie przeciwbakteryjne kryształów ZnO o największej zawartości luk tlenowych ²⁰⁷.

Na zakończenie tego rozdziału warto podkreślić, że w wielu podejściach za podstawowe narzędzie służące ocenie jakości nanomateriałów obierane są pomiary luminescencji nanocząstek ZnO oraz wynikająca z nich relacja integralnych I_{NBE}/I_{DLE} . Pozwala ona na ocenę koncentracji wstępujących w nanocząstkach defektów strukturalnych, czy też szerzej – często traktowana jest jako wielkość pozwalająca na ocenę stopnia uporządkowania sieci krystalicznej tlenku cynku. Powyższe badania dowiodły, że odgrywające dużą rolę w luminescencji ZnO defekty są mierzalne w określonych warunkach. Inne mechanizmy wzbudzenia, a zwłaszcza różna gęstość wzbudzenia w testowanych metodach pomiarowych są przyczyną odmiennego charakteru obserwowanego widma, co uwidacznia się różnym udziałem pasm NBE i DLE . W celu wiarygodnej oceny materiału, również w kontekście przydatności aplikacyjnej, niezbędne okazuje się zaangażowanie wielu technik pomiarowych jednocześnie. Pozwalają one między innymi na wykrycie faz obcych w próbkach, które również mogą dawać istotny wkład do luminescencji badanych nanomateriałów. Między innymi, widmo simonkolleitu, którego zawartość stwierdzono w badanych próbkach wykazuje w badanych duże podobieństwo do luminescencji ZnO. Odpowiednia, szeroko zakrojona charakteryzacja próbek do zastosowań biomedycznych stanowi zatem poważne wyzwanie, wymagające zaangażowania wielu komplementarnych technik jednocześnie.

²⁰⁷ X. Xu, D. Chen, Z. Yi, M. Jiang et al., *Antimicrobial Mechanism Based on H_2O_2 Generation at Oxygen Vacancies in ZnO Crystals*. *Langmuir* (2013), 29, 18, 5573–5580.

*Rozdział powstał na podstawie pracy: J. Rosowska, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, *The Effect of Synthesis Pressure on Properties of Eu-Doped ZnO Nanopowders Prepared by Microwave Hydrothermal Method* opublikowanej w: *Acta Physica Polonica, A.* 130 (5) 8, (2016).

5.1 KONTEKST BADAŃ

Użycie niedomieszkowanych nanocząstek ZnO jako podstawowego narzędzia do znacznikowania nastrocza pewnych trudności, które związane są z koniecznością zastosowania odpowiedniego źródła wzbudzenia z zakresu UV. Jest to podyktowane położeniami spektralnymi obserwowanych pasm emisji ZnO (*NBE* ~368 nm oraz *DLE* ~500-750nm). W konwencjonalnie stosowanych technikach mikroskopii fluorescencyjnej wykorzystywane jest wzbudzenie o długości fali równej lub większej niż 405 nm (3,06eV) (jak przykładowo laser o długości fali $\lambda=405\text{nm}$ stosowany w mikroskopii konfokalnej). Odpowiadająca tej wartości energia światła pobudzającego okazuje się niewystarczająca do wzbudzenia ZnO, gdyż znajduje się poniżej energii pasma wzbronionego. Inny problem związany jest z faktem, że światło UV wykazuje relatywnie niską głębokość penetracji w głąb tkanek, co znacznie ogranicza możliwość wykorzystania ZnO do obrazowania układów biologicznych. Dodatkowo, szerokie zielone pasmo emisyjne tlenku cynku, będące często wynikiem istnienia defektów powierzchniowych takich jak luki tlenowe może być szybko wygaszane na skutek reakcji zachodzących w roztworze, prowadzących do utworzenia się wodorotlenków czy węglanu bądź fosforanu cynku. Dodatkowym utrudnieniem jest duża szerokość pasma defektowego, która jest na tyle wystarczająca, aby przykrywać się z widmem barwników fluorescencyjnymi powszechnie stosowanych w badaniach tkanek oraz autofluorescencją generowaną przez różne układy biologiczne²⁰⁸. Rozwiązanie tych problemów może przynieść domieszkowanie matrycy ZnO jonami europu o charakterystycznych, wąskich pasmach wzbudzenia i emisji.

Obszar zastosowań nanocząstek ZnO:Eu skupiony był przede wszystkim wokół użycia ich jako luminescencyjnych kontrastów do biologicznego obrazowania i wykrywania chorób nowotworowych. Dotychczasowe badania prowadzone przez interdyscyplinarny zespół IFPAN-SGGW potwierdziły duży potencjał aplikacyjny tych

²⁰⁸ J. E. Eixenberger, C. B. Anders, K. Wada, *Defect Engineering of ZnO Nanoparticles for Bio-imaging Applications*, *ACS Applied. Materials &. Interfaces* (2019), 11, 28, 24933–24944.

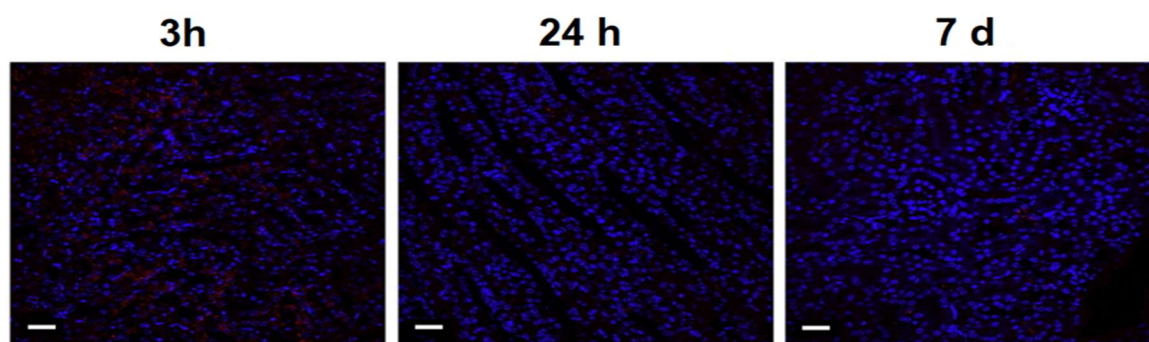
nanocząstek. Nanocząstki ZnO:Eu okazały się stabilne w zawiesinie. Dokonano między innymi oceny ich dystrybucji w żywym organizmie oraz określono wzorce ich usuwania. Po ich podaniu dorosłym myszom Balb-c (dawka 10 mg/ml, 0,3 ml/mysz) nie zaobserwowano żadnych zmian patologicznych i behawioralnych. Nanocząstki ZnO wykazały zdolność do pokonywania większości barier fizjologicznych w organizmie, co sprawia, że wydają się być nieocenionym narzędziem do zastosowań biomedycznych. Już po 3 h od podania stwierdzono obecność nanocząstek w kluczowych tkankach organizmu, a szczyt ich dystrybucji przypadł na dobę po ich wprowadzeniu. Nanocząstki ZnO:Eu były równie szybko i skutecznie usuwane z organizmu²⁰⁹. Wyniki sugerują, że wątroba i nerki były kluczowymi narządami odpowiedzialnymi za ich eliminację. Ilościowa ocena fluorescencji pochodzącej z ZnO:Eu w nerkach wykazała znaczny wzrost liczby komórek zawierających nanocząstki w 3 i 24 godzinach po ich podaniu (rys. 26)²¹⁰.

W innych, równolegle prowadzonych badaniach analizowano wpływ nanocząstek ZnO:Eu na męski układ rozrodczy. Przeprowadzono między innymi kompleksową analizę dystrybucji nanocząstek ZnO:Eu w jądrach oraz wpływ tych nanostruktur na parametry nasienia i apoptozę tkanki jelitowej²¹¹. Nanocząstki ZnO:Eu uznano za bezpieczne, biokompatybilne, a podawanie ich żywym organizmom nie wywoływało żadnych zmian histopatologicznych w tkankach oraz nie zmieniało ekspresji białek związanych z apoptozą.

²⁰⁹ P. Kielbik, B. Dominiak, J. Kaszewski, J. Rosowska et al., *Biodegradable, fluorescent oxide nanocrystals for application in biology and medicine*, Proc. SPIE 10685, Biophotonics: Photonic Solutions for Better Health Care VI, 106852O (17 May 2018).

²¹⁰ Patrz ref.209 i cit. zawarte

²¹¹ P. Kielbik, J. Kaszewski, S. Dabrowski et al., *Transfer of orally administered ZnO:Eu nanoparticles through the blood–testis barrier: the effect on kinetic sperm parameters and apoptosis in mice testes*. Nanotechnology (2019), 30, 455101.

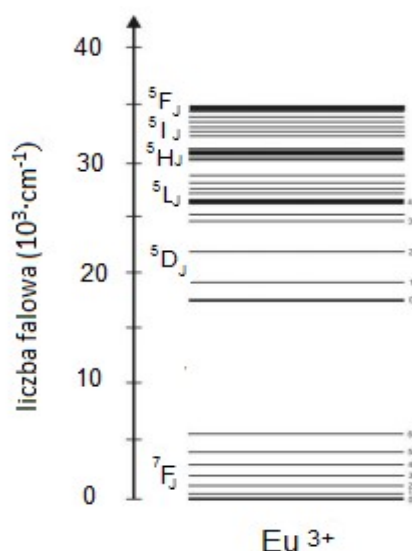


Rys. 28: Czerwona luminescencja nanocząstek ZnO:Eu w nerkach 3 h, 24 h i 7 dni po podaniu myszom. Jądra wybarwione barwnikiem Hoechst 33,342 (niebieska luminescencja). Powiększenie obiektu. 20×, mikroskop konfokalny. Zdjęcia zaczerpnięte z pracy²¹².

5.2 PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI JONÓW EUROPU

Europ należy do pierwiastków z grupy lantanowców i zajmuje siódme miejsce w ich szeregu. Wybór jonów europu jako domieszki do nanocząstek bazujących na tlenku cynku podyktowany był wieloma względami. Trójwartościowe jony europu Eu^{3+} charakteryzują się charakterystyczną, luminescencją w czerwono-pomarańczowym zakresie widma. Widma emisji i wzbudzenia jonów Eu^{3+} cechują się wąskimi pasmami wzbudzenia i emisji. Luminescencja jonów europu związana z przejściami wewnątrzkonfiguracyjnymi ($4f^6 \rightarrow 4f^6$) oraz międzykonfiguracyjnymi ($4f^5 5d^1 \rightarrow 4f^6$). Najintensywniejsze pasma w materiałach domieszkowanych europem związane są z przejściami $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~590 nm) oraz $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~615 nm). Pierwsze z nich, będące przejściem dipolowo-magnetycznym jest dozwolone ze względu na reguły wyboru i nie zależy od matrycy gospodarza. Drugie, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ wykazujące naturę dipolowo-magnetyczną, uwarunkowane jest otoczeniem krystalicznym jonów Eu^{3+} .

²¹² J. Kaszewski, P. Kiełbik, E. Wolska *et al.*, *Tuning the luminescence of ZnO:Eu nanoparticles for applications in biology and medicine*. *Optical Materials* (2018), 80, 77–86.



Rys. 29: Diagram poziomów energetycznych trójwartościowych jonów europu²¹³.

W przypadku jonów europu, zaburzenie pola krystalicznego powstające przy udziale matrycy gospodarza częściowo lub całkowicie znosi degenerację poziomów $^{2S+1}L_J$. Jony europu można traktować jako swoistą spektroskopową sondę, która pozwala na analizę lokalnej symetrii. W tym celu określa się liczbę linii obserwowanych dla przejść $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ w widmie luminescencji lub $^5D_J \leftarrow ^7F_0$ w widmie absorpcji. Więcej szczegółowych informacji na ten temat można znaleźć między innymi w pracy Binnemansa²¹⁴.

W przypadku nanocząstek ZnO:Eu jony europu często nie zastępują jonów Zn^{2+} w matrycy gospodarza lecz występują w miejscach o niskiej symetrii, zwykle na powierzchni nanocząstek lub w przestrzeniach międzyziarnowych. Zauważono, że na intensywność luminescencji europu Eu^{3+} silny wpływ ma stosunek powierzchni do objętości nanocząstek. Stąd też wysunięto wniosek, że w dużej mierze jony europu lokują się na powierzchni nanokryształów²¹⁵. Występująca segregacja jonów europu na powierzchni i trudności w domieszkowaniu nimi ZnO wynika najprawdopodobniej z różnic w ładunku Eu^{3+} i Zn^{2+} i w promieniach jonowych wynoszących odpowiednio Eu^{3+} (0.95Å) oraz Zn^{2+} (0.74Å)²¹⁶. Spośród licznych prac dotyczących nanocząstek tlenku cynku ZnO domieszkowanych Eu, niewiele z nich wskazuje na umiejscowienie

²¹³ Dieke G.H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, 1968.

²¹⁴ K. Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews* (2015), 295, 1–45.

²¹⁵ M. Gerigk, P. Ehrenreich, M.R. Wagner et al., *Nanoparticle shape anisotropy and photoluminescence properties: europium containing ZnO as a Model Case*. *Nanoscale*, (2015), 7, 16969-1698.

²¹⁶ R, D, Shannon, *Acta Crystallogr. A* (1976), 32, 751.

jonów europu w symetrii C_{3V} ^{217, 218}. Wytwarzane w ramach niniejszych badań nanocząstki tlenku ZnO domieszkowane europem wykazywały wspomnianą symetrię jedynie w przypadku wykorzystywania do syntezy azotanu cynku i azotanu europu przy ściśle określonych parametrach syntezy opisywanych poniżej. Sytuacja nie powtarzała się przy użyciu innych reagentów lub prekursorów pochodzących od innych dostawców. Okazało się również, że duże znaczenie przy domieszkowaniu tlenku cynku jonami europu miało ciśnienie, w jakim została przeprowadzona synteza. Poniższy rozdział pracy dotyczy próby uzupełnienia prowadzonych dotychczasowo badań i skupia się wokół wpływu ciśnienia reakcji na morfologiczne i optyczne właściwości nanocząstek ZnO:Eu. Mimo że optyczne i strukturalne właściwości nanoproszków ZnO:Eu otrzymywanych metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami były badane wcześniej, nie mniej jednak, do tej pory nie poświęcono większej uwagi na to, w jaki sposób ciśnienie reakcji może wpływać na te cechy.

5.3 SYNTEZA NANOCZĄSTEK ZnO:EU METODĄ HYDROTERMALNĄ WSPOMAGANĄ MIKROFALAMI

Nanocząstki ZnO domieszkowane 0.5% mol Eu były przygotowywane metodą hydrotermalną mikrofalową przy użyciu sześciowodnego azotanu cynku(V) ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) oraz pięciowodnego azotanu europu (V) $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Obliczenia dawek prekursorów dokonywano w taki sposób, aby ostatecznie uzyskać 5g produktu. Odpowiednie ilości naważek soli cynku i europu (**tabela 28**) umieszczano w zlewce z 200 ml wody destylowanej utrzymanej w temperaturze pokojowej i mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego. Alkaliczając przeprowadzano do uzyskania pH=10 i wytrącenia się osadu wodorotlenków $Eu(OH)_3$ i $Zn(OH)_2$ stosując wodny roztwór amoniaku (25% Carl Roth). Podobnie jak w przypadku wcześniejszych syntez otrzymany osad był filtrowany i płukany kilkakrotnie wodą destylowaną w celu pozbycia się z wodnej zawiesiny resztek wodoru azotu (III) NH_3 i grup azotanowych (NO_3). Ich obecność jest wysoce niepożądana ze względu na możliwość krystalizacji azotanu

²¹⁷ X. Zeng, J. Yuan, Z. Wang et al, *Nanoparticle shape anisotropy and photoluminescence properties europium containing ZnO as a model Case*, *Nanoscale* (2015), 7, 16969-16982.

²¹⁸ X. Zeng, J. Yuan, U. Zhang, *Synthesis and photoluminescent properties of rare earth doped ZnO hierarchical microspheres*, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), 3503-3508.

amonu, którego rozkład mógłby powodować niekontrolowany wzrost temperatury i ciśnienia podczas procesu. Syntezę materiałów przeprowadzono analogicznie jak w przypadku wcześniej otrzymywanych próbek za każdym razem zachowując kolejność dotychczasowych czynności. Proces hydrotermalny z użyciem mikrofal został przeprowadzony dla pięciu różnych wartości ciśnień: 2, 4, 6, 8, 10 MPa. Miało to na celu sprawdzenie wpływu ciśnienia na właściwości strukturalne i optyczne otrzymywanych nanomateriałów oraz odpowiednie dobranie jego wartości dla optymalnego domieszkowania badanego materiału.

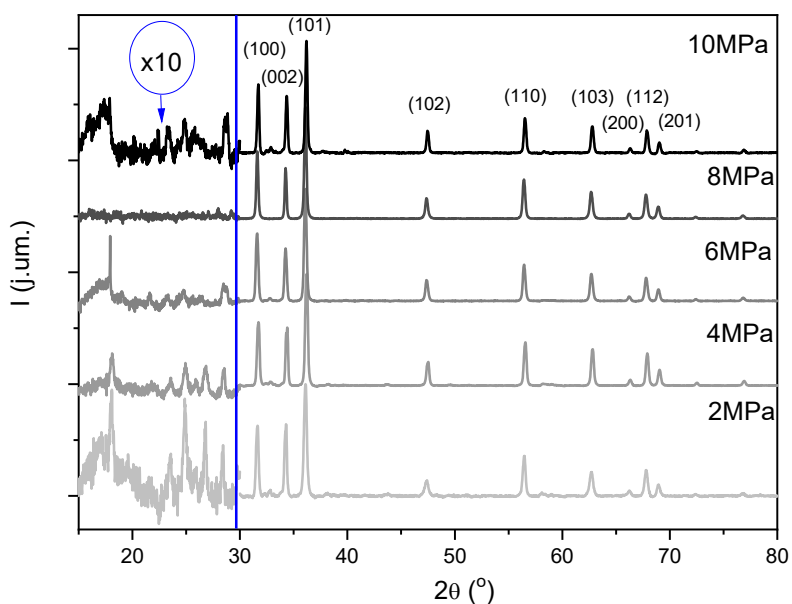
Tabela 25: Prekursory jonów cynku i ich masy (g) wykorzystane do syntezy nanocząstek ZnO:Eu.

Nazwa odczynnika	Wzór strukturalny	Dostawca prekursora	czystość	Masa odczynnika
Azotan cynku (V)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich, Poland	$\geq 99\%$	18,187 g
Azotan europu (V)	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Sigma-Aldrich, Poland	99.9%	0,131 g

5.4 CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK ZnO:Eu

5.4.1 Pomiary dyfraktometrii rentgenowskiej - wpływ ciśnienia reakcji na strukturę nanocząstek

Dyfraktogramy nanocząstek ZnO domieszkowanych 0.5% mol europu i otrzymywanych w różnych ciśnieniach (2, 4, 6, 8, 10 MPa) przedstawiono na **rys. 30**.



Rys. 30: Dyfraktogramy nanocząstek ZnO domieszkowanych 0.5% mol Eu otrzymywane w procesie hydrotermalnym mikrofalowym w różnych ciśnieniach reakcji: 2, 4, 6, 8, 10 MPa. Wykres wewnątrz zawiera powiększenie pików dyfrakcyjnych wybranych próbek uzyskanych w 2,4 i 10 MPa w zakresie kątowym $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$.

Do zaobserwowanych refleksów Bragga dopasowano współczynniki Millera. Zgodnie z otrzymanymi dyfraktogramami, wszystkie nanocząstki ZnO:Eu wykazywały strukturę wurcytu (zgodność z *PDF card no. 36-1451*). Nie zaobserwowano refleksów pochodzących od związków europu, stąd można wnioskować, że większość jonów europu została wprowadzona do sieci ZnO. Najintensywniejszy pik pochodzi od preferowanej orientacji (101). Pozycje głównych pików dyfrakcyjnych są przesunięte w stronę niższych wartości kątowych w stosunku do niedomieszkowanych nanocząstek ZnO, co ma najprawdopodobniej związek ze wspomnianą wcześniej różnicą w wartościach liczbowych promieni jonowych Eu^{3+} (0,95Å) i Zn^{2+} (0,74Å). Jony Eu^{3+} zastępują miejsca w sieci Zn^{2+} powodując wzrost odległości międzyatomowych i tym samym prowadząc do zmiany parametrów sieci.

We wszystkich badanych próbkach można również zauważyć ślady zanieczyszczeń, których słabo zarysowane refleksy są widoczne w zakresie kątowym $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$ (obszar dziesięciokrotnie powiększony na **rys. 30**). Są one związane ze związkami z rodziny wodorotlenków cynku, które wykazują strukturę jednoskośną²¹⁹. Są

²¹⁹ W. Stählin, H. R. Oswald, *The crystal structure of zinc hydroxide nitrate $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Acta Crystallographica B, (1970) 26, 860.

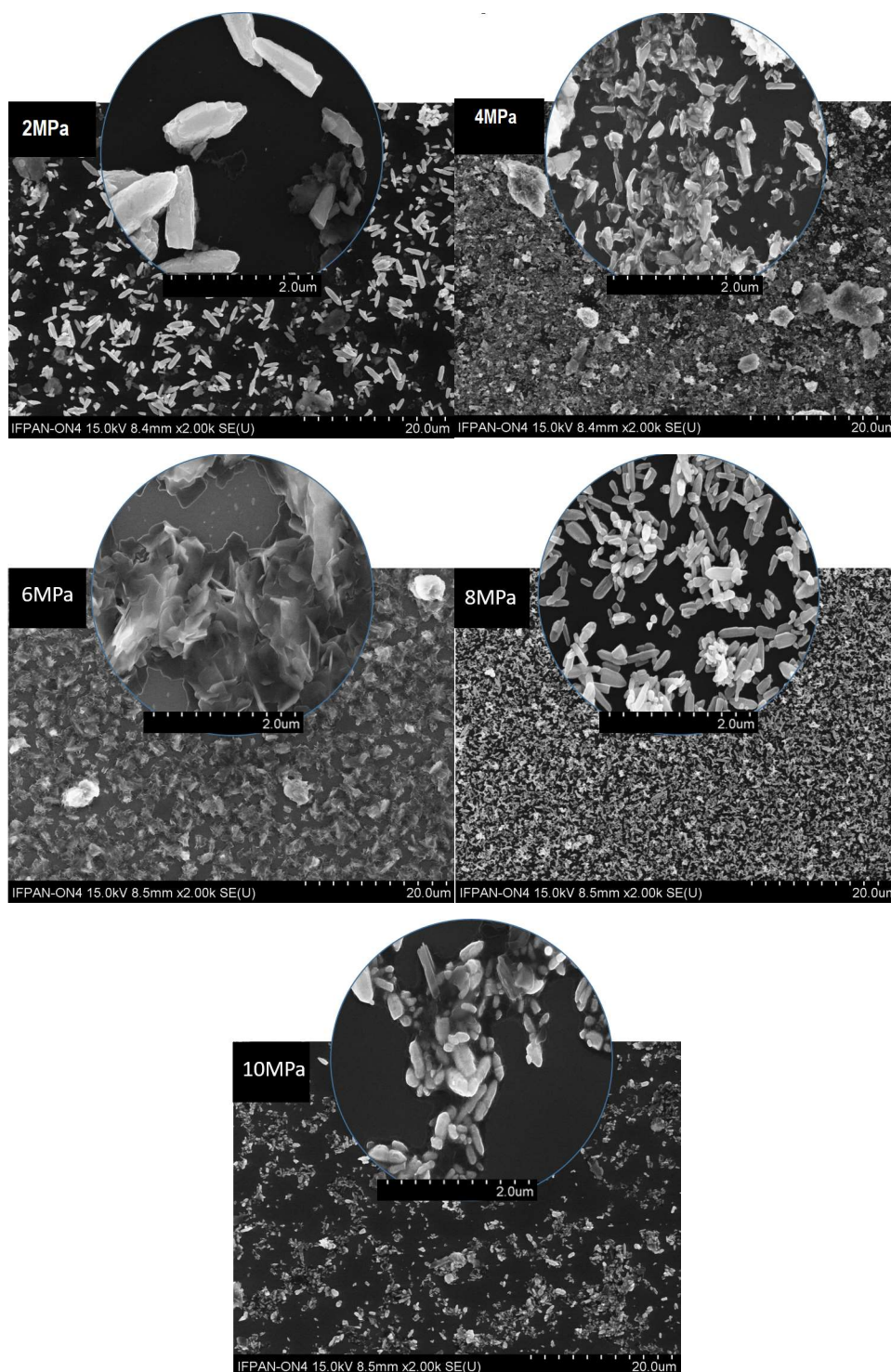
to głównie: $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ (PDF card no. 24-1460), $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ (PDF card no. 70-1361) oraz $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ (PDF card no. 47-0965). Inne zanieczyszczenia, widoczne dla wartości kątów 2θ równych 33° , 37° , 39° , 51° , 58° odnoszą się do $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$. Dodatkowe fazy obce wykryły się prawdopodobnie z pozostałości grup azotanowych (V) zawartych w początkowym roztworze. Warto jednak zwrócić uwagę, że ich zawartość w próbce jest zależna od ciśnienia, w jakim przeprowadzono reakcję. Najmniejszy stopień zanieczyszczenia fazami obcymi wykazywały próbki ZnO:Eu otrzymywane w ciśnieniu 8 MPa i 6 MPa, dla których refleksy od zanieczyszczeń charakteryzowały się najmniejszą intensywnością. Z kolei najwięcej faz obcych wykazuje próbka, której synteza przebiegała w najniższym ciśnieniu wynoszącym 2 MPa.

Na dyfraktogramach wszystkich próbek obserwowano poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych, co jest związane z faktem, że mamy do czynienia z materiałem nanometrycznym. Na bazie otrzymanych dyfraktogramów, wykorzystując równanie Scherrera oszacowano średnie rozmiary krystalitów (*ang. MCS - Mean crystallite size*). Obliczeń dokonano dla najbardziej intensywnego refleksu dyfrakcyjnego (101). Obserwowano wzrost wielkości ziarna w zakresie od 32 do 51 nm wraz ze zwiększaniem ciśnienia reakcji odpowiednio od 2 do 10 MPa). Wielkości te należy jednak traktować orientacyjnie ze względu na fakt, że metoda ta obarczona jest dużym błędem. Obliczone średnie wielkości krystalitów w funkcji ciśnienia reakcji zawarto na **rys. 33**, na którym widać rosnący trend rozmiarów *MCS* wraz ze wzrostem ciśnienia reakcji hydrotermalnej wspomaganą mikrofalowo.

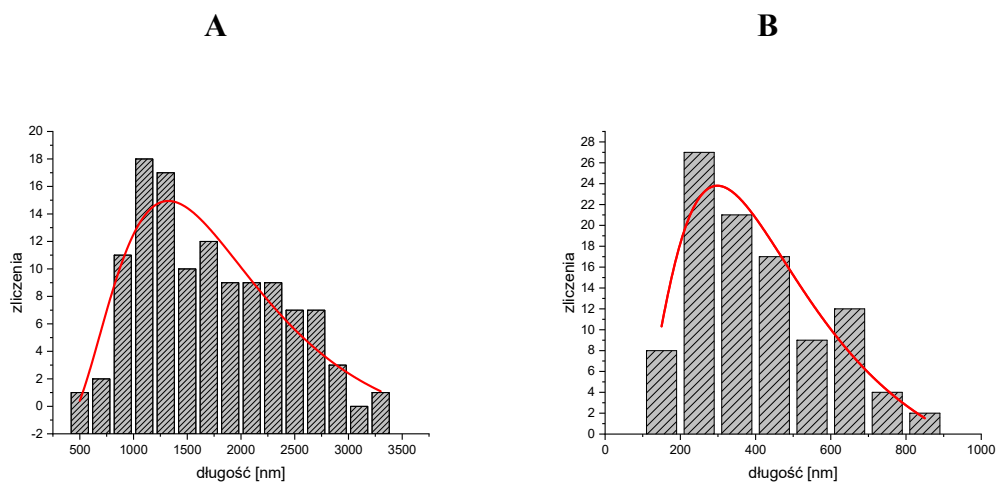
5.4.2 Morfologia nanocząstek – badania skaningowej mikroskopii elektronowej

Morfologia badanych próbek wyraźnie zależy od ciśnienia, w jakim przeprowadzana jest synteza hydrotermalna. Na otrzymanych w różnej zdolności rozdzielczej obrazach *SEM* (**rys. 31**) nanocząstki krystalizowane w różnych ciśnieniach wyraźnie różnią się wielkością oraz kształtem. Widoczne są zarówno podłużne nanocząstki o kształcie zbliżonym do sześciokątnych graniastosłupów (nanocząstki otrzymywane w ciśnieniu 2, 8 i 10 MPa), nieregularne struktury o kształcie płatków (6 MPa), jak i nanocząstki krystalizujące się w obu tych formach jednocześnie (4 MPa). Reakcje przeprowadzone w niższych ciśnieniach (2, 4 MPa) sprzyjają także aglomeracji nanocząstek. Szczególnie wyraźne łączenie się cząstek w duże skupiska widoczne jest na obrazach nanoproszków otrzymanych w 4 MPa. Ciśnienie, w jakim przeprowadzana jest proces hydrotermalny

mikrofalowy wydaje się być istotnym parametrem technologicznym mającym znaczenie przy kształtowaniu się morfologii badanych próbek.

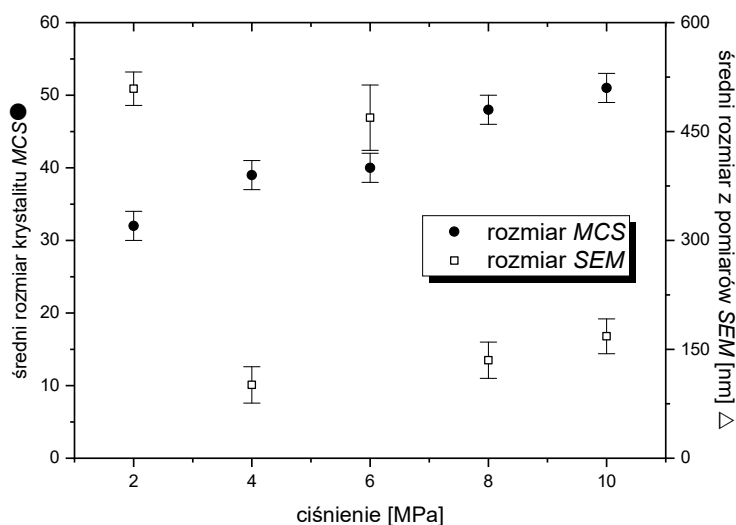


Rys. 31: Obrazy uzyskane z mikroskopu skaningowego dla nanocząstek ZnO:Eu w różnych ciśnieniach reakcji p: 2 MPa, 4 MPa, 6 MPa, 8 MPa, 10 MPa.



Rys. 32: Przykładowe rozkłady rozmiarów nanocząstek (mierzone wzdłuż najdłuższej krawędzi) ZnO:Eu otrzymanych w ciśnieniu 2 MPa **(A)** i 8 MPa **(B)** powstałe w oparciu o komputerową analizę zdjęć SEM.

Korzystając z otrzymanych obrazów *SEM* wyznaczono średni rozmiar nanocząstek biorąc za próbę 500 losowo wybranych obiektów. W przypadku podłużnych nanocząstek rozmiar poprzeczny mierzono wzdłuż osi (101) i (100). Preferowana oś wzrostu układu się wzdłuż kierunku (002), na co wskazują najdłuższe boki graniastosłupów. Warto zauważyć, że otrzymane z badań za pomocą mikroskopu skaningowego rozmiary nanocząstek są większe niż w przypadku rozmiarów uzyskanych z pomiarów XRD i oszacowanych za pomocą równania Scherrera. Przyczynę tego stanu rzeczy można upatrywać w dużej niedokładności metody Scherrera w badanym zakresie pomiarowym. Przedstawione wartości mają więc charakter orientacyjny. Z drugiej strony, wspomniana duża rozbieżność wyników może wynikać z faktu, że obiekty widoczne na zdjęciach *SEM* stanowią rodzaj zgrupowań składających się z mniejszych krystalitów. Porównanie poprzecznych rozmiarów obiektów uzyskanych z badań *SEM* z rozmiarami krystalitów (*MCS*) oszacowanych ze wzoru Scherrera zawarto na poniższym wykresie (**rys. 33**). Warto zauważyć, że wzrost ciśnienia reakcji prowadzi do większych wartości *MCS*. Obserwacja ta jest najprawdopodobniej pochodną zjawisk termodynamicznych i molekularnych towarzyszących zmianie ciśnienia reakcji. Wraz z jego wzrostem rośnie temperatura wrzenia rozpuszczalnika. Wzrost temperatury przyczynia się z kolei do szybszej dyfuzji reagentów, spadku wartości pH. W konsekwencji maleje stała dielektryczna oraz rozpuszczalność substancji. Większe wartości ciśnienia wiążą się zatem z mniejszym stopniem dysocjacji. Czynniki te zaś mogą przyczyniać się do obserwowanego rozrostu krystalitów.

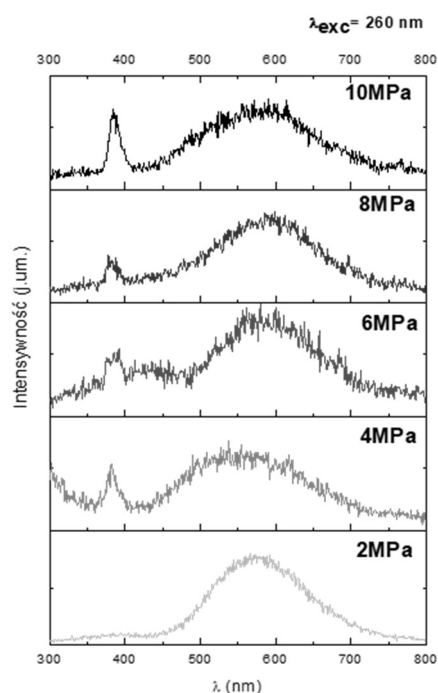


Rys. 33: Porównanie rozmiarów kryształitów otrzymanych metodą Scherrera z rozmiarami poprzecznymi otrzymanymi bezpośrednio z obrazów SEM w funkcji ciśnienia reakcji.

5.4.3 Właściwości optyczne nanocząstek ZnO:Eu - badania fotoluminescencji i katodoluminescencji

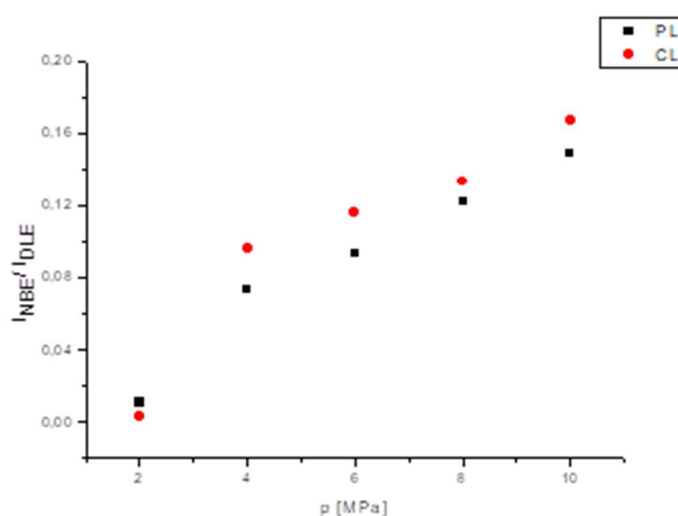
Pomiarów widm emisji (*PL*) i wzbudzenia luminescencji (*PLe*) dokonano w temperaturze pokojowej. Przykładowe widma emisji luminescencji otrzymane dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=260$ nm zawarte są na rys. 32.

Widoczne są na nich dwa pasma emisji. Jedno – pasmo *NBE* (ang. *Near Band Emission*) osiągające maksimum około 392 nm (UV) oraz znacznie szersze pasmo *DLE* (*Deep Level Emission*), zawierające się w przedziale od 450 do około 750 nm. W serii badanych próbek pasmo luminescencji krawędziowej *NBE* najslabiej zarysowane jest dla nanocząstek powstających w ciśnieniu 2 MPa. Duży udział pasma *DLE* w stosunku do pasma *NBE* w przypadku tej próbki może mieć związek z występującymi w niej zanieczyszczeniami, na co z kolei wskazują badania *XRD*. Nie zaobserwowano luminescencji pochodzącej od jonów europu, gdyż długość fali wzbudzającej jest niższa niż 385 nm, a więc fotony o energii 4,7 eV (260 nm) nie są w rezonansie z przejściami trójwartościowych jonów europu.



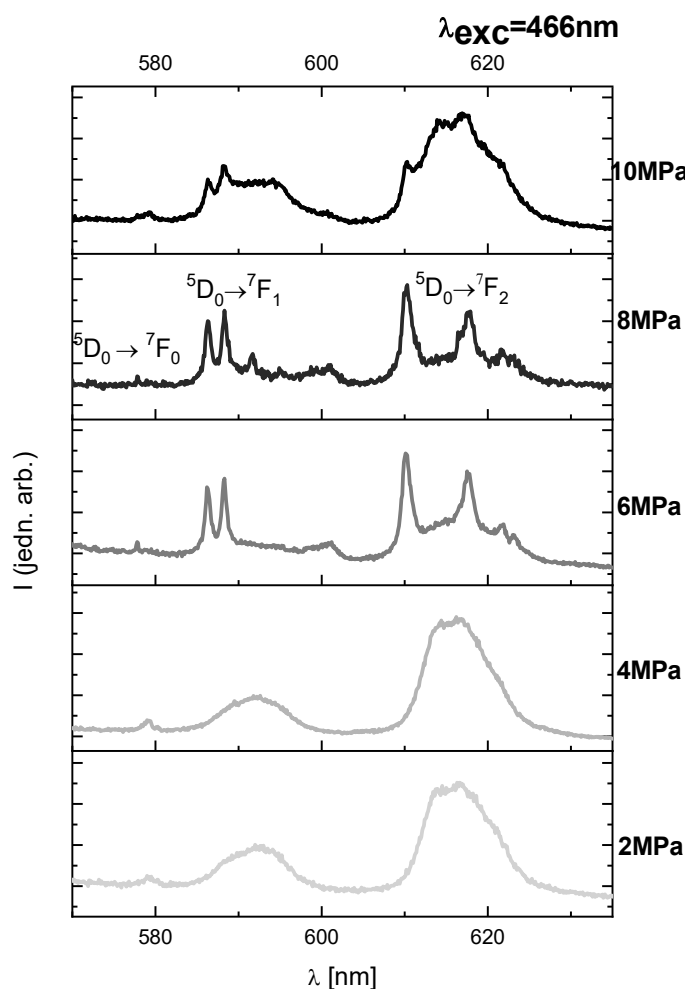
Rys. 34: Widma emisji dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=260\text{nm}$ uzyskane dla nanocząstek otrzymanych w różnych ciśnieniach: 2, 4, 6, 8, 10 MPa.

Warto również zwrócić uwagę, że oszacowany stosunek intensywności I_{NBE} do I_{DLE} rośnie wraz z ciśnieniem, w jakim zachodziła reakcja (rys. 35). Widma całkowano w zakresie od 300-420nm i 420-800nm. Podobną tendencję można było zauważyć również dla pomiarów katodoluminescencji (nie ukazano), gdzie wraz ze wzrostem ciśnienia zauważalny jest mniejszy udział pasma związanego z wewnętrznymi defektami w strukturze krystalicznej.



Rys. 35: Stosunki intensywności I_{NBE}/I_{DLE} w funkcji ciśnienia reakcji otrzymane z pomiarów CL i PL.

Należy jednak pamiętać, że w przypadku zastosowań biologicznych unikamy wzbudzenia z zakresu UV ze względu na wspomnianą wcześniej fototoksyczność. Znacznie korzystniejsze są procesy wzbudzenia w widzialnym zakresie spektralnym. Na rys. 36 uwidoczniono widmo uzyskane w pomiarach o wysokiej rozdzielczości (0,2 nm) dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=466$ nm, co możliwe było dzięki domieszkowaniu ZnO jonami europu.



Rys. 36: Widma emisji luminescencji uzyskane dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=466$ nm i otrzymane dla nanocząstek, których synteza hydrotermalna mikrofalowa odbywała się w różnych ciśnieniach reakcji: 2, 4, 6, 8, 10 MPa.

Dla próbek, których reakcja hydrotermalna mikrofalowa przebiegała w ciśnieniach 6 i 8 MPa zaobserwowano wąskie, wyraźne linie emisyjne jonów Eu^{3+} pochodzące z rodziny przejść ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$). W zależności od symetrii, w jakiej znajdują się jony europu, każde z nich może wykazywać więcej niż jedną starkowską składową spektralną. Widoczne przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ są bardzo czułe na koordynację jonów Eu^{3+} , a ich względne intensywności często traktuje jako miarę zniekształceń i odchyłeń od

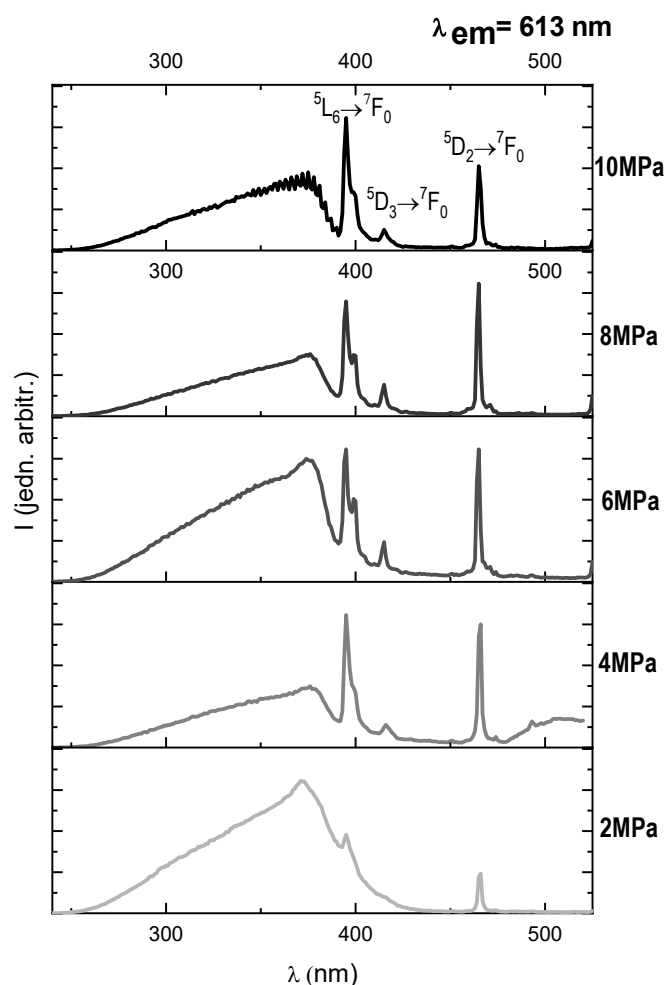
symetrii. Na podstawie uzyskanych widm można podjąć próbę określenia grupy przestrzennej, w jakiej znajdują się jony europu. Jest to możliwe ze względu na fakt, że jony europu zawierają niezdegenerowany poziom podstawowy 7F_0 i nienakładające się na siebie, dobrze rozdzielone multiplety ${}^{2S+1}L_J$. W badanym przypadku, dla przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ widoczny jest jedynie jeden, słabo zarysowany pik. Jego obecność w widmie sugeruje, że jon Eu (III) może zajmować miejsca C_n , C_{nv} lub C_s w sieci krystalicznej²²⁰. Grupa linii emisji związanych z magnetycznymi przejściami dipolowymi ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ zdominowana została przez dwie intensywne składowe spektralne. Przejścia elektryczne dipolowe są w przypadku próbek uzyskanych w 6 i 8 MPa prezentowane przez trzy linie, z czego pierwsza jest najbardziej intensywna z całego widma. Trzecia, najslabiej zarysowana, stanowi ramię drugiego pik. Biorąc to wszystko pod uwagę i opierając się na analizie liczb linii spektralnych opisywanych przez Binnemansa²²¹ można wnioskować, że w próbkach otrzymywanych w 6 i 8 MPa trójwartościowe jony europu w dużej mierze zastępują cynk w sieci ZnO i są ulokowane w symetrii C_{3v} .

Z zupełnie z inną sytuacją mamy do czynienia w przypadku próbek otrzymywanych w niższych ciśnieniach – w 2 i 4 MPa, gdzie nie występują wąskie linie emisyjne przypisywane jonom europu. W zamian obserwujemy tu znaczne, niejednorodne poszerzenia linii będące wynikiem zachodzenia na siebie poszczególnych pików luminescencji oraz istnienia wielu równoważnych miejsc w sieci krystalicznej. W związku z powyższym, niemożliwe jest tu określenie symetrii, w jakiej znajdują się jony europu. Dużą intensywność elektrycznego przejścia dipolowego ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ można łączyć tu z niecentrosymetryczną lokalizacją jonów Eu^{3+} . Prawdopodobnie jony europu rozmieszczone są głównie na powierzchni lub między ziarnami nanocząstek mając w najbliższym sąsiedztwie grupy hydroksylowe. Z podobną sytuacją mamy do czynienia w przypadku próbek uzyskanych w najwyższym ciśnieniu syntezy – 10 MPa, gdzie również występuje znaczne poszerzenie oraz nakładanie na siebie linii związanych z luminescencją europu.

Poniżej widoczne są widma wzbudzenia badanych nanocząstek ZnO:Eu uzyskane dla fali emisji $\lambda_{\text{em}}=613$ nm, która odpowiada najbardziej intensywnemu przejściu ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na widmach *PLE* (**rys. 37**).

²²⁰ Binnemans K 2015 *Interpretation of europium(III) spectra*. *Coord. Chem. Rev.* 295 1–45.

²²¹ *Ibidem*.



Rys. 37: Widma wzbudzenia luminescencji dla fali emisji $\lambda_{em} = 613$ nm uzyskane dla nanocząstek otrzymanych w różnych ciśnieniach: 2, 4, 6, 8, 10 MPa.

Wyraźne, intensywne linie emisyjne przypisywane przejściom ${}^5L_6 \rightarrow {}^7F_0$ (395 nm) oraz ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$ (466 nm) obserwowane są dla wszystkich badanych nanocząstek. Ich intensywność jest najniższa dla próbek otrzymanych w ciśnieniu 2 MPa, co wraz z brakiem ich rozróżnialności może świadczyć o zniekształceniu sieci krystalicznej ZnO. W tych materiale w uzyskiwanym w ciśnieniu 2 MPa nie obserwuje się również przejścia ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (416 nm).

5.5 PODSUMOWANIE

Otrzymane wyniki eksperymentalne wskazują, że ciśnienie reakcji jest ważnym parametrem technologicznym wpływającym na własności otrzymywanych nanomateriałów. Zmiana ciśnienia, w jakim przeprowadzany jest proces hydrotermalny mikrofalowy prowadzi do modyfikacji mikrostruktury nanocząstek, jest przyczyną

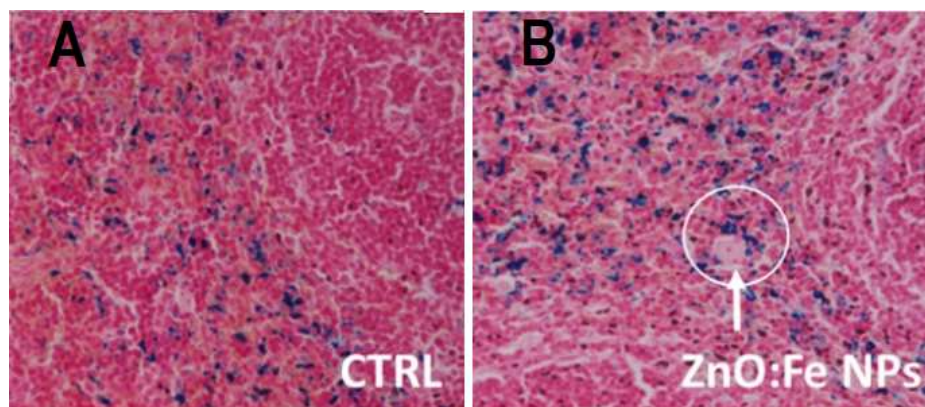
zmiany ich kształtu i rozmiaru oraz prowadzi do modyfikacji ich własności optycznych. Obserwacja ostrych, wyraźnych linii emisyjnych na widmach emisji luminescencji wzbudzonych $\lambda_{exc}=466$ nm możliwa była dla nanocząstek otrzymanych w 6 i 8 MPa. Analiza liczby linii spektralnych zaproponowana przez Binnemansa doprowadziła do wniosku, że w tych próbkach jony europu ulokowane są w symetrii C_{3V} . Zastosowanie niższych wartości ciśnień (2, 4 MPa) podczas syntezy prowadzi do uzyskania widm luminescencji, w których obserwuje się niejednorodne poszerzenia linii emisyjnych, co jest najprawdopodobniej konsekwencją istnienia wielu równoważnych lokalizacji jonów europu. Dodatkowo, niemal niewidoczne pasmo luminescencji przykrędziowej ZnO uzyskane dla próbek syntezowanych w 2 MPa może świadczyć o słabej jakości krystalograficznej ZnO. Towarzyszy temu duża zawartość obcych faz wynikających z pozostałości grup azotanowych (V). Zadanie zbyt niskich wartości ciśnienia reakcji na początku procesu hydrotermalnego wspomaganego mikrofalami może być przyczyną nieprzereagowania wchodzących w skład mieszaniny reakcyjnej prekursorów. Zwiększanie ciśnienia do wartości 8 MPa prowadzi do stopniowej eliminacji obcych faz. Najczystsze pod względem chemicznym oraz charakteryzujące się najbardziej jednorodnym kształtem (populacja składająca się jedynie z podłużnych obiektów) są nanocząstki syntezowane w ciśnieniu wynoszącym $p = 8$ MPa. Ta wartość wydaje się być optymalna do syntezy nanoproszków ZnO:Eu przeznaczonych do zastosowań biologicznych.

6. NANOCZĄSTKI TLENKU CYNKU ZNO DOMIESZKOWANE JONAMI ŻELAZA

Rodział ten powstał na podstawie pracy *The effect of iron content on properties of ZnO nanoparticles prepared by microwave hydrothermal method* opublikowanej w: *Optical Materials* 109 (2020), 110089, której doktorantka jest pierwszym autorem.

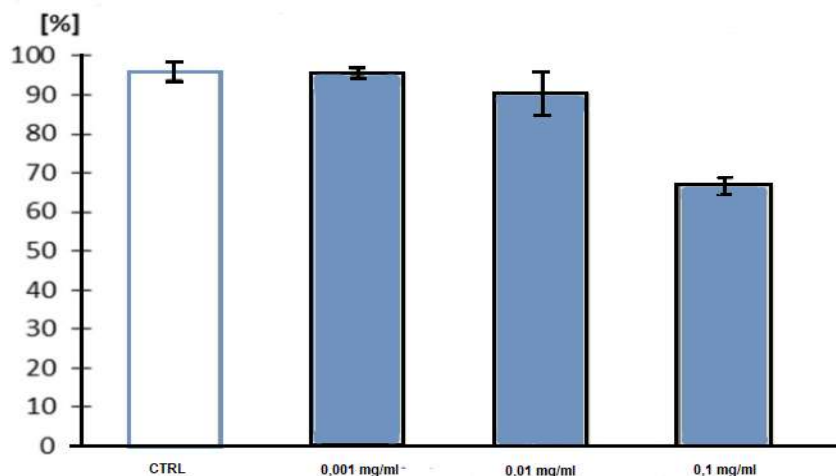
6.1 NANOCZĄSTKI ZNO:FE JAKO POTENCJALNA FORMA SUPLEMENTACJI JONÓW ŻELAZA

Domieszkowanie nanocząstek tlenku cynku jonami metali przejściowych takich jak między innymi Fe, Co, Ni, Mn, Cr otworzyło nowe perspektywy zastosowań, co wynikało z pojawienia się nowych właściwości optycznych i magnetycznych. W ostatnim okresie badań, główny nacisk położono na domieszkowanie żelazem ze względu na nowo powstający obszar aplikacyjny nanomateriałów związany z suplementacją. Pomysł ten opierał się na zastosowaniu nanocząstek ZnO domieszkowanych żelazem jako swoistych wehikułów dostarczających żelazo do żywego organizmu. Wstępnie wspólnie przeprowadzone badania przez obie grupy badawcze (z SGGW i IFPAN) okazały się bardzo obiecujące. Wytwarzane metodą hydrotermalną mikrofalową nanocząstki ZnO:Fe podawano drogą dożołądkową dorosłym myszom. Zbadano stężenie żelaza w organizmie myszy mierzone za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej przy udziale barwienia histologicznego (metoda Perla). Uzyskane wyniki wskazywały szybką dystrybucję nanocząstek z żelazem do tkanek, które uczestniczą w homeostazie żelaza. Widoczna była również akumulacja żelaza w hepatocytach oraz z okolicach naczyń krwionośnych w śledzionie (**rys. 38**). Może to sugerować przenoszenie nanocząstek z krwiobiegu do tkanek i wskazywać, że wytwarzane tą metodą nanomateriały mogą być nośnikami egzogenego żelaza w organizmie.



Rys. 38: Reprezentatywne fragmenty śledziny po barwieniu metodą Perla. Porównanie obecności żelaza (niebieskie obszary) w grupie kontrolnej (A) i eksperymentalnej (B) myszy. Nanocząstki ZnO:Fe podano 24 h przed przeprowadzeniem badania. Strzałka ukazuje nagromadzenie nanocząstek wokół naczyń krwionośnych²²².

Przeprowadzone także badania *in vitro* na linii komórek Caco-2 będących modelem komórek nabłonka przewodu pokarmowego dowodziły, że nanocząstki ZnO:Fe o zawartości żelaza w próbkach 5% mol., w małych, fizjologicznych dawkach (0.001 mg/ml i 0.01 mg/ml) nie wpływały na żywotność komórek (rys. 39)²²³.



Rys. 39: Testy żywotności komórek przeprowadzane na linii Caco-2 z użyciem barwienia za pomocą barwnika Tripan blue. Komórki eksponowano przez 24 godziny na zawiesinę nanocząstek ZnO:Fe w następujących stężeniach: 0,001 mg/ml; 0,01 mg/ml; 0,1 mg/ml. Na wykresie ukazano średni procent żywych komórek dla grup kontrolnej i eksperymentalnych.

²²² Kielbik, P., Kaszewski, J., Dominiak, B., Damentko, M., Serafińska, I., Rosowska, J. et al., *Preliminary Studies on Biodegradable Zinc Oxide Nanoparticles Doped with Fe as a Potential Form of Iron Delivery to the Living Organism*. *Nanoscale research letters* (2019), 14, 1, 373.

²²³ *Ibidem*.

Nanocząstki ZnO z zawartością żelaza zostały syntetyzowane w celu sprawdzenia wchłanianości jonów żelaza Fe^{3+} , co wynikało z potrzeby porównania efektywności suplementacji dwuwartościowymi i trójwartościowymi jonami żelaza zawartymi w ZnO. Szerszy kontekst i opis tych badań można znaleźć w powstałej niedawno pracy ²²⁴. Jednym z technologicznych problemów było uzyskanie preferowanego stanu ładunku 3+ tej domieszki w ZnO. Wstępnie założono, że jeżeli uzyskamy trójwartościowe żelazo w matrycy, jaką jest ZnO, w żywym organizmie zostanie uwolnione również w tym stanie ładunkowym. Kwestia ta wymaga jednak dalszych szczegółowych badań.

6.2 JONY ŻELAZA W ZNO

Żelazo należy do metali przejściowych, które zajmują 4 rząd układu okresowego pierwiastków i tak jak inne jony z czwartego okresu posiada niecałkowicie zapełnioną elektronami powłokę 3d. W następstwie tego, żelazo w stanie podstawowym wykazuje nieznikający moment magnetyczny. Te cechy sprawiają, że zaliczane jest do jonów magnetycznych. Fundamentalne znaczenie dla właściwości jonu magnetycznego wprowadzanego do półprzewodnika ma jego stan ładunkowy oraz struktura stanów elektronowych. W przypadku jonów żelaza, którego liczba porządkowa (liczba atomowa Z) wynosi 26, konfiguracja elektronowa w stanie podstawowym można zapisać w postaci: $^{26}\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Przy użyciu zapisu skrótowego przyjmuje postać: $[\text{Ar}]4s^2 3d^6$. W zależności od stopnia utlenienia, mamy następujące konfiguracje elektronowe jonów żelaza: dla trójwartościowych: $^{26}\text{Fe}^{3+} [\text{Ar}]3d^5$ bądź dla dwudodatnich: $^{26}\text{Fe}^{2+}: [\text{Ar}]3d^6$. W najprostszym przypadku, kiedy wprowadzamy jon metalu przejściowego do półprzewodnika z grupy II-VI zachodzi substytucja za jeden z jego kationów (np. za jony Zn w przypadku, gdy mamy do czynienia z ZnO). W przypadku domieszki izoelektronowej (charakteryzującej się tą samą walencyjnością, co atom, którego zastępuje w sieci krystalicznej) jon magnetyczny, który zostaje wprowadzany oddaje tyle samo zewnętrznych elektronów, co kation, którego zastępuje. Powoduje to całkowite opróżnienie powłoki 4s wprowadzanego jonu metalu przejściowego, którego konfiguracja ostatecznie przyjmuje postać $[\text{Ar}]3d^n$. Domieszki jonów metali przejściowych w półprzewodnikach II-VI powinny wykazywać wartościowość 2+, co dotychczas obserwowane było między innymi w takich związkach jak chociażby ZnS czy

²²⁴ P. Kiełbik, A. Jończy, J. Kaszewski, J., M. Gralak, J. Rosowska, et al., *Biodegradable Zinc Oxide Nanoparticles Doped with Iron as Carriers of Exogenous Iron in the Living Organism*. *Pharmaceuticals* (2021), 14, 859.

ZnSe. Dodatkowo, zarówno Fe^{2+} jak i Zn^{2+} posiadają zbliżone wartości promieni jonowych, wynoszące odpowiednio 0,63Å i 0,6Å, co powinno sprzyjać substytucji. Mniejszy promień jonowy wykazuje natomiast Fe^{3+} (0,49 Å)²²⁵. W przypadku ZnO:Fe, jak dotychczas stwierdzano, jony żelaza mogą występować w obu stanach walencyjnych: 2+ i 3+ jednocześnie^{226, 227, 228} jak i również obserwowano wyłącznie Fe^{3+} ²²⁹. Może to być związane z faktem, że dwuwartościowe jony żelaza są trudne do wykrycia metodą *ESR* ze względu na niekramersowską konfigurację 3d⁶ (związaną z brakiem momentu magnetycznego stanów singletowych). Do tej pory, obecność jonów Fe^{3+} w ZnO wyjaśniano za pośrednictwem udziału szeregu mechanizmów jak chociażby fotojonizacja centrów Fe^{2+} , zamiana Fe^{2+} na Fe^{3+} tłumaczona kompensacją indukowaną przez luki cynkowe czy też bezpośredni transfer ładunku z jonu do pasma przewodnictwa²³⁰.

Dla naszych celów aplikacyjnych, chcieliśmy uzyskać żelazo w formie trójwartościowej. W oparciu o to oczekiwanie, wybraliśmy procedurę syntezy ZnO prowadzącą do uzyskania jak najbardziej zdefektowanych nanocząstek. Miało to na celu uniknięcie domieszkowania żelaza w formie 2+ (wtedy występowałby w pozycji jonu dwudodatniego, czyli Zn^{2+}) i zapewnienie jak największego stężenia kompensujących, głębokich defektów. Zgodnie z tym założeniem, nie będziemy mieć żelaza w formie izolowanej lecz w formie kompleksów.

6.2.1 Zjawisko wygaszania luminescencji

Wprowadzenie jonów metali przejściowych do materiału półprzewodnika istotnie wpływa na jego właściwości fizyczne, w tym optyczne. Znane jest między innymi z badań nad materiałami objętościowymi półprzewodników półmagnetycznych²³¹ domieszkowanych metalami przejściowymi zjawisko wygaszania luminescencji, w tym

²²⁵ R.D. Shannon, *Acta Crystallographica*. A 32 (1976) 751.

²²⁶ G. Y. Ahn, S.-I. Park, I.-B. Shim, and C. S. Kim, *Mössbauer studies of ferromagnetism in Fe-doped ZnO magnetic semiconductor*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 282, 166 (2004).

²²⁷ E. Malguth, A. Hoffmann, and M. R. Phillips, *Fe in III-V and II-VI semiconductors*, *Physica Status Solidi (b)*, (2008), 245, 455.

²²⁸ Y. Lin, D. Jiang, F. Lin, W. Shi, and X. Ma, *Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying*, *Journal Alloys and Compounds* (2007), 436, 30.

²²⁹ R. Heitz, A. Hoffmann, and I. Broser, *Fe³⁺ center in ZnO*, *Physical Review B* 45, 8977 (1992).

²³⁰ J. Papierska, A. Ciechan, P. Bogusławski *et al.*, *Fe dopant in ZnO: 2+ versus 3+ valency and ion-carrier s,p-d exchange interaction*, *Physical Review B* (2016), 94, 224414.

²³¹ Półprzewodniki półmagnetyczne (*ang. semimagnetic semiconductors (SMSC) lub diluted magnetic semiconductors*) – materiały bazując na wiązkach II-VI, II-V, IV-VI lub III-V, w których kontrolowana ilość niemagnetycznych kationów jest losowo zastępowana jonami przejściowymi lub jonami magnetycznymi ziem rzadkich.

ekscytonowej przez jon magnetyczny²³². Wzbudzenie światłem o energii większej niż szerokość przerwy energetycznej matrycy powoduje powstanie swobodnych nośników, jakimi są elektrony w paśmie przewodnictwa i powstające po nich dziury w paśmie walencyjnym. Na skutek działania siły Coulomba może utworzyć się ekscyton, który z kolei oddziałuje z jonem magnetycznym i może ulec nieradiacyjnej rekombinacji przekazując energię do jonu magnetycznego. W następstwie tego procesu jon metalu przejściowego ulega wzbudzeniu, a następnie rekombinacji promienistej do stanu podstawowego. Zjawisko jest przyczyną wygaszania luminescencji w przypadku wprowadzania jonów obcych odznaczających się bogatą strukturą przejść wewnątrzkonfiguracyjnych. W przypadku półmagnetycznych materiałów objętościowych bazujących na związkach II-VI, II-V, IV-VI lub III-V zjawisko wygaszania luminescencji jest typowe. Izolowane jony metali przejściowych mogą występować w dwóch lub nawet w trzech stanach ładunkowych, co było obserwowane we wcześniejszych badaniach dotyczących ZnO domieszkowanym manganem lub kobaltem. W obu tych przypadkach przejście jonizacyjne metalu przejściowego wygaszało luminescencję ZnO w wyniku tak zwanego trójcentrowego procesu Augera²³³. Jest on jednym z najbardziej wydajnych mechanizmów wiążących się z deaktywacją luminescencji rekombinujących par donor-akceptor, w którym transfer energii następuje do izolowanych centrów żelaza stanowiącymi głębokie centra domieszkowe.

6.2.2 Problem rozpuszczalności jonów żelaza

Jedynym z podstawowych problemów związanych z wprowadzaniem jonów metali przejściowych do matrycy bazujących na ZnO jest ich ograniczona rozpuszczalność w tym tlenku. Jest ona zależna między innymi od takich czynników jak zawartość domieszki²³⁴, jej ładunek, wielkość promienia jonowego²³⁵ wchodzących w jej skład pierwiastków, czy też temperatura wzrostu materiału²³⁶. Zgodnie z dotychczasową literaturą, granica rozpuszczalności ZnO:Fe mieści się w przedziale 3-8%^{237, 238, 239, 240}, ale w wielu

²³² Godlewski M., Świątek K., Hommel D., w II-VI Semiconductors (red. Jain M.), World Scientific, Singapore 1993, s. 131.

²³³ *Ibidem*.

²³⁴ J.J. Beltrán, C.A. Barrero, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (23) (2015) 15284.

²³⁵ Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3824.

²³⁶ S.K. Mandal, A.K. Das, T.K. Nath, D. Karmakar, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 144105.

²³⁷ J. Kaur, R.K. Kotnala, V. Gupta, K. Chand, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 749–756.

²³⁸ X. Chen, Z. Zhou, K. Wang, X. Fan, S. Hu, Y. Wang, Y. Huang, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 799–802.

²³⁹ Y.Q. Wang, S.L. Yuan, L. Liu, P. Li, X.X. Lan, Z.M. Tian, J.H. He, S.Y. Yin, J. Magn. Mater. 320 (2008) 1423–1426.

²⁴⁰ A. Franco, T.E.P. Alves, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 1804–1807.

przypadkach trudno ją jednoznacznie określić. Z reguły, przy wyższych stężeniach żelaza pojawia się faza ferrytu cynku $ZnFe_2O_4$.

6.2.3 Właściwości magnetyczne półprzewodników tlenkowych domieszkowanych metalami przejściowymi

Właściwości magnetyczne półprzewodników tlenkowych domieszkowanych metalami przejściowymi cieszą się od wielu lat dużym zainteresowaniem ze względu na przewidywany teoretycznie wysokotemperaturowy ferromagnetyzm, którego podwaliny zostały zaprezentowane w kilku pracach ^{241,242}. Obecnie często zauważa się, że za zjawisko to odpowiadają występujące w materiałach fazy obce. Niemniej jednak, niewątpliwie stało się ono przyczyną wzrostu zainteresowania materiałami bazującymi na półprzewodnikach tlenkowych domieszkowanych metalami przejściowymi. Najczęściej obserwuje się w nich takie zachowania magnetyczne jak chociażby superparamagnetyzm, zachowania typu szkła spinowego czy paramagnetyzm Curie-Weissa. Tu jednak warto podkreślić, że właściwości magnetyczne półprzewodników tlenkowych domieszkowanych jonami metali przejściowych silnie zależą od rodzaju syntezy jak i jej poszczególnych parametrów, które z kolei wpływają na rozmiar, kształt, stopień aglomeracji, rozkład rozmiarów wytwarzanych nanostruktur. Warte uwagi jest również fakt, że coraz częściej pojawiają się doniesienia, że za pojawiające się własności ferromagnetyczne i superparamagnetyczne nanostruktur opartych na tlenku cynku, mogą być związane nie tylko z dużą koncentracją jonów magnetycznych, ale również z często pojawiającymi się w trakcie syntezy wytrąceniami magnetycznych tlenków lub metali magnetycznych ²⁴³. W związku z powyższym, w celu wyznaczenia źródła obserwowanego zachowania magnetycznego i bliższego poznania natury oddziaływań magnetycznych ważne jest zaangażowanie wielu technik badawczych, a zwłaszcza, bliższe przyjrzenie się badaniom strukturalnym. Warto jednak zauważyć, że zastosowanie konwencjonalnie stosowanej techniki pomiarowej jaką jest dyfraktometria rentgenowska często bywa niewystarczające, gdyż nie umożliwia ona wykrycia śladowych ilości wytrąceń dodatkowych faz (przykładowo jak $ZnFe_2O_4$), które znacząco wpływają na zachowanie magnetyczne badanych materiałów.

²⁴¹ T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Fernand, *Science* **287**, 1019 (2000).

²⁴² T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377 (2002).

²⁴³ J.E. Ramos, M. Montero-Muñoz, J.A.H. Coaquira, *et al.* Mn-Doping Effects on Structure and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles. *J Low Temp Phys* **179**, 42–47 (2015).

Dotychczasowe badania potwierdziły, że materiały ZnO:Fe uzyskiwane metodą hydrotermalną mikrofalową cechują się mniejszym stopniem aglomeracji w porównaniu do nanocząstek uzyskiwanych na przykład w procesie kalcynacji²⁴⁴. Zjawisko to zaś wprowadza krótkozasięgowe oddziaływania (wymienne), które modyfikują własności magnetyczne. Oddziaływania dipolowe zaś, mające charakter długozasięgowy prowadzą do frustracji momentów magnetycznych i zachowań typu szkła spininowego. Często spotykane w układach małych, jednodomenowych nanocząstek zjawisko superparamagnetyzmu wiąże się z dużymi możliwościami aplikacyjnymi w medycynie. Mogą one być chociażby stosowane jako biosensory do wykrywania przykładowo komórek nowotworowych, wirusów, bakterii czy też w zakresie magnetycznej hipertermii.

6.3 SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NANOCZĄSTEK ZNO:FE

6.3.1 Sposób przeprowadzenia syntezy nanocząstek ZnO:Fe

Serię nanocząstek o różnej zawartości żelaza ($x = 0, 1, 3, 5, 7, 10$ % mol.) otrzymano za pomocą metody hydrotermalnej mikrofalowej. Dążono by w nanocząstkach dominowały trójwartościowe jony żelaza, dlatego wybrano jako substrat reakcji azotan żelaza (III), który jest źródłem trójdomatnich jonów Fe. Spośród wcześniej przetestowanych reagentów będących prekursorami jonów cynku nieprzypadkowo wybrano azotany. Ich widma luminescencji wykazywały stosunkowo intensywne pasmo defektowe w porównaniu do luminescencji krawędziowej. Spodziewano się, że w próbkach powstających z takich odczynników nie będziemy mieć do czynienia z żelazem podstawieniowym (czyli Fe^{2+}) lecz w pożądanej formie Fe^{3+} skompleksowanej w defektach. Do syntezy użyto uwodnionych azotanu cynku $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i żelaza $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Roztwory strącano w temperaturze pokojowej za pomocą wody amoniakalnej aż do uzyskania pH roztworu równego 9,5. Sposób postępowania był analogiczny jak w przypadku każdej z dotychczas przeprowadzanych syntez. Ciśnienie reakcji panujące w reaktorze hydrotermalnym mieściło się w zakresie 5,8-6,2 MPa. Po syntezie hydrotermalnej produkt suszono w krystalizatorze w temperaturze 60°C przez okres 18 godzin.

²⁴⁴ I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski et al., *Transition metals in ZnO nanocrystals: Magnetic and structural properties*. *Science of Sintering*, 45, (2013) 31.

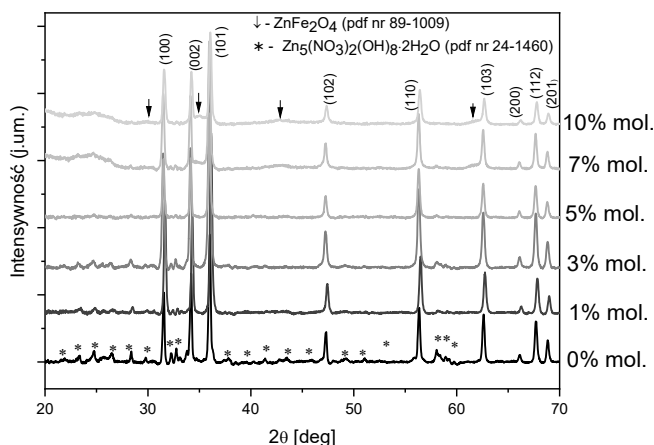
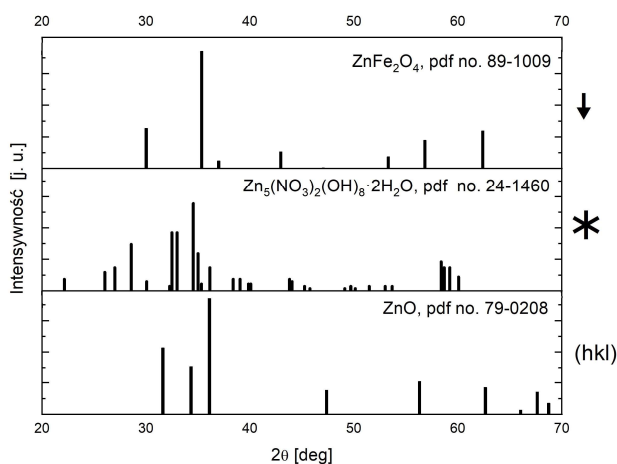
Tabela 26: Odczynniki ich masy (g) wykorzystane do syntezy nanocząstek ZnO:Fe.

Nazwa próbki	nominalna zawartość żelaza Fe (% mol)	prekursor jonów cynku (1)	prekursor jonów żelaza (2)	masa prekursora (1) (g)	masa prekursora (2) (g)	odczynnik strącający
ZnO	0	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (Sigma Aldrich, czystość 99,99%)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (Sigma Aldrich, czystość 99,99%)	11,006	0	woda amoniakalna (25%, Carl Roth)
ZnO:1Fe	1	j.w.	j.w.	18,152	0,249	j.w.
ZnO:3Fe	3	j.w.	j.w.	17,897	0,752	j.w.
ZnO:5Fe	5	j.w.	j.w.	17,640	1,261	j.w.
ZnO:7Fe	7	j.w.	j.w.	17,380	1,777	j.w.
ZnO:10Fe	10	j.w.	j.w.	16,982	2,563	j.w.

6.3.2 CHARAKTRERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI NANOCZĄSEK ZNO:FE

6.3.2.1 Wyniki badań dyfraktometrii rentgenowskiej

Ukazane na **rys. 40** widma dyfraktometrii rentgenowskiej wraz z dopasowanymi wskaźnikami Millera wskazują na heksagonalną strukturę wurcytu (karta PDF nr 79-0208) z grupą przestrzenną $P6_3mc$, która dominuje we wszystkich badanych próbkach (0, 1, 3, 5, 7, 10% mol.). Niemniej jednak, w próbce czystej jak i w nanocząstkach zawierających małe ilości żelaza pojawiają się słabo zarysowane dodatkowe refleksy pochodzące od hydraksyazotanu cynku Zn₅(NO₃)₂(OH)₈·2H₂O (karta PDF nr 24-1460) (oznaczone gwiazdkami). Ich obecność ma związek z faktem, że w roztworze pierwotnym w syntezie hydrotermalnej użyto azotanu cynku Zn(NO₃)₂·6H₂O. Warto zauważyć jednak, że wraz ze zwiększaniem zawartości żelaza w próbkach, maleje intensywność wspomnianych refleksów. Już w próbce zawierającej 5% mol. żelaza, refleksy odnoszące się do hydraksazotanu cynku są niewidoczne.

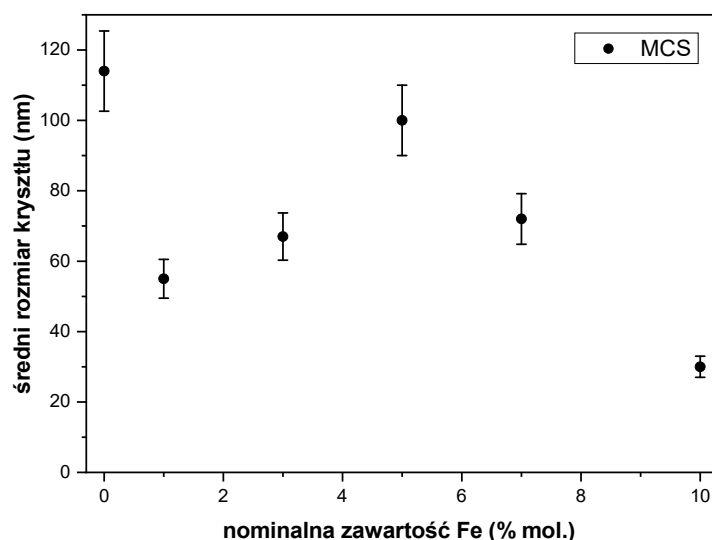
A**B**

Rys. 40: (A) - Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla niedomieszkowanej próbki ZnO oraz ZnO z różną nominalną zawartością żelaza Fe (0, 1, 3, 5, 7, 10% mol.), **(B)** – dyfraktogramy referencyjne faz zidentyfikowanych w badanych próbkach: ZnO o strukturze wurcytu, fazy spinelowej ferrytu cynku ZnFe_2O_4 , oraz hydraksyzotanu cyku $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Obecność szerokich refleksów (oznaczonych strzałkami) występujących w próbkach o stężeniu żelaza większym niż 7% mol. należy prawdopodobnie wiązać z obecnością fazy ferrytu cynku ZnFe_2O_4 (PDF nr 89–1009) (dyfraktogramy referencyjne na **rys. 40 B**). Duże poszerzenie refleksów pochodzących prawdopodobnie od ferrytu cynku wskazują na ich mniejszy rozmiar w stosunku do kryształu wurcytowego ZnO. Warto jednak podkreślić, że zbliżona lokalizacja refleksów dotyczących ZnO i ZnFe_2O_4 utrudnia ich jednoznaczną identyfikację na badanych widmach. Należy również mieć na uwadze fakt, że metoda dyfrakcji rentgenowskiej może okazać się jednak nie dosyć czuła by wykryć

śladowe ilości nanoskopowych faz. Niemniej jednak, zgodnie z otrzymanymi dyfraktogramami najczystsze pod względem chemicznym są próbki zawierające 5% mol. Fe. Niezauważalny jest w nich jeszcze udział fazy spinelowej w postaci ferrytu cynku $ZnFe_2O_4$ oraz jednocześnie nie zawierają już hydraksyazotanu cynku $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$.

Średnie rozmiary kryształów *MCS* oszacowane metodą Scherrera dla refleksu (002) i różnych zawartości żelaza zawarto na **rys. 41**. Generalnie, po wprowadzeniu jonów żelaza do ZnO można zaobserwować zmniejszenie rozmiaru kryształów. Warto jednak zauważyć, że w zakresie stężeń żelaza od 1 do 5 % mol. oszacowany rozmiar *MCS* rośnie od wartości 55 nm (próbka z 3% mol. Fe) do 100 nm (próbka z 5% mol.), po czym można zaobserwować tendencję malejącą. Ostatecznie, najmniejsza wartość *MCS* wynosząca 30 nm obserwowana jest dla próbki zawierającej 10 % mol. Fe.



Rys. 41: Średnie rozmiary kryształów *MCS* (ang. *mean crystallite sizes*) w funkcji nominalnej zawartości żelaza.

Przyczyn obserwowanych zmian w wartościach średnich rozmiarów kryształów może być wiele. Często tłumaczone jest to różną zawartością dwuwartościowych i trójwartościowych jonów żelaza w obrębie próbki. Posiadają one różne wartości promieni jonowych (wynoszące odpowiednio 0,63 Å dla Fe^{2+} i 0,49 Å dla Fe^{3+}), które zastępują dwuwartościowe jony cynku Zn^{2+} o promieniu jonowym wynoszącym 0,60 Å²⁴⁵. Wprowadzenie żelaza do nanocząstek i towarzysząca temu różnica promieni jonowych

²⁴⁵ R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751.

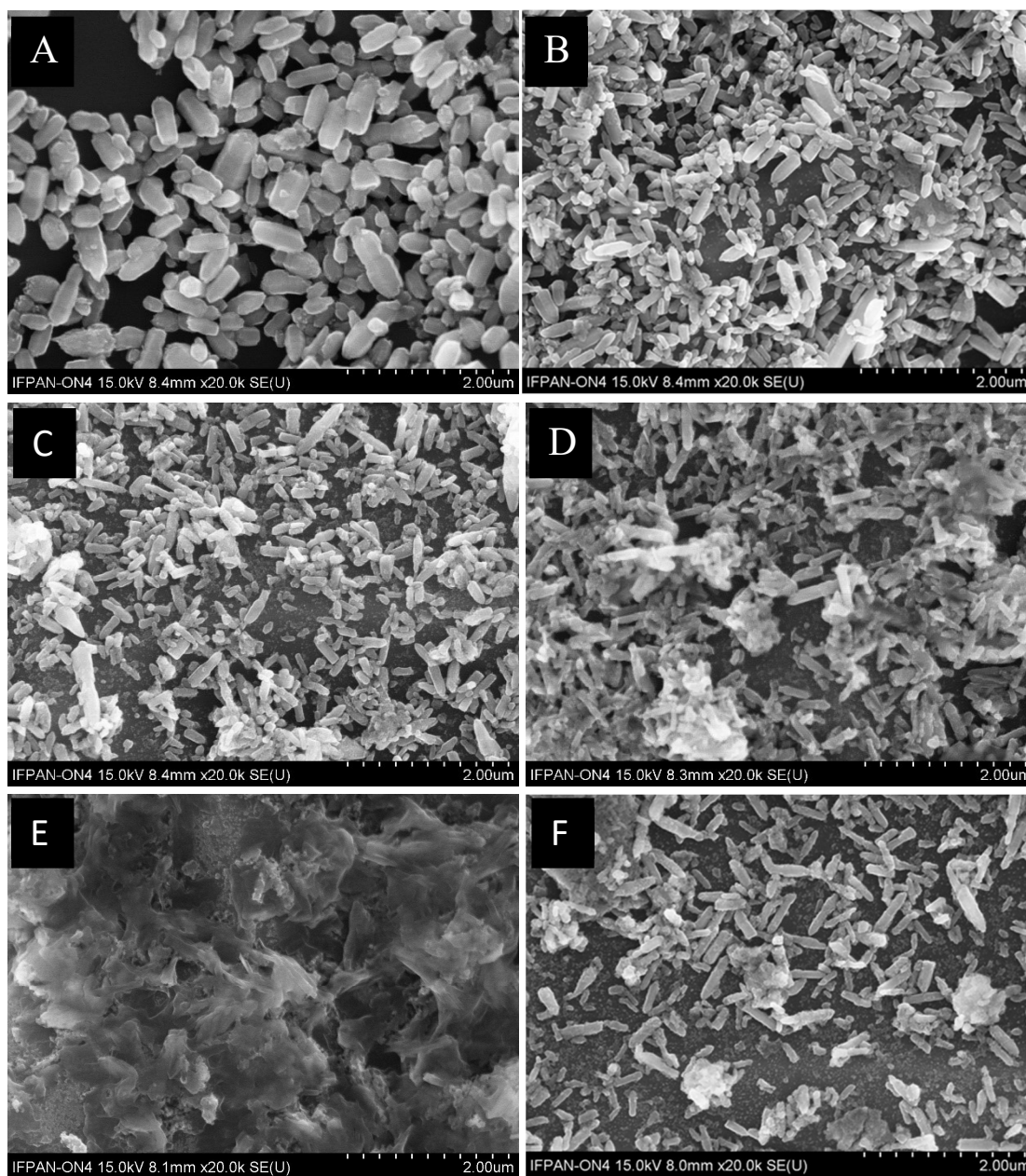
może z kolei przyczyniać się do nieuporządkowania sieci ZnO i prawdopodobnych zmian w obrębie jej parametrów. Obecność jonów Fe^{3+} może wpływać na powstawanie lokalnych defektów w strukturze tlenku cynku indukowanych zjawiskiem kompensacji ładunków. Wzrost stężenia jonów żelaza najprawdopodobniej prowadzi do powstawania uszkodzeń kryształu i zmian w jego mikrostrukturze. Zgodnie z otrzymanymi dyfraktogramami nanocząstek o różnej zawartości żelaza można stwierdzić, że domieszkowanie żelazem na poziomie 5% mol. może stanowić granicę rozpuszczalności w hydrotermalnie otrzymywanych nanocząstkach tlenku cynku. Powyżej tej wartości zauważalny jest znaczny udział ferrytu cynku ZnFe_2O_4 .

6.3.2.2 Morfologia nanocząstek ZnO:Fe

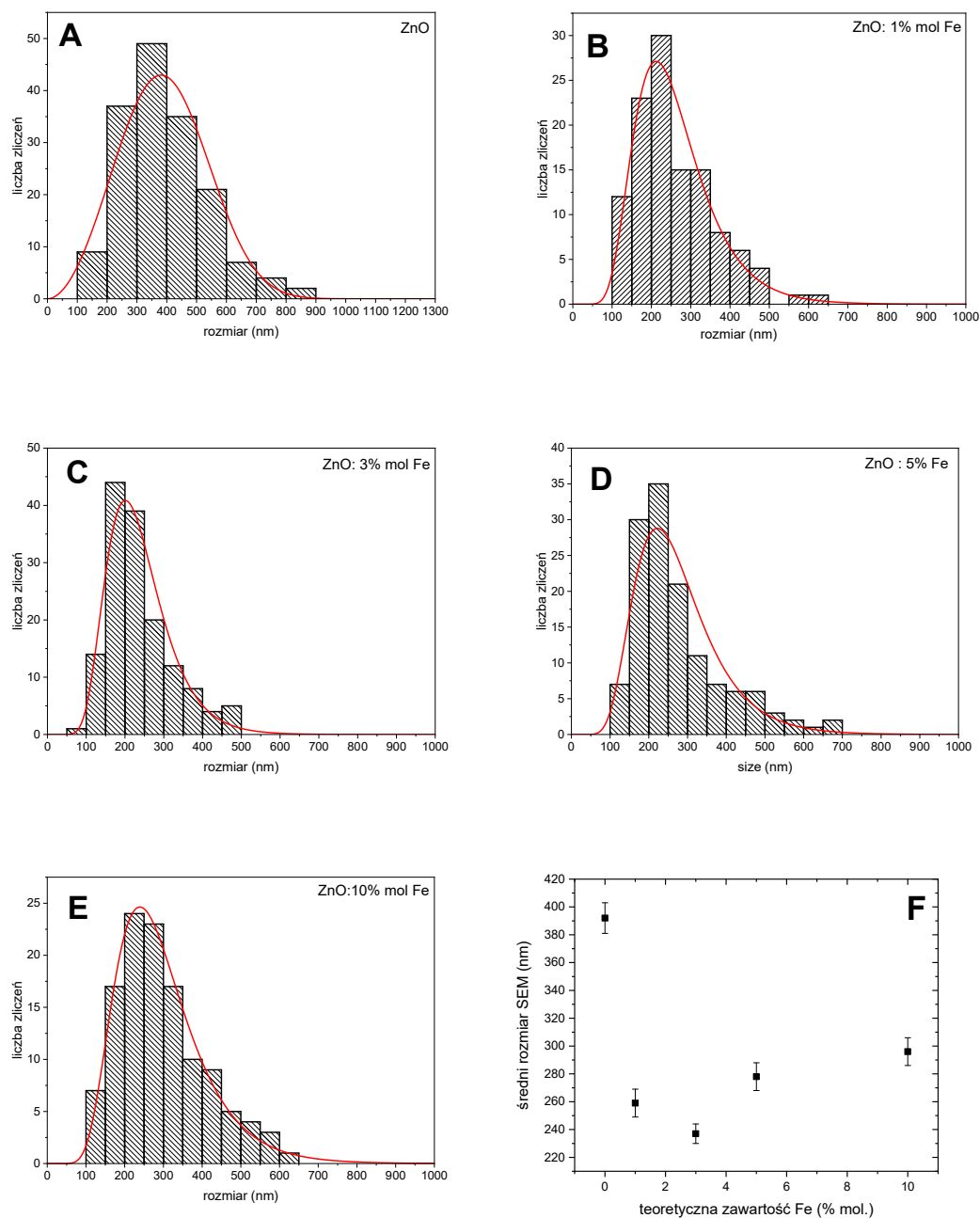
W wyniku syntezy hydrotermalnej otrzymano w większości podłużne nanocząstki ZnO:Fe, co widać na obrazach uzyskanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 42). Odmienną morfologię wykazuje jedynie próbka tlenku cynku zawierająca 7% mol. żelaza, charakteryzująca się nieregularnym, trudnym do określenia kształtem. Zgodnie z dotychczasowymi badaniami, podłużny kształt nanocząstek ZnO jest pożądany, gdyż zapobiega niekorzystnemu, szybkiemu uwalnianiu jonów Zn^{2+} nanocząstek do otaczającego je medium. Zgodnie z dotychczasowymi badaniami, uwalnianie dwuwartościowych jonów cynku zachodzi szybciej w przypadku kulistych nanostruktur niż tych, które wykazują kształt prętów²⁴⁶.

Warto zauważyć, że wprowadzanie jonów żelaza do nanocząstek wpływa na wzrost zdefektowania mikrostruktury materiału, które swoje apogeum osiąga dla nanocząstek o nominalnej zawartości 7% mol. Fe. Wraz ze wzrostem stężenia Fe morfologia nanocząstek staje się mniej homogeniczna oraz wzrasta tendencja do tworzenia aglomeratów. Wprawdzie nanocząstki o nominalnej koncentracji 10% mol. odzyskują swoją wcześniejszą formę heksagonalnych graniastosłupów, jednak jednocześnie pojawia się znaczny udział drobnych nanocząstek o wielkości rzędu kilku nanometrów. Są one najprawdopodobniej związane z obcą fazą ferrytu cynku, na co wskazywałyby wcześniej ukazane wyniki dyfrakcji rentgenowskiej.

²⁴⁶ X. Peng, S. Palma, N.S. Fisher et al.. *Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae. Aquatic Toxicology* (2011), 102, 186-196.



Rys. 42: Obrazy uzyskane za pomocą skaningowego iekroskopu elektronowego (SEM) dla próbek ZnO (A) oraz ZnO z różną nominalną zawartością żelaza: 1% mol. (B), 3% mol. (C), 5% mol. (D), 7% mol. (E), 10% mol. (F).



Rys. 43: Histogramy rozmiaru nanocząstek d mierzonego wzdłuż najdłuższej krawędzi wraz z dopasowaniem logarymiczno-normalnym otrzymane dla nanocząstek ZnO niezawierających jonów żelaza (A) oraz o różnej ich zawartości: 1% mol. - (B), 3% mol. - (C), 5% -D, 10% - (E). Wykres F przedstawia otrzymane rozmiary wraz z odchyleniem standardowym średniej w funkcji teoretycznej zawartości żelaza.

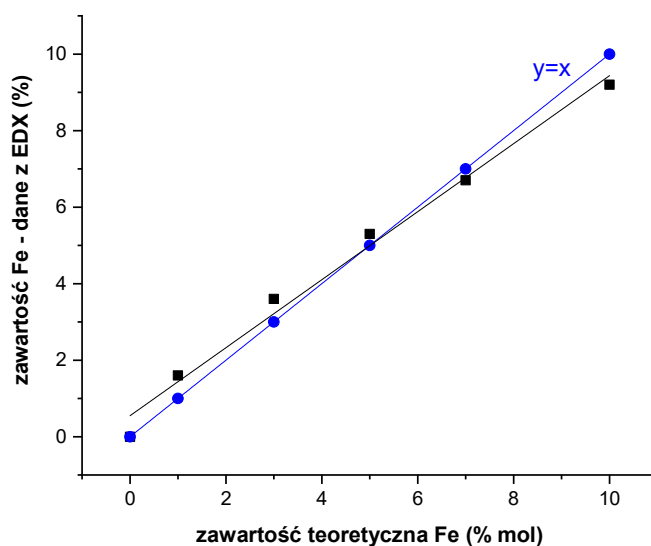
Na podstawie otrzymanych obrazów SEM wyznaczono średnie rozmiary widocznych na nich nanocząstek. Za każdym razem dokonywano pomiaru dla około 150 nanocząstek biorąc pod uwagę najdłuższą krawędź widocznego obiektu. Zgodnie z otrzymanymi wynikami, największe średnie rozmiary (392 nm) uzyskano dla materiałów, które nie zawierały jonów żelaza. Wprowadzenie jonów żelaza spowodowało zmniejszenie

rozmiaru obserwowanych obiektów w stosunku do nanocząstek tlenku cynku bez domieszki. W przypadku próbek, do których wprowadzono żelazo, począwszy od zawartości 3% mol. widoczny jest rosnący trend zależności rozmiaru od zawartości żelaza (do wartości 296 nm dla próbki z zawartością żelaza 10% mol) (rys. 43 F).

Pomiary mikroskopii elektronowej obok mierzonych obiektów ujawniły także obecność drobniejszych form, o rozmiarze mniejszym niż ~6nm. Związane są one najprawdopodobniej z obecnością fazy spinelu $ZnFe_2O_4$. Świadczy o tym rosnący ich udział na obrazach wraz ze wzrostem stężenia Fe. Nie widać ich na dyfraktogramach nanocząstek o najniższej koncentracji Fe gdyż ich zawartość w objętości próbki nie przekracza progu czułości metody XRD.

6.3.2.3 Skład pierwiastkowy próbek

Badania składu pierwiastkowego przeprowadzono za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX). Potwierdziły one obecność żelaza w badanych próbkach. Uzyskane za pomocą tej metody procenty atomowe Fe są bliskie wartościom przewidywalnym (rys. 44, tabela 27).



Rys. 44: Zawartość procentowa jonów żelaza uzyskana podczas badań EDX w funkcji ich nominalnego stężenia w nanocząstkach ZnO (% mol.) wraz z dopasowaną prostą (czarna linia). Niebieska linia przedstawia idealny przypadek, w którym wartości otrzymane w pomiarach EDX równe są teoretycznej zawartości żelaza w próbkach.

Tabela 27: Skład procentowy poszczególnych pierwiastków zawartych w nanocząstkach ZnO:Fe.

Teoretyczna zawartość Fe (%)	Zawartość Fe (%) – dane z EDX	Zawartość Zn(%) – dane z EDX	Zawartość O (%) – dane z EDX
0	0	51,6	48,4
1	1,6	56,3	42,1
3	3,6	47,8	48,6
5	5,3	43,6	50,8
7	6,7	42,5	50,7
10	9,2	42,2	48,6

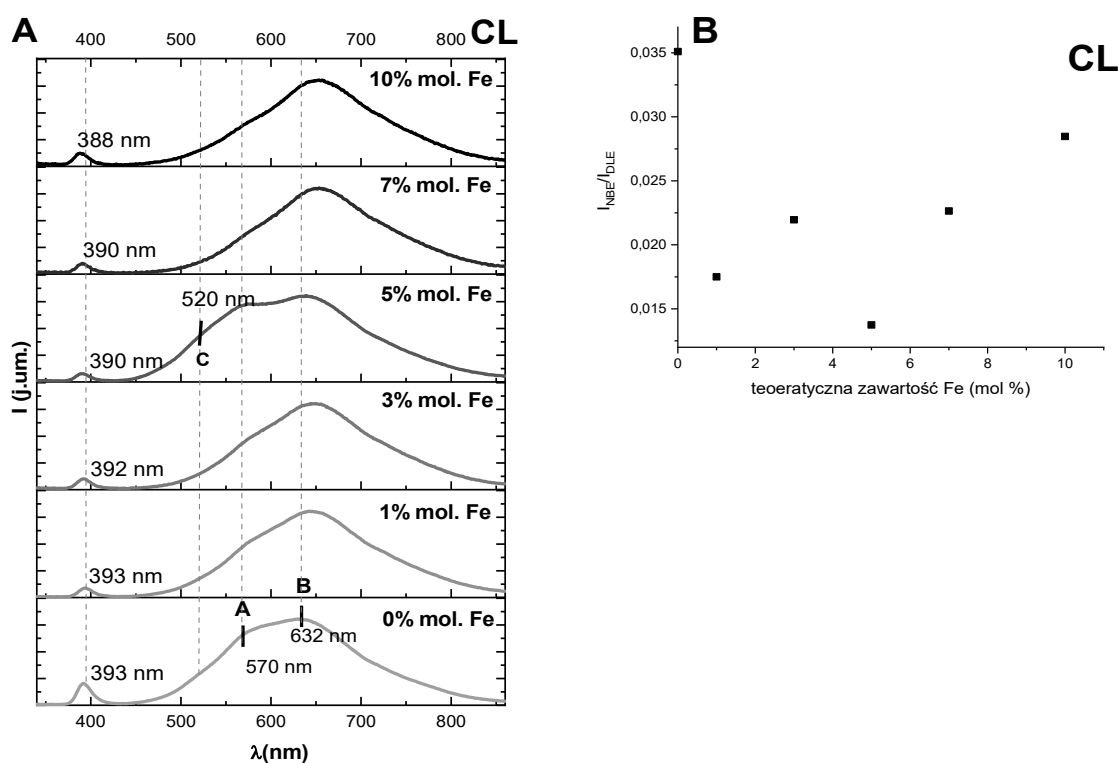
Niemniej jednak należy zauważyć, że w przypadku niskich wartości teoretycznych stężeń Fe (do około 5% mol.), odczytywana z pomiarów *EDX* zawartość żelaza jest wyższa niż jego stężenie nominalne. Sytuacja zmienia się powyżej tej wartości, gdzie korzystne staje się wytrącanie cynku i występuje deficyt atomów żelaza w stosunku do spodziewanych wartości teoretycznych.

Ze względu na rozmiar nanocząstek, niemożliwe było uzyskanie informacji o przestrzennym rozmieszczeniu żelaza w objętości proszku. Było to spowodowane faktem, że zasięg wiązki elektronów padających na próbkę był większy niż rozmiar nanoproszków nałożonych na płytkę krzemową.

6.3.2.4 Własności optyczne nanocząstek ZnO:Fe – wyniki pomiarów *PL* i *CL*

Własności optyczne nanocząstek ZnO: Fe były sprawdzane za pomocą dwóch metod doświadczalnych wykorzystujących różne mechanizmy wzbudzenia. Wykonano pomiary katodoluminescencji (*CL*) oraz fotoluminescencji (*PL*). Natura rekombinacji promienistych w obu przypadkach pozostawała ta sama – obserwowano te same pasma: związane z luminescencją krawędziową ZnO (*NBE*) oraz szerokie, zawierające się w przedziale od ~450 nm do ~850 nm pasmo defektowe. Widma emisji luminescencji zostało zdominowane przez szerokie pasmo defektowe *DLE*, którego intensywność jest znacznie wyższa w stosunku do luminescencji krawędziowej *NBE*. Sugeruje to znaczny udział głębokich defektów. Stosunki intensywności integralnych I_{NBE}/I_{DLE} wyznaczonych na podstawie widm katodoluminescencji (*CL*) zawarto na **rys. 45 B**. Najniższe jego wartości osiągnięto dla próbki z zawartością żelaza wynoszącą 5% mol. Taki wynik jest rezultatem poszerzenia pasma defektowego w stronę większych energii (niższych

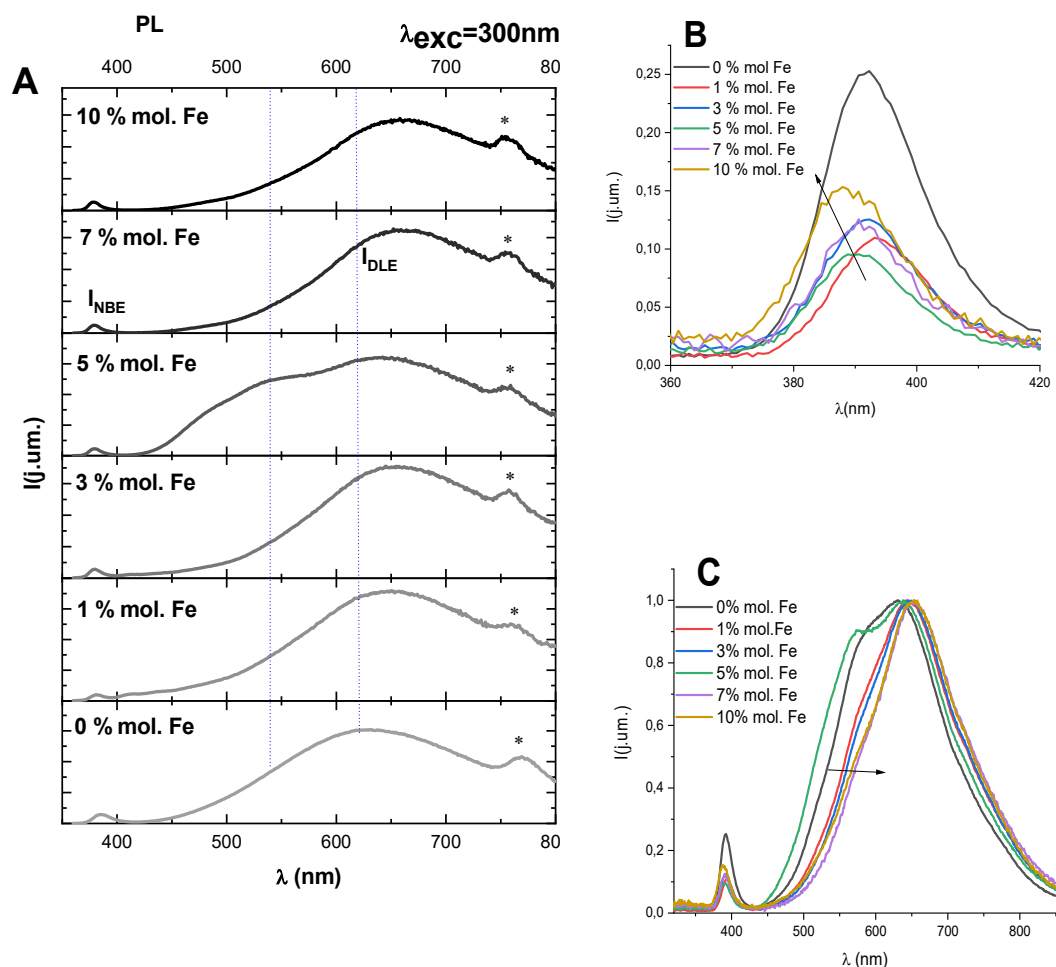
długości fal) i zwiększonego udziału defektów z niebiesko-zielonej części widma. Generalnie, wartości I_{NBE}/I_{DLE} dla próbek, do których wprowadzano żelazo są niższe niż dla ZnO bez jego zawartości. Spośród próbek domieszkowanych, najwyższe wartości I_{NBE}/I_{DLE} osiągane są dla koncentracji nominalnej 10% mol. Fe. Spadek zdefektowania wewnętrznego może wiązać się z faktem pojawienia się znacznej ilości fazy spinelu $ZnFe_2O_4$ (obecność potwierdzona jest w *XRD* oraz *SEM*), która zaczyna stanowić „ujście” jonów Fe.



Rys: 45: Widma katodoluminescencji CL (A) nanocząstek ZnO oraz ZnO:Fe o różnej nominalnej zawartości żelaza: 1, 3, 5, 7, 10 % mol. Po prawej stronie ukazano wykres zależności stosunków intensywności integralnych I_{NBE}/I_{DLE} w funkcji nominalnej zawartości żelaza Fe w badanych próbkach.

Bliższe przyjrzenie się widmom katodoluminescencji (CL) i fotoluminescencji (PL) pozwala na dostrzeżenie zmiany położenia pasma NBE w kierunku niższych długości fal wraz ze wzrostem stężenia Fe, następujące od ~393 nm do ~388 nm (pomiar CL) oraz z ~386 nm do ~378 nm (PL). To przesunięcie w stronę niebieskiej części widma wraz ze wzrostem zawartości żelaza przypisywane jest zmianom energii wiązania ekscytonów

i jest źródłem licznych dyskusji w literaturze^{247, 248, 249}. Jedną z interpretacji zakłada jego związek z Fe pełniącym rolę głębokiego donora²⁵⁰ i z silnym oddziaływaniem między elektronami *d* jonów Fe oraz elektronami *s* i *p* pasma matrycy²⁵¹. Zjawisko to można także wyjaśnić większą przerwą wzbronioną dla domieszkowanych nanocząsteczek ZnO²⁵².



Rys. 46: Widma emisji luminescencji PL otrzymane dla fali wzbudzenia $\lambda_{exc}=300\text{nm}$ otrzymane dla nanocząstek ZnO o różnej zawartości żelaza (A). Gwiazdką zaznaczono artefakt pomiarowy. Po prawej stronie – nałożone na siebie spektra wszystkich próbek (B, C), w tym zbliżenie na luminescencję przykrawędziową ZnO:Fe (B).

²⁴⁷ D. Karmakar, S.K. Mandal, R.M. Kadam, P.L. Paulose, A.K. Rajarajan, T.K. Nath, A. K. Das, I. Dasgupta, G.P. Das, Phys. Rev. B 75 (2007), 144404.

²⁴⁸ W. Cheng, X. Ma, J. Phys. Conf. 152 (2009), 012039.

²⁴⁹ A. Srivastava, N. Kumar, S. Khare, Opto Electronics Review 22 (2014), 68–76.

²⁵⁰ J.J. Beltrán, C.A. Barrero, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (23) (2015), 15284.

²⁵¹ B. Panigrahy, M. Aslam, D. Bahadur, J. Phys. Chem. C 114 (2010), 11758.

²⁵² P.K. Giri, S. Bhattacharyya, D.K. Singh, R. Kesavamoorthy, B.K. Panigrahi, K.G. M. Nair, J. Appl. Phys. 102 (2007), 093515.

Zastanawiającym spostrzeżeniem jest fakt, że mimo wprowadzanie żelaza do nanocząstek, niemal nie obserwujemy wygaszania luminescencji, która ma miejsce w przypadku półprzewodników II-VI domieszkowanych jonami metalów przejściowych i związana jest z preferencyjnym transferem fotowzbudzonych elektronów do centrów pułapkowych indukowanych przez jony żelaza²⁵³ lub procesami typu Augera. Intensywność pasm *NBE* (rys. 46B) i *DLE* jedynie nieznacznie zmienia się wraz ze wzrostem nominalnej zawartości Fe, efekt wygaszania luminescencji jest tu stosunkowo słaby.

Warto zwrócić uwagę, że pasmo emisji *DLE*, rozciągające się od około 430 do 800 nm ma asymetryczny kształt. Można w nim wyróżnić kilka pików składowych, w związku z czym, szereg defektów wewnętrznych, różniących się położeniami w przerwie energetycznej może przyczyniać się do emisji w tym obszarze widmowym^{254, 255}. Niejednorodność szerokiego pasma *DLE* jest szczególnie widoczna na widmach katodoluminescencji (rys. 45 A), gdzie można wyróżnić poszczególne jego składowe w okolicach 570 nm i 632 nm dla próbki ZnO bez zawartości żelaza. Względna intensywność tych pasm zmienia się w zależności od stężenia jonów Fe. Pik oznaczony jako A wyraźnie zanika w próbkach 1 i 3% mol., podczas gdy na widmach nanocząstek o stężeniu 5% mol. z powrotem zyskuje na intensywności. Najmniejszy udział tego pasma przejawia się w nanocząstkach o najwyższej zawartości Fe wynoszącej odpowiednio 7 i 10% mol. Położenie energetyczne tego piku często wiązane jest z tlenem międzywęzłowym bądź też z klastrami defektów będących połączeniem V_0-Zn_i ²⁵⁶. Najbardziej złożoną naturę pasma defektowego wykazują nanocząstki o nominalnej zawartości żelaza 5% mol., gdzie dodatkowo pojawia się maksimum (oznaczone jako C), zlokalizowane około 520 nm (~2,38eV). Luminescencja z tego zakresu spektralnego najczęściej interpretowana jest jako rekombinacja elektronów z dziurami uwięzionymi w pojedynczo zjonizowanych lukach tlenowych V_O ²⁵⁷. Biorąc pod uwagę fakt, że nanocząstki o stężeniu 5%mol. wydają się być najczystsze pod względem chemicznym (badania *XRD*), pasmo te nie jest związane z fazami obcymi obecnymi w próbkach. Generalnie, za wyjątkiem próbki o stężeniu 5% mol. Fe, którą cechuje duży udział niebiesko-zielonej luminescencji, obserwujemy stopniowe przesuwanie się pasma

²⁵³ L. V. Mukta, S. B. Singh, R. Das, P. Poddar, S., K. Kulkarni, J. Solid State Chem. 184 (2) 391.

²⁵⁴ B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 943–945.

²⁵⁵ S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 63 (2001), 075205.

²⁵⁶ D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, J. Appl. Phys. 89 (2001) 6189.

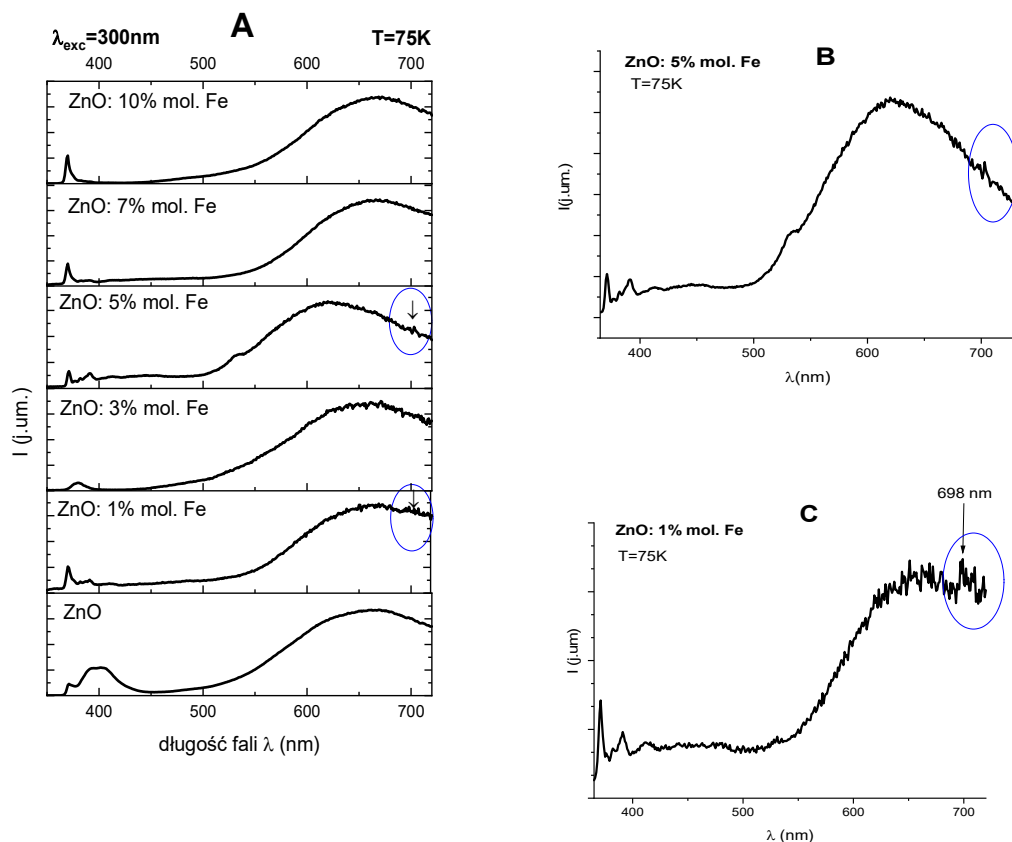
²⁵⁷ K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 403.

defektowego w stronę mniejszych energii (większych długości fali) wraz ze wzrostem stężenia jonów żelaza (**rys. 46 C**).

Jony żelaza w matrycy ZnO tworzą głębokie poziomy wewnątrz przerwy energetycznej. Jednakże dokładne położenie poziomu donorowego Fe^{3+}/Fe^{2+} dotąd nie zostało dokładnie poznane. W oparciu o obserwowane optycznie przejścia wewnątrzcentrowe można zawęzić zakres energetyczny do 1,8-2,9eV. W stanie równowagi termodynamicznej, żelazo w ZnO, który jest zazwyczaj n-typu zazwyczaj powinno być obecne w stanie ładunkowym $2+$. Potwierdzają to eksperymenty *EPR*, w których detekowano jony Fe^{3+} tylko w temperaturze powyżej 77 K. Proces transferu ładunku z Fe^{2+} do Fe^{3+} poprzez wzbudzenie elektronów do pasma przewodnictwa wykazuje małą siłę oscylatora ze względu na charakter przejść *s-d*, w związku z czym występują trudności w ich wykrywalności w eksperymentach optycznych. Jest to główny powód braku jednoznacznego określenia dokładnej pozycji poziomu donorowego Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Zgodnie z dotychczasowymi doniesieniami, dla jonów Fe^{3+} w ZnO charakterystyczna jest intensywna linia położona przy $\lambda=693$ nm (1,788 eV). Związana jest ona z przejściem z pierwszego stanu wzbudzonego ${}^4T_1(G)$ do stanu podstawowego ${}^6A_1(S)$ ²⁵⁸. Na uzyskanych widmach fotoluminescencji *PL* i katodoluminescencji *CL* w temperaturze pokojowej nie zaobserwowano przejść związanych z żelazem. Może to wynikać z istnienia szerokiego pasma defektowego ZnO, które może przykrywać luminescencję związaną z Fe^{3+} . W celu uzyskania dokładniejszych pomiarów i zmniejszenia poszerzenia linii emisyjnych, które w temperaturze pokojowej są rzędu $kT\sim 25meV$, wykonano pomiary widm emisji luminescencji w temperaturze ciekłego azotu wynoszącej 77 K ($kT\sim 6 meV$). Bliższe przyjrzenie się niskotemperaturowym widmom luminescencji (**rys. 47**) pozwala dostrzec słabo zarysowany pik w okolicach 698 nm, najwyraźniej widoczny na widmie próbki o nominalnej zawartości żelaza 5% mol. Nie pojawia się on w ZnO bez intencjonalnie wprowadzanego żelaza. Jego intensywność jest jednak na granicy szumu.

²⁵⁸ C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts (red.) (2010). *Zinc Oxide. From Fundamental Properties Towards Novel Applications. Deep Centres in ZnO*. Springer series in materials science, 233.



Rys. 47: Widma luminescencji próbek ZnO oraz ZnO z różną zawartością jonów żelaza: 1, 3, 5, 7, 10 % mol. otrzymane w temperaturze $T=77\text{K}$. Po prawej stronie – powiększone widmo dla próbki z zawartością 5% mol. Fe (B) oraz 1% mol. Fe (C).

6.3.2.5 Właściwości magnetyczne

W celu zbadania własności magnetycznych opracowanych materiałów wykorzystano magnetometrię zmiennoprądową i stałoprądową. W przypadku złożonych układów magnetycznych, w szczególności z udziałem aglomeratów, często niewystarczające jest przeprowadzenie jedynie badań statycznych, które nie umożliwiają odróżnienia zachowań kolektywnych typu szkła spinowego (charakteryzujących się głównie krótkozasięgowym uporządkowaniem momentów magnetycznych) i związanych ze zjawiskiem superparamagnetyzmu. Istnienie pętli histerezy w określonym przedziale temperatur czy też różnic między krzywymi *ZFC* (ang. *Zero-Field-Cooled*) i *FC* (ang. *Field-Cooled*)²⁵⁹ nie pozwala na jednoznaczne potwierdzenie superparamagnetycznych

²⁵⁹ W pomiarach *ZFC* dokonuje się pomiaru zależności namagnesowania od temperatury po uprzednim schłodzeniu próbki odbywającym się bez zewnętrznego pola magnetycznego. W przypadku metody *FC* badany materiał jest chłodzony przy włączeniu niewielkiego pola magnetycznego. Pomiar, w zależności od przyjętej konwencji, następuje w trakcie chłodzenia lub podczas ogrzewania materiału.

zachowań nanocząstek. W tej kwestii niezwykle pomocne okazuje się dodatkowe przeprowadzenie pomiarów zmiennopolowych, które stanowią istotne narzędzie pozwalające na bardziej jednoznaczną weryfikację własności magnetycznych. W tym przypadku stanowiły one podstawową metodę przeprowadzonych badań magnetycznych.

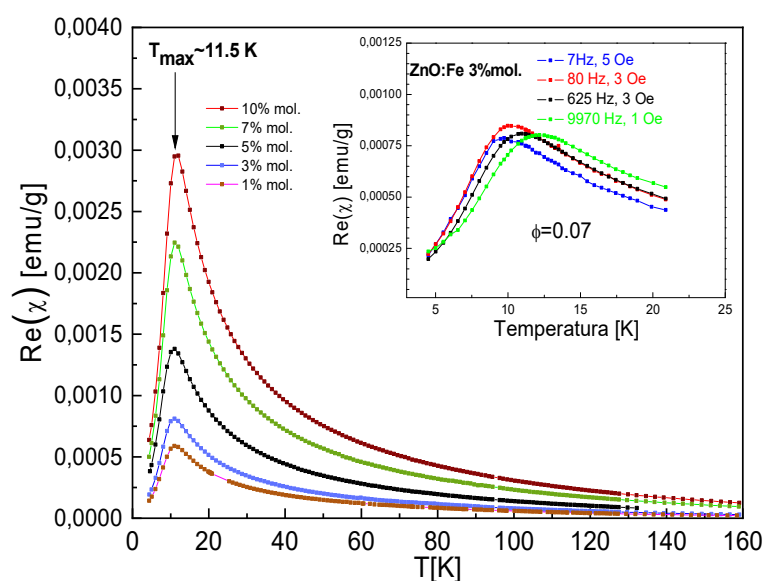
Na podstawie widocznych na **rys. 48** temperaturowych zależności rzeczywistej składowej podatności dynamicznej $Re(\chi)$ zanotowanych dla częstotliwości $f=625$ Hz można potwierdzić obecność wyraźnie zaznaczonych maksimów (T_{max}) dla wszystkich próbek. Ich wartości nieznacznie wzrastają wraz ze wzrostem zawartości żelaza.

Tabela 28: Wyznaczone wartości T_{max} będące maksimami krzywych zależności rzeczywistej podatności $Re(\chi)$ od temperatury wyznaczone dla częstotliwości pola $f=625$ Hz.

Zawartość Fe (% mol.)	T_{max} (K)
1	10,9
3	11,0
5	11,03
7	11,05
10	11,5

Bardziej szczegółowe wyniki uzyskane dla wybranych częstotliwości i ukazane dla próbki z zawartością żelaza 3% mol. (wewnętrzny wykres na **rys. 48**) wykazują przesuwanie się maksimów w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem zadanej częstości pola H_{AC} .

Zjawisko to jest zauważalne dla wszystkich badanych próbek i może wskazywać zarówno na występowanie superparamagnetyzmu powyżej temperatury blokowania jak i zachowanie typu szkła spinowego.



Rys. 48: Wyniki temperaturowych zależności rzeczywistej składowej podatności dynamicznej $Re(\chi)$ sporządzone dla częstotliwości $f=625$ Hz i wykonane dla próbek o różnej zawartości żelaza: 1,3,5,7,10% mol. Wykres wewnątrz ukazuje porównanie zależności składowej rzeczywistej dynamicznej podatności magnetycznej od temperatury T dla różnych wartości częstotliwości f . Wykres wewnętrzny sporządzono dla próbki z zawartością żelaza wynoszącą 3 % mol.

W celu jednoznacznego zakwalifikowania badanych materiałów do materiałów superparamagnetycznych lub typu szkła spinowego celowe jest policzenie empirycznego parametru Φ odnoszącego się do zmiany temperatury T_m , w której obserwuje się maksimum podatności zmiennoprądowej w funkcji logarytmu częstotliwości f prądu pobudzającego.²⁶⁰ Parametr ten został wyliczony ze wcześniej opisywanej relacji (7).

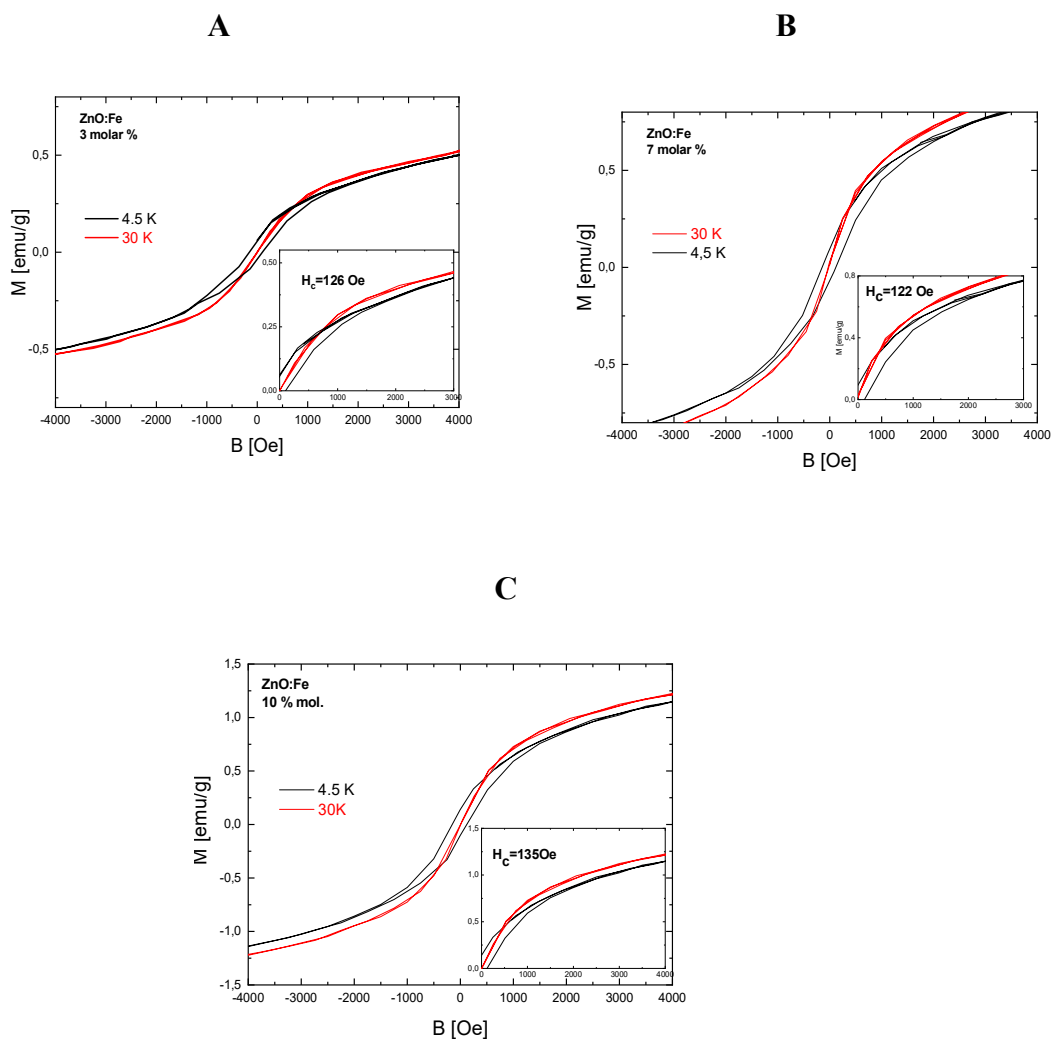
Jego wartość wynosząca $\Phi \approx 0,07$ mieści się w zakresie (0,05; 0,10), który jest typowy dla materiałów superparamagnetycznych. W układach typu szkła spinowego wartość parametru empirycznego przyjmuje wartość $\Phi < 0,05$ ²⁶¹. Zachowanie superparamagnetyczne obserwowano dla wszystkich próbek, nawet z najniższą badaną zawartością żelaza wynoszącą 1% mol.

W materiałach superparamagnetycznych, w wyniku wykonania pomiaru namagnesowania w zależności od przyłożonego pola magnetycznego poniżej temperatury blokowania T_{max} powinniśmy obserwować pętle histerezy. W celu weryfikacji tego faktu rejestrowano krzywe namagnesowania dla temperatur w zakresie

²⁶⁰ Szewczyk A., Wiśniewski A., Puźniak R., Szymczak H.: *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2012).

²⁶¹ L. Dorman et al., *Magnetic Relaxation in Fine...op.cit.*

od 4,5 do 160 K. Potwierdziły one obecność pętli histerezy jedynie w niskich temperaturach, poniżej T_{max} . Powyżej tej wartości obserwowano przejście do stanu superparamagnetycznego, co uwidaczniało się brakiem pola koercji H_c i niemal zerowym namagnesowaniem resztkowym (remanencją). Pomiar namagnesowania w funkcji pola magnetycznego są zatem spójne z wcześniej wykonaną analizą wyników zmiennoprądowych. Przykładowe krzywa namagnesowania dla trzech różnych próbek (3, 7, 10%mol.) zawarto na **rys. 49**.



Rys. 49: Krzywe namagnesowania M w funkcji przyłożonego pola B uzyskane dla trzech próbek o różnej zawartości żelaza: 3, 7 i 10% mol. Porównanie wyników otrzymanych w dwóch temperaturach: 30 K i 4,5K - powyżej oraz poniżej temperatury T_m odpowiadającej blokowaniu momentów magnetycznych nanocząstek.

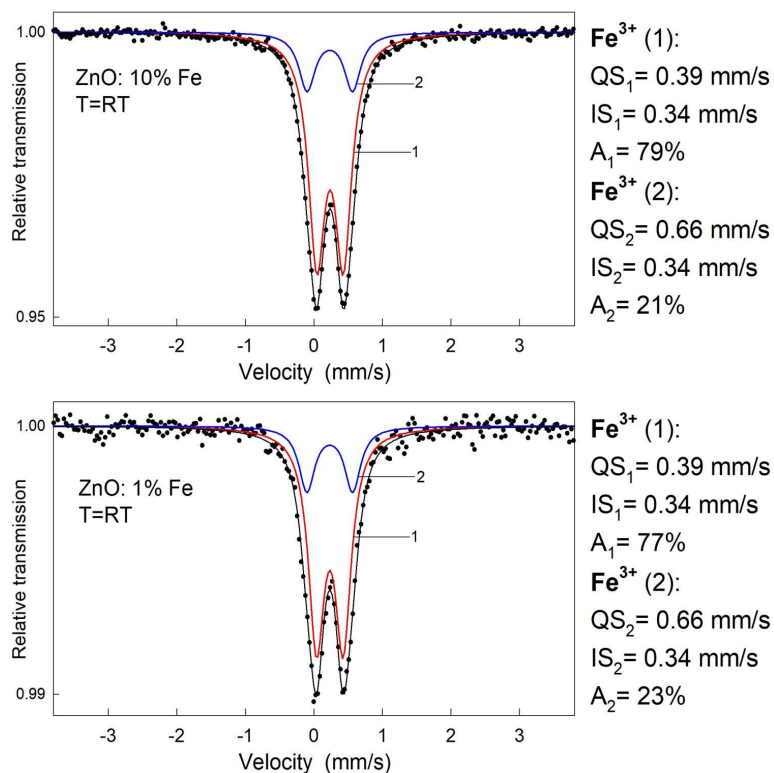
W badanych zakresach pól, krzywe $M(B)$, niezależnie od temperatury pomiaru, nie osiągają całkowitego nasycenia magnetycznego. Takie zachowanie w układach aglomerowanych nanocząstek może świadczyć o istnieniu silnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Uzyskanych wysokopolowych danych nie da się opisać za

pomocą funkcji Langevina (nie przedstawiono). Przyczyną tego mogą być oddziaływania między magnetycznymi krystalitami. Szerokość krzywych histerezy nieznacznie zmienia się w zależności od nominalnego stężenia Fe. Wyznaczone ze zmierzonych w temperaturze ciekłego helu (4,5 K) pętli histerezy pola koercji H_c dla próbek o różnym składzie żelaza wykazują niewiele różniące się wartości (dane zawarte na **rys. 66**), co sugeruje obecność tej samej fazy magnetycznej we wszystkich próbkach. Warto wspomnieć, że na wartości pola koercji mają wpływ także inne czynniki jak wielkość nanocząstek, anizotropia kształtu, efekty powierzchniowe oraz interakcje między cząstkami magnetycznymi²⁶². Widoczne jest to w przypadku nanocząstek zawierających 7% mol żelaza charakteryzujących się bliżej niezdefiniowaną morfologią. Dla tej próbki wyznaczona wartość pola koercji nie skaluje się ze wzrostem składu żelaza.

6.3.2.6 Spektroskopia Mössbauera

W celu określenia źródła pochodzenia obserwowanego zachowania magnetycznego, a także uzyskania informacji o rozkładzie jonów żelaza w sieci ZnO posłużono się spektroskopią Mössbauera. **Rys. 50** ukazuje przykładowe widma mössbauerowskie wykonane w temperaturze pokojowej (RT) w geometrii transmisyjnej. Uzyskano je dla skrajnych nominalnych wartości żelaza 10 % mol. i 1 % mol.

²⁶² M. Kopcewicz, A. Grabias, I. Kuryliszyn-Kudelska et al., *Mössbauer Effect Study of Superparamagnetic Behavior of ZnFe₂O₄ Nanoparticles Formed in ZnO Doped with Fe₂O₃*. *Physica Status Solidi B* 2019, 1800223.



Rys. 50: Widma spektroskopii Mőssbauera otrzymane dla nanocząstek o nominalnych zawartościach żelaza 10% mol. i 1% mol. dla pomiarów przeprowadzonych w temperaturze pokojowej. Punkty odnoszą się do otrzymanych doświadczalnych, linie ciągłe stanowią numeryczne dopasowanie otrzymanych punktów.

Widma obu próbek (10% Fe i 1% Fe) składają się z dwóch, dobrze rozdzielonych dubletów kwadrupolowych, które cechuje przesunięcie izomeryczne (IS), którego wartość jest charakterystyczne dla wysokospinowych jonów Fe^{3+} w położeniach oktaedrycznych jak na przykład w spinelu typu $ZnFe_2O_4$. Widma są bardzo podobne dla obu próbek. Wartości parametrów nadsubtelnych otrzymanych z procedury dopasowania dla nanocząstek o zawartości żelaza 1% mol. i 10% mol. są praktycznie takie same. Różnią się jedynie względnym udziałem składowych (A). W obu przypadkach nie zaobserwowano obecności jonów Fe^{2+} .

Główny dublet kwadrupolowy (1) o mniejszym rozszczepieniu kwadrupolowym (QS_1) wynoszącym 0,39 mm/s przypisano jonom Fe^{3+} w dobrze określonych pozycjach wewnątrz nanocząstek proszku. Drugi dublet kwadrupolowy (2) o znacznie mniejszym udziale względnym w widmie (A_2), cechuje wyraźnie większe rozszczepienie kwadrupolowe $QS_2=0,66$ mm/s, wskazujące na mniejszą symetrię tych pozycji Fe. Z tego też powodu dublet (2) przypisano jonom Fe^{3+} znajdującym się na powierzchniach nanocząstek.

Pomiary spektroskopii Mössbauera próbek sporządzone w temperaturze pokojowej dostarczyły jedynie informacji odnośnie otoczenia jonów Fe^{3+} . Nie potwierdziły jednoznacznie, czy jony Fe^{3+} zostały wbudowane w ZnO.

6.4 PODSUMOWANIE

Zaskakujące wyniki otrzymano badając luminescencję. W kryształach objętościowych żelazo jest wydajnym wygaszaczem (*ang. killer*) luminescencji. Nie zaobserwowano wygaszania luminescencji w przypadku nanocząstek ZnO z zawartością żelaza, co otwiera pole do wielu spekulacji. Istnieje możliwość, że żelazo nie wbudowuje się, ale część wyników tego nie potwierdza lub jest silna dystrybucja, np. segregacja do powierzchni, co oznacza, że istnieją obszary w próbce bardzo zubożone w żelazo, które dają wkład do świecenia. W przypadku próbek z zawartością jonów Mn widziano cztery różne obszary wbudowywania się manganu w rezonansie magnetycznym²⁶³. W nanocząstkach rozkład domieszki może więc nie być trywialny.

W otrzymanych nanocząstkach badania optyczne wykazały jedynie nieznaczne wygaszanie luminescencji wraz ze wzrostem składu jonów żelaza w próbce. Trudno jednoznacznie rozstrzygnąć, jak jest przyczynę tego stanu rzeczy. Jedną z hipotez może wiązać się z faktem, że duża część żelaza uformowała się w kompleksach. Z drugiej strony, wartości parametrów nadsubtelnych IS związane z przesunięciami izometrycznymi, uzyskane w pomiarach spektroskopii Mössbauerowskiej wskazują, że żelazo w próbce przyjmuje postać trójwartościowych jonów Fe^{3+} , które są lokalizowane w położeniach oktaedrycznych, typowych dla spinelu typu ZnFe_2O_4 . Parametry nadsubtelne dla skrajnych nominalnych zawartości żelaza (1% mol. oraz 10% mol.) są identyczne, co sugeruje, że faza spinelu pojawia się już dla niskich jego procentowych zawartości. W prawdzie wyniki badań XRD sugerowały pojawienie się ZnFe_2O_4 dla zawartości żelaza wynoszącej około 5 % mol., niemniej jednak należy pamiętać, że metoda ta nie jest wystarczająco czuła by wykryć śladowe zawartości obcych faz. W powyższych badaniach nie stwierdzono obecności jonów Fe^{2+} w próbkach. Z magnetycznych badań zmiennopolowych możemy wywnioskować, że mamy do czynienia z superparamagnetycznymi właściwościami próbek ZnO:Fe. Źródłem obserwowanego superparamagnetyzmu jest najprawdopodobniej obecność dodatkowych

²⁶³ S. Yatsunenکو, *Mechanisms of radiative recombination in nanostructures of II-VI semiconductors doped with manganese*. Praca doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2005.

faz, którymi są drobne nanocząstki spinelu $ZnFe_2O_4$. Ich obecność ujawnia się na obrazach skaningowej mikroskopii elektronowej, gdzie obok większych podłużnych obiektów o rozmiarze rzędu 200-300 nm równolegle współlistnieją mniejsze nanoobiekty o rozmiarach rzędu kilku bądź kilkunastu nanometrów, które najprawdopodobniej związane są ze wspomnianą fazą $ZnFe_2O_4$. Z licznych badań wiadomo, że zjawisko superparamagnetyzmu odnosi się do układu jednodomenowych nanocząstek o średnicach około 10-30 nm, które wykazują niezerowy wypadkowy moment magnetyczny. Mogą to być nanocząstki ferromagnetyczne o jednoosiowej anizotropii efektywnej jak i również małe cząstki antyferromagnetyczne o niezerowym momencie magnetycznym, wykazujących różną liczbę atomowych momentów magnetycznych w podsięciach²⁶⁴. Objętościowy ferryt cynkowy $ZnFe_2O_4$ wykazuje właściwości antyferromagnetyczne poniżej temperatury Néela, natomiast w temperaturze pokojowej zachowuje się jak ferromagnetyk²⁶⁵. Wskazanie nanocząstek $ZnFe_2O_4$ jako na źródło obserwowanego superparamagnetyzmu w próbkach w omawianym przypadku ma swoje uzasadnienie.

Superparamagnetyzm jest niewątpliwie pożądaną właściwością nanomateriałów mających swoje zastosowanie w medycynie z uwagi na wysoką czułość takich nanocząstek na zmiany pola magnetycznego. Wcześniej potwierdzona eksperymentalnie możliwość aplikacji nanoczątek $ZnO:Fe$ do suplementacji żelazem nie zamyka ich innych perspektyw aplikacyjnych. Superparamagnetyczne właściwości mogą być wykorzystane między innymi w magnetycznej hipertermii czy do opracowywania wysokoczułych środków kontrastowych *MRI*. Domieszkowanie ZnO jonami żelaza w celu pozostaje nadal tematem otwartym. Należy między innymi przeprowadzić badania dotyczące rozpuszczalności faz obcych w organizmach żywych. Niemniej jednak, przeprowadzone wstępne badania biologiczne dotyczące dystrybucji oraz wchłanianości nanocząstek ZnO z zawartością Fe okazały się bardzo obiecujące. Temat suplementacji mikroelementem jakim jest żelazo jest nadal zagadnieniem otwartym. Tutaj przede wszystkim należy podkreślić, że należy dążyć do uzyskania materiałów pozbawionych obcych faz aby zapewnić jednoznaczną interpretację i czystość eksperymentów biologicznych.

²⁶⁴ Szewczyk A., Wiśniewski A., Puźniak R., Szymczak H.: *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2012).

²⁶⁵ P. AnnieVinoshia L. Anse, Mely J. Emima Jeronsia S. Krishnan S. Jerome Das, *Synthesis and properties of spinel $ZnFe_2O_4$ nanoparticles by acile co-precipitation route*; *Optik* (2017), 134 99–108.

7 NANOCZĄSTKI ZrO₂ DOMIESZKOWANE JONAMI PRAZEODYMU I ITERBU*

* Rozdział powstał na podstawie pracy: J. Rosowska, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, M. Godlewski *Probing structure of ytterbium stabilized Pr-doped zirconia obtained by microwave hydrothermal method* opublikowanej w: *Ceramics International* 47 (2021), 26748–26757.

7.1 KONTEKST BADAŃ

Dwutlenek cyrkonu jest przykładem kolejnej matrycy, która w kontekście wspólnych interdyscyplinarnych prac IFPAN/SGGW cieszy się od kilku lat niegasnącym zainteresowaniem. Poniższy rozdział, dotyczący nanocząstek ZrO₂:Pr, Yb jest próbą uzupełnienia dotychczas przeprowadzonych badań, skupiających się do tej pory głównie wokół ZrO₂ domieszkowanego terbem²⁶⁶ bądź prazeodymem²⁶⁷.

Wybór ZrO₂ jako matrycy do biomedycznych aplikacji nie był przypadkowy. Dwutlenek cyrkonu ZrO₂ jest materiałem biokompatybilnym i pod tym względem może być z powodzeniem wykorzystywany jako podstawowy materiał znaczników fluorescencyjnych i biosensorów. Dotychczas nie stwierdzono toksycznego wpływu tlenu cyrkonu na tkankę immunologiczną, łączną czy kostną^{268, 269, 270, 271, 272, 273} w organizmie. Potwierdzeniem tego jest fakt, że w dniu dzisiejszym cyrkonia znajduje szerokie zastosowanie w medycynie. Oprócz doniesień dotyczących zastosowania ZrO₂

²⁶⁶ J. Kaszewski, E. Borgstrom, B. S. Witkowski et al., *Terbium content affects the luminescence properties of ZrO₂:Tb nanoparticles for mammary cancer imaging in mice*, *Optical Materials* 74, (2017), 16-26.

²⁶⁷ J. Kaszewski, P. Kiełbik, A. Słońska-Zielonka et al. *Long-term organism distribution of microwave hydrothermally synthesized ZrO₂:Pr nanoparticles fidel santamaria and xomalin*, w: G. Peralta (Ed.), *Use of Nanoparticles in Neuroscience*, *Neuromethods*, 135, Springer Science Business Media, LLC (2018), 251-267.

²⁶⁸ I. Dion, L. Bordenave, F. Lefebvre et al., *Physico-chemistry and cytotoxicity of ceramics. Part II. Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (1994), 5, 18.

²⁶⁹ M.-F. Harmand, A. Najj, G. Lorini et al., *Cytotoxicity study of ceramic powders for plasma spray coating*. In: Proc. 12th ESB Conf. On Biomaterials Porto, Portugal, Sept (1995), 141, ISBN 972-96728-0-6.

²⁷⁰ T. Tateishi, T. Ushida, H. Aoki et al. Ferrato, *Round robin test for standardization of biocompatibility test procedure by cell culture method*. In: Doherty PJ, Williams RL, Williams DF, Lee AI. (red.) *Biomaterials-Tissue Interfaces*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier (1992), 89–97.

²⁷¹ E. Mebouta-Nkamgeu, J.J. Adnet, J. Bernard et al. *In vitro effects of zirconia and alumina particles on human blood monocytederived macrophages: X-ray microanalysis and flow cytometric studies*. *Journal of Biomedical Materials Research* (2000), 52, 4, 587-94..

²⁷² I. Catelas, O.L. Huk, A. Petit et al., *Flow cytometric analysis of macrophage response to ceramic and polyethylene particles: Effects of size, concentration, and composition*. *Journal of Biomedical Materials Research* (1998), 41, 600–607.

²⁷³ M. Hisbergues, S. Vendeville, P. Vendeville, *Review Zirconia: Established Facts and Perspectives for a Biomaterial in Dental Implantology*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. Published online 17 June 2008 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). 10.1002/jbm.b.31147.

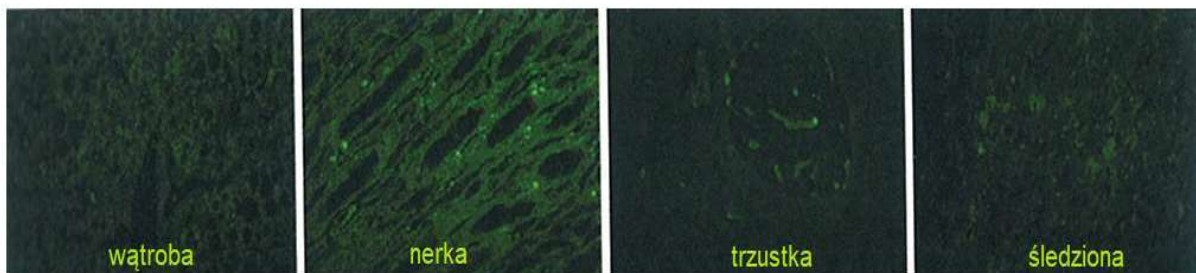
do budowy biosensorów do diagnostyki chorób nowotworowych²⁷⁴ wykorzystywana jest jako materiał budulcowy elementów protetycznych, między innymi implantów ortopedycznych czy dentystycznych.

W świetle dotychczasowych badań prowadzonych przez interdyscyplinarny zespół IFPAN-SGGW matryca ta okazała się bardzo obiecującym materiałem. Cechą odróżniającą ZrO₂ od wcześniej intensywnie badanego, biodegradowalnego ZnO jest przede wszystkim jej stabilność w środowisku biologicznym. Przeprowadzone wcześniej badania w SGGW, które dotyczyły nanocząstek ZrO₂: Pr otrzymanywanych metodą hydrotermalną mikrofalową w IFPAN wykazały, że nanoproszki te wykazują szereg interesujących właściwości. Okazało się, że nanocząski ZrO₂ nie tylko łatwo tworzą zawiesiny w środowisku wodnym, ale równocześnie nie ulegają degradacji w płynach ustrojowych. Co więcej, natężenie świecenia nanocząstek ZrO₂ domieszkowanych jonami prazeodymu nie zmieniało się po umieszczeniu ich w płynach ustrojowych. Cechy te stały się ważnym impulsem do dalszych prac badawczych, skupiających się wokół oceny dystrybucji badanych nanocząstek w żywym organizmie oraz weryfikacji ich pod kątem toksyczności^{275, 276}. Zgodnie z nimi, podawane dożołądkowo wodne zawiesiny nanocząstek ZrO₂, nie wywoływały żadnych efektów ubocznych. Brano pod uwagę między innymi obecność nacieków zapalnych, uszkodzenia tkanek czy zmiany behawioralne myszy. Przeprowadzone badania toksyczności (linia komórkowej CACO-2) nad nanocząstkami ZrO₂:Tb potwierdziły, że obecność tych nanoproszków w inkubowanych komórkach nie wywołuje zmian w ekspresji genów i w żywotności komórek. Łatwe wchłanianie i szybka dystrybucja do większości tkanek w organizmie żywym to kolejne, pożądane do aplikacji biomedycznych cechy nanocząstek ZrO₂. Już po godzinie od podania zaobserwowano przenikanie nanoproszków przez komórki nabłonka dwunastnicy. W przeciągu doby następowała ich dystrybucja do kluczowych narządów i tkanek w organizmie (**rys. 51**). Proces stopniowej redystrybucji do narządów uczestniczących w ich eliminacji, jakimi są nerki i wątroba, rozpoczął się po tygodniu od ich wprowadzenia (**rys. 52**).

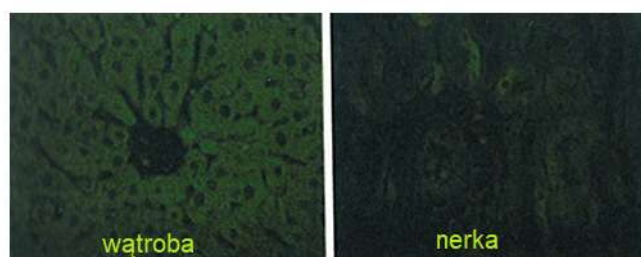
²⁷⁴ S. Kumar, S. Kumar, S. Tiwari, et al., *Biofunctionalized Nanostructured Zirconia for Biomedical Application: A Smart Approach for Oral Cancer Detection*, *Advanced Science* (2015), 2, 1500048.

²⁷⁵ M. M. Godlewski, M. A. Gralak, H. Nevalainen, et al., *Materiały konferencji: The Twentieth Annual International Conference on Composites or Nano Engineering*, ICCE-20, July 22-28, 2012, Beijing, Chiny.

²⁷⁶ M. M. Godlewski, M. Godlewski, w: *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology* (red. Mèndez-Vilas A.), *Microscopy Book Series 5*, Formatex, Spain 2012, 582-590.



Rys. 51: Proces dystrybucji nanocząstek $ZrO_2:Pr$ (zielony kolor) do podstawowych organów dorosłej myszy następujący 24 h po podaniu. Zdjęcia uzyskane za pomocą mikroskopu konfokalnego przy wzbudzeniu 488 nm²⁷⁷.



Rys. 52: Obecność nanocząstek $ZrO_2:Pr$ (zielona luminescencja) w narządach uczestniczących w procesie ich eliminacji (nerki, wątroba). Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu konfokalnego, wzbudzenie – 488 nm²⁷⁸.

Zaskakująca była ich obecność w komórkach glejowych i neuronach w mózgu myszy, co dowodziło, że nanocząstki ZrO_2 wykazują umiejętność przenikania przez barierę krew-mózg, która jest nieprzekraczalna dla zwyczajowo używanych związków chemicznych. Ta naturalna bariera biologiczna zapewnia z jednej strony wysoce regulowaną wymianę cząsteczek, jonów i komórek między krwią a mózgiem i spełnia funkcję ochronną tkanki nerwowej, z drugiej – jest czynnikiem utrudniającym efektywny transport leków do centralnego układu nerwowego i terapię chorób neurodegeneracyjnych czy nowotworów mózgu. Ważny jest tu również fakt, że nanoproszki były niemal całkowicie usuwane z tkanki mózgowej w fazie redystrybucji. W związku z powyższym, nanocząstki bazujące na ZrO_2 mogą być wykorzystane nie tylko jako markery luminescencyjne nowej generacji, ale również, po odpowiedniej funkcjonalizacji, jako skuteczne narzędzie do dostarczania substancji leczniczych do trudno dostępnych miejsc w organizmie jakim jest między innymi mózg. Szczególnie obiecujące do diagnostyki raka płuc okazały się nanoproszki ZrO_2 domieszkowane terbem. Po wprowadzeniu i wchłonięciu pokarmowym, lokalizowano je w przyrzutach

²⁷⁷ Obrazy zaczerpnięte z książki A. Świdarska Środa (red.) Świat..., op. cit.

²⁷⁸ *Ibidem*.

nowotworu w płucach chorej myszy. Sygnał pochodzący od nanoproszków nie był obserwowany natomiast w zdrowych tkankach. Przyczyną akumulacji i przedłużonej retencji nanocząstek w tkankach nowotworowych była znaczna przepuszczalność naczyń krwionośnych guza w połączeniu z wyjątkowo słabym drenażem limfatycznym. Wadą tej metody był brak możliwości rozróżnienia typu i pochodzenia badanego nowotworu. Z drugiej strony, pozwalało to na zastosowanie tej metody do wielu rodzajów nowotworów jednocześnie, ułatwiając w ten sposób ich masowe wykrywanie. Badania wykazały, że w przypadku raka płuc selektywność nanocząstek bazujących na ZrO_2 wynosiła 100%²⁷⁹.

Te obiecujące wyniki prac badawczych prowadzonych równolegle w IFPAN i SGGW stały się podstawą do ich kontynuacji i rozszerzenia o nanocząstki ZrO_2 współdomieszkowane jonami prazeodymu i iterbu, między innymi ze względu na możliwość wystąpienia konwersji w górę. Zjawisko to ma duże znaczenie aplikacyjne, gdyż umożliwia emisję światła z zakresu widzialnego przy wykorzystaniu nieszkodliwego promieniowania podczerwonego, które pozwala na głębszą penetrację tkanek niż w przypadku użycia barwników organicznych, wymagających do wzbudzenia światła z zakresu UV. W zakresie bliskiej podczerwieni nie występuje autofluorescencja tkanek, co pozwala na uzyskanie dobrego stosunku sygnału do szumu, niezbędnego do czułej detekcji²⁸⁰. Drugim istotnym powodem współdomieszkowania jonami Pr i Yb była możliwość uzyskania stabilizacji fazowej będącej przyczyną zmian właściwości fizykochemicznych materiałów. Sterowanie zawartością jonów iterbu przy stałym stężeniu prazeodymu w matrycy pozwoliło na regulację barwy świecenia. Tak opracowane materiały potencjalnie mogą być wykorzystane jako znaczniki fluorescencyjne.

7.2 PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI ZrO_2 I WPROWADZANYCH DOMIESZEK

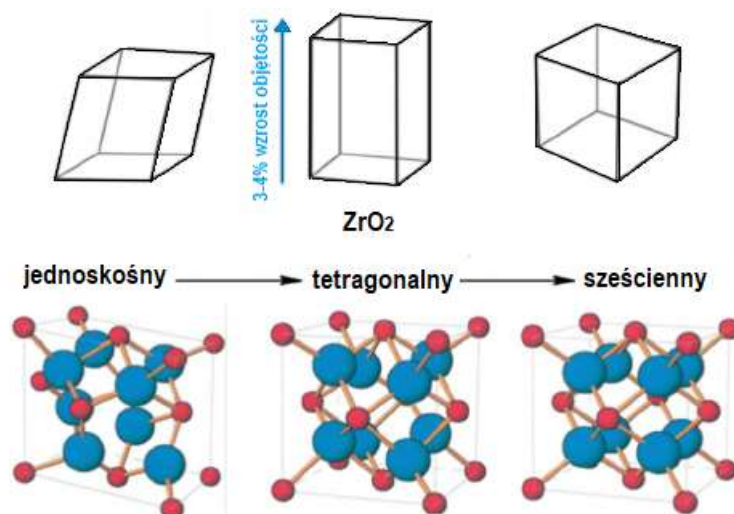
Niedomieszkowany dwutlenek cyrkonu ZrO_2 posiada trzy odmiany polimorficzne jednoskośną (*m*), ($P2_1/c$), tetragonalną (*t*) ($P4_2/nmc$) i regularną (sześcienną) ($Fm3m$)²⁸¹.

²⁷⁹ M. M. Godlewski., J. Kaszewski, P. Kielbik et al., *New generation of oxide-based nanoparticles for the applications in early cancer detection and diagnostics*, Nanotechnology Reviews (2020), 9, 1, 274-302.

²⁸⁰ X. Wei, W. Wang, K. Chen, *ZrO:Er, Yb, Gd Particles Designed for Magnetic-Fluorescent Imaging and Near-Infrared Light Triggered Photodynamic Therapy*. The Journal of Physical Chemistry C 2013 117 (45), 23716-23729.

²⁸¹ U. Troitzsch, *TiO₂-Doped zirconia: crystal structure, monoclinic-tetragonal phase transition, and the new tetragonal compound Zr₃TiO₈*, Journal of the American Ceramic Society (2006), 89, 10, 3201–3210.

W warunkach normalnych termodynamicznie stabilna jest faza jednoskośna (struktura *baddeleitu*) z siedmiokrotnie skoordynowanymi jonami cyrkonu. Koordynacja jonów tlenu natomiast wynosi 3 i 4. Struktura ta przechodzi w temperaturze około 1170°C do postaci tetragonalnej (zniekształcona struktura fluorytu), czemu towarzyszy zmiana objętości materiału. Kolejne przejście fazowe następuje w temperaturze 2370°C, kiedy to forma tetragonalna ZrO₂ zamienia się w sześcienną (struktura fluorytu). Zarówno w strukturze tetragonalnej jak i sześcienniej koordynacja jonów cyrkonu wynosi 8, natomiast jonów tlenu-4²⁸² (rys. 53). Wspomniane rozszerzenie objętości materiału jest źródłem wewnętrznych naprężeń pojawiających się podczas procesu chłodzenia, które z kolei prowadzą do pęknięć i niejednorodności w materiale oraz sprawiają, że staje się on podatny na różne uszkodzenia²⁸³. Poszczególne odmiany krystaliczne ZrO₂ wykazują różne wartości przerwy energetycznej: 3,540 eV; 3,889; 3,296 eV odpowiednio dla fazy jednoskośnej, tetragonalnej i sześcienniej²⁸⁴.



Rys. 53: Przemiany fazowe niedomieszkowanego ZrO₂ występujące wraz ze wzrostem temperatury. Rysunek sporządzony na podstawie²⁸⁵.

Istnieje duża zależność między rodzajem matrycy i typem domieszki a właściwościami optycznymi badanego materiału. Wynika to między innymi z faktu, że odpowiednia matryca może mieć wpływ na stopień wygaszania luminescencji wraz ze wzrostem

²⁸² X. Xia, R.J. Oldman, C. Richard A. Catlow, *Zirconium dioxide topological surfaces with low coordination sites*, *Journal of Materials Chemistry* (2011), 21, 14549.

²⁸³ Brog, Jean-Pierre & Chanez, Claire-Lise & Crochet, Aurelien & Fromm, Katharina. (2013). *Polymorphism, what it is and how to identify it: A systematic review*. RSC Advances.

²⁸⁴ <https://materialsproject.org/>, dostęp: 05.05.2022.

²⁸⁵ R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle, *Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*, *Journal of the American Ceramic Society* (2000), 83, 3, 461.

stężenia domieszek²⁸⁶ (tzw. stężeniowe wygaszanie emisji luminescencji), wydajność transferu energii między poszczególnymi jonami, czy ogólnie – strukturę elektronową domieszki, intensywność poszczególnych przejść czy prawdopodobieństwo relaksacji ze stanów wzbudzonych. Ponadto, drgania sieci krystalicznej o danej częstotliwości mogą być przyczyną rozpraszania energii wzbudzenia²⁸⁷. Niedomieszkowany tlenek cyrkonu (ZrO_2) charakteryzuje się szeroką przerwą wzbronioną (około 5,8 eV), a jego energia fononów wynosi około 470 cm^{-1} zarówno dla fazy tetragonalnej jak i jednoskośnej²⁸⁸. Wiąże się to z niskim prawdopodobieństwem bezpromienistych relaksacji wielofononowych związanych z oddziaływaniem jon-matryca. Jest to niewielka wartość w porównaniu do innych matryc tlenkowych takich jak chociażby Y_2O_3 , dla którego energia fononów wynosi około 597 cm^{-1} ²⁸⁹. Wprawdzie mniejszą energię fononów wykazują związki chemiczne z grupy halogenków (między innymi fluorki jak chociażby $NaYF_4$, dla którego energia fononów $< 400\text{ cm}^{-1}$ ²⁹⁰). Niemniej jednak, tlenki charakteryzują się większą stabilnością chemiczną i zdecydowanie mniejszą toksycznością w porównaniu do fluorków²⁹¹.

Do matrycy będącej przedmiotem rozważań tego rodzaju wprowadzano zarówno jony prazeodymu (w stężeniu 0,5% mol.) jak i iterbu (stężenia: 0,5; 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20% mol.). Prazeodym występuje na dwóch stopniach utlenienia: 3+ i 4+. Trójwartościowe jony Pr uznawane są za atrakcyjne aktywatory luminescencji, które wykazują różne kanały emisji i pozwalają na otrzymanie linii emisyjnych z szerokiego spektrum świecenia - poczynając od podczerwieni do światła niebieskiego. Z kolei jony Yb^{3+} posiadają prosty diagram poziomów energetycznych, z tylko jednym poziomem energetycznym $\sim 10,000\text{ cm}^{-1}$ w konfiguracji $4f^n$ ²⁹². Dwa poziomy - $^2F_{5/2}$ i $^2F_{7/2}$ rozszczepiają się odpowiednio na trzy i cztery składowe na skutek działania pola

²⁸⁶ M. Kaiser, C. Würth, M. Kraft et al., *Explaining the influence of dopant concentration and excitation power density on the luminescence and brightness of β - $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ nanoparticles: measurements and simulations*, Nano Research (2019), 12, 8, 1871–1879.

²⁸⁷ F. Wang, X. Liu, *Rare-Earth Doped Upconversion Nanophosphors*, Comprehensive Nanoscience and Technology, uł. 1, Academic Press, (2011), 607–635.

²⁸⁸ A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor et al., *Upconversion in $Er^{3+}:ZrO_2$ nanocrystals*, The Journal of Physical Chemistry B 106 (8) (2002) 1909.

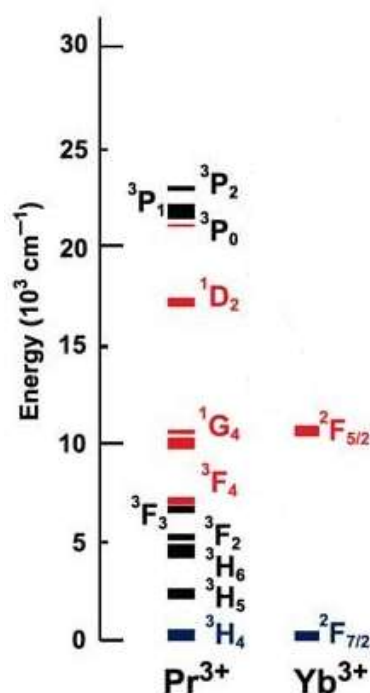
²⁸⁹ G. De, W. Qin, J. Zhang et al., *Upconversion luminescence properties of $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ nanostructures*, Journal of Luminescence, 119–120 (2006), 258–263.

²⁹⁰ X. Liang, X. Wang, J. Zhuang et al., *Synthesis of $NaYF_4$ Nanocrystals with Predictable Phase and Shape*, Advanced Functional Materials 17, 15, 2757 – 2765.

²⁹¹ Camargo J.A., *Fluoride, toxicity to aquatic organisms: a review*, Chemosphere, 50, (2003) 251-264.

²⁹² G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, 1968.

krystalicznego o niskiej symetrii ²⁹³. W naszym eksperymencie jony Yb³⁺ pełnią nie tylko funkcję stabilizatora, ale również mogą być uczulaczami aktywującymi jony Pr³⁺ w zjawisku konwersji energii w górę. Jony Yb³⁺ wykazują stosunkowo duży przekrój absorpcji dla fotonów o długości fali $\lambda=980$ nm (przejście ²F_{7/2}→²F_{5/2}). Szerokie pasmo absorpcji w zakresie od 800 do 1100 nm może być łatwo pompowane przez diody laserowe InGaAs. Ze względu na podobieństwo energetyczne stanów ²F_{5/2} (jony Yb³⁺) i ¹G₄ (Pr³⁺) (widoczne na rys. 54) jony Yb³⁺ mogą przekazywać energię do Pr³⁺ drogą rezonansowego transferu energii. Wpływa to na populację stanu wzbudzonego ³P₀ jonów Pr³⁺ związanych z przejściami spinowo dozwolonymi ³P₀-³H_J, które wykazują większą intensywność niż emisja z przejść wzbronionych ¹D₂→³H_J²⁹⁴.



Rys. 54: Diagram poziomów energetycznych trójwartościowych jonów Pr i Yb. Główne poziomy emisyjne są zaznaczone na czerwono, na niebiesko-stany podstawowe²⁹⁵.

²⁹³ M.P. Hehlen, M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein, Chapter 265 - solid-state optical refrigeration, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 45, 179.

²⁹⁴ Seshadri, M.; Bell, M.J.V.; Anjos, V.; Messaddeq, Y. *Spectroscopic investigations on Yb³⁺ doped and Pr³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite glasses for photonic applications*. *Journal of Rare Earths* 39 (2021), 33–42.

²⁹⁵ J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Taking advantage of luminescent lanthanide ions*, *Chemical Society Reviews* 34, (2005), 1048–1077.

7.3 ZJAWISKO STABILIZACJI

Na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych ubiegłego wieku dokonano zaskakującej obserwacji. Zauważono mianowicie, że dwutlenek cyrkonu może znajdować się w odmianie regularnej oraz tetragonalnej również w temperaturze pokojowej. Zjawisko to, związane z występowaniem fazy wysokotemperaturowej danego związku w temperaturze o wiele niższej niż temperatura danego przejścia fazowego nazywane zostało stabilizacją. W pracach poświęconych tej tematyce, wymieniane są dwa istotne czynniki wpływające na zainicjowanie tego procesu. Jest nimi zawartość trójwartościowych jonów obcych w kryształach oraz niemniej ważny rozmiar nanocząstek. W kontekście stabilizacji rozmiarem, istotne jest, aby faza wysokotemperaturowa wykazywała mniejszą energię swobodną w stosunku do odmiany niskotemperaturowej. Spełnione jest to w przypadku ZrO_2 , w którym odmiana tetragonalna charakteryzuje się niższą powierzchniową energią swobodną w porównaniu do fazy jednoskośnej. Zgodnie z dotychczasowymi badaniami, mniejsze rozmiary ziaren ZrO_2 sprzyjają tworzeniu się odmiany tetragonalnej w temperaturze pokojowej. Próbie wyznaczenia krytycznej średnicy ziaren D_k , powyżej której odmiana tetragonalna nie pojawia się w temperaturze pokojowej podjął między innymi Garvie zajmujący się materiałami polikrystalicznymi. Oszacowana przez niego wartość D_k dla dwutlenku cyrkonu wynosiła 30 nm^{296} . Z biegiem lat wartość ta poddawana była wielu dyskusjom w licznych pracach, niemniej jednak, warto podkreślić, że zawsze wartości średnic krytycznych mieściły się w skali nanometrowej. W takich materiałach rośnie udział powierzchni właściwej w stosunku do objętości i znaczna część atomów ulokowana jest na powierzchni. Wiąże się to z powstawaniem niewysyconych wiązań na powierzchni, naprężeń, zniekształceń sieci krystalicznej oraz z osłabieniem wiązań metal-tlen. Przyczynia się to do powstawania nieciągłości w strukturze krystalicznej i tworzenia się defektów punktowych, jakimi są między innymi luki tlenowe.

Jak zostało wspomniane, stabilizacja wysokotemperaturowych faz krystalicznych ZrO_2 w temperaturze pokojowej może być także inicjowane przez domieszkowanie trójwartościowymi (najczęściej Y^{3+}) lub dwuwartościowymi jonami (przykładowo Ca^{2+} , Mg^{2+}). Aliowalenta substytucja jonów Zr^{IV} w sieci krystalicznej ZrO_2 pociąga za sobą powstanie różnicy w ładunku elektrycznym, który kompensowany jest poprzez

²⁹⁶ R. C. Garvie *The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect*, The Journal of Physical Chemistry (1965), 69, 1238-1243.

powstawanie luk tlenowych (Vo)²⁹⁷. Oznacza to, że manipulując stężeniem domieszki o ładunku niższym niż wykazują jony cyrkonu jesteśmy w stanie sterować ilością luk tlenowych pojawiających się w materiale. Dotychczasowe badania nad dwutlenkiem cyrkonu stabilizowanym jonami itru wykazały, że istnieje pewna krytyczna ilość luk tlenowych determinująca występowanie danej odmiany polimorficznej ZrO₂²⁹⁸. W zależności od stężenia domieszek można uzyskać częściowo bądź w pełni ustabilizowany (do formy sześcienniej) ZrO₂²⁹⁹.

Cyrkonia stabilizowana jonami obcymi od dłuższego czasu jest przedmiotem intensywnych badań, przede wszystkim ze względu na pojawienie się na skutek domieszkowania jonami obcymi unikalnych mechanicznych, elektrycznych i optycznych właściwości. Należy tu między innymi wspomnieć o wysokiej stabilności chemicznej i mechanicznej, twardości, przewodnictwie superjonowym, dużej odporności na korozję. Mimo że domieszkowanie każdym pierwiastkiem przejściowym będzie mieć wpływ na skład fazowy ZrO₂, większość prac badawczych ogranicza się jedynie do stabilizacji tlenkiem itru^{300, 301}. Znacznie mniej badań związanych jest z stabilizacją ZrO₂ innymi pierwiastkami jak między innymi skandem³⁰² czy cerem³⁰³. Incydentalnie pojawiają się prace dotyczące stabilizacją iterbem³⁰⁴. Brakuje również wyczerpujących prac badawczych na temat struktury, morfologii oraz właściwości nanocząstek dwutlenku cyrkonu współdomieszkowanych prazeodymem i iterbem. Niemniej jednak, połączenie unikalnych cech stabilizowanego ZrO₂ z właściwościami optycznymi pierwiastków ziem rzadkich jakimi są między innymi Pr i Yb warte jest uwagi. Wiąże się to między innymi z szerokimi możliwościami aplikacyjnymi tego materiału w biologii i medycynie, co wynika między innymi ze wspomnianym potencjalnym wystąpieniem zjawiska

²⁹⁷ S. Fabris, A. T. Paxton, M. W. Finnis, *A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only*, Acta Materialia (2002), 50, 5171–5178.

²⁹⁸ *Ibidem*.

²⁹⁹ X. Song, M. Xie, F. Zhou, G. Jia *et al.*, *High-temperature thermal properties of yttria fully stabilized zirconia ceramics*, Journal of Rare Earths (2011), 29, 2, 155.

³⁰⁰ P. Li, W. Chen, Y.E. Penner-Hahn, *X-ray absorption studies of zirconia polymorphs: II effect of Y₂O₃ dopant on ZrO₂ structure*, Physical Review B Condens. Matter 48 (1993), 10074–10081.

³⁰¹ G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso, M. Parrinello, *Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilised cubic zirconia*, Physical Review B Condens. Matter (1999), 59, 2, 797–810.

³⁰² P. M. Abdala, A. F. Craievich, M.C.A. Fantini, *et al.*, *Metastable phase diagram of nanocrystalline ZrO₂-Sc₂O₃ solid solutions*, The Journal of Physical Chemistry (2009), 113, 18661–18666.

³⁰³ M. A. Borik, V. T. Bublik, R.M. Eremina *et al.* *Effect of the valence state of ce ions on the phase stability and mechanical properties of the crystals of ZrO₂-based solid solutions*. Physics of the Solid State (2017), 59, 1934–1939.

³⁰⁴ Y. K. Voron'ko, M. A. Vishnyakova, E. E. Lomonova. *et al.*, *Spectroscopy of Yb³⁺ in cubic ZrO₂ crystals*, Inorganic Materials (2004), 40, 5, 502-508.

konwersji w górę oraz wysokiej stabilności badanych materiałów w płynach ustrojowych.

7.4 ZrO₂ OTRZYMYWANE METODĄ HYDROTHERMALNĄ WSPOMAGANĄ MIKROFALAMI

W przypadku ZrO₂ uzyskiwanego metodą hydrotermalną mikrofalową istnieje znacząco mniej prac w porównaniu do nanocząstek ZnO. Począwszy od końca XX w. obserwuje się stopniowy wzrost zainteresowania dwutlenkiem cyrkonu uzyskiwanym tą metodą syntezy. Technologia hydrotermalna z udziałem mikrofal pozwalała na otrzymywanie drobnoziarnistych nanocząstek ZrO₂ o średnim rozmiarze wynoszącym nawet kilkunaście nanometrów (**tabela 29**), znacznie mniejszych niż w przypadku na przykład kalcynacji, gdzie średni rozmiar z pomiarów TEM wynosił około 100-150 nm. Zauważono także, że w przypadku nanostruktur otrzymywanych hydrotermalnie mikrofalowo w ciśnieniu wynoszącym 6 MPa rozkłady rozmiarów były znacznie węższe niż w metodzie kalcynacji³⁰⁵. W związku z tym, że nanocząstki ZrO₂ otrzymywane metodą hydrotermalną mikrofalową wykazywały rozmiar rzędu kilku nanometrów (co jest za mało, by były efektywnie rozpoznawane wewnątrzkomórkowo) często niezbędna okazywała się dodatkowa obróbka cieplna.

Podobnie jak w przypadku innych materiałów, warunki syntezy mają znaczny wpływ na właściwości uzyskiwanych nanocząstek ZrO₂. Wielokrotnie podkreślana jest szczególnie rola ciśnienia reakcji. Przykładowo, w przypadku nanocząstek ZrO₂ niedomieszkowanych syntetyzowanych w ciśnieniach od 4,8 do 8 MPa zaobserwowano stopniowe zwiększanie się rozmiaru ziarna ZrO₂ przy jednoczesnym zmniejszaniu się zawartości fazy jednoskośnej w próbkach³⁰⁶. W innej pracy dotyczącej wpływu ciśnienia reakcji na właściwości dwutlenku cyrkonu domieszkowanego 1% mol Pr zauważono, że w przypadku przeprowadzenia syntezy w ciśnieniu wynoszącym 5 MPa otrzymywano nanocząstki o gęstości wynoszącej 95% materiału objętościowego. Dalszy wzrost ciśnienia do 8 MPa nie powodował zasadniczych zmian w gęstości otrzymywanego materiału³⁰⁷.

³⁰⁵ J. Kaszewski, *Technologia otrzymywania nanokrystalicznego tlenku cyrkonu domieszkowanego jonami pierwiastków ziem rzadkich*. Praca doktorska, 2012.

³⁰⁶ F. Bondioli, A., M. Ferrari, S. Braccini *et al.*, *Microwave – hydrothermal synthesis of nanocrystalline Pr-doped zirconia powders at pressures up to 8 MPa*, B., *Solid State Phenomena* (2003) 94, 193-196.

³⁰⁷ A. Opalińska, C. Leonelli, W., Łojkowski *et al.*, *Effect of pressure on synthesis of Pr-doped zirconia powders produced by microwave driven hydrothermal reaction*, *Journal of Nanomaterials*, (2006), 1-8.

Tabela 29: Przykładowe parametry syntezy hydrotermalnej a rozmiar i morfologia otrzymywanych nanocząstek ZrO₂ oraz ZrO₂:Pr.

Material	Reagenty	Warunki syntezy	Rozmiar	morfologia	Ref.
ZrO ₂	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O NaOH	194°C, t=2h, pH=9, p=200psi (~14bar)	10-20 nm	kuliste	³⁰⁸
ZrO ₂	ZrOCl ₄ , NaOH	150-220°C, pH=2,7,13, t= 0.5h	13-21 nm	kuliste	³⁰⁹
ZrO ₂ :Pr	Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, ZrOCl ₂ , NaOH	p=(2-8) MPa, T=(215-305)°C, pH=10, t=0,5h	(16-20) nm dla p≤5 MPa i fazy jednoskośnej; <14 nm dla p=(2,8) MPa i fazy tetragonalnej	brak danych	³¹⁰

7.5 SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NANOCZĄSTEK ZrO₂:Pr, Yb

7.5.1 Sposób przeprowadzenia syntezy

Przeprowadzono syntezę hydrotermalną mikrofalową serii próbek nanocząstek dwutlenku cyrkonu domieszkowanych praeodymem i iterbem. Nominalna zawartość praeodymu w każdej próbce była stała i wynosiła 0,5 mol.%. Zmianom ulegała natomiast zawartość iterbu. W eksperymencie założono, że próbki będą domieszkowane 0,5; 1 2, 4, 8, 12, 16 i 20% mol. Yb. Synteza hydrotermalna przebiegała według dotychczasowych procedur opisywanych wcześniej. Do sporządzenia wyjściowego roztworu wykorzystano odpowiednie naważki następujących odczynników: sześciowodnego azotanu cyrkonu ZrO(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, Poland, czystość 99,99%), sześciowodnego azotanu praeodymu Pr(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich, Poland, czystość 99,99%) oraz azotanu iterbu - Yb(NO₃)₃·5H₂O (Sigma-Aldrich, Poland, czystość 99,99%) (**tabela 33**). Roztwór strącano wkrapłając wodę amoniakalną (25% Carl Roth) aż do osiągnięcia pH równego 10. Proces przeprowadzano w ciśnieniu 6MPa, które zgodnie z dotychczasowymi badaniami było optymalne dla tych materiałów. Po syntezie w reaktorze hydrotermalnym próbki suszono w temperaturze 60°C. Połowa każdej z próbek była dodatkowo wygrzewana przez 2 godziny w temperaturze 1200°C w atmosferze powietrza.

³⁰⁸ F. Bondioli *et. al.*, *Microwave-Hydrothermal Synthesis...op. cit.*

³⁰⁹ *Ibidem.*

³¹⁰ A. Opalińska, C. Leonelli, W. Łojkowski *et al.*, *Effect of pressure..., op.cit.*

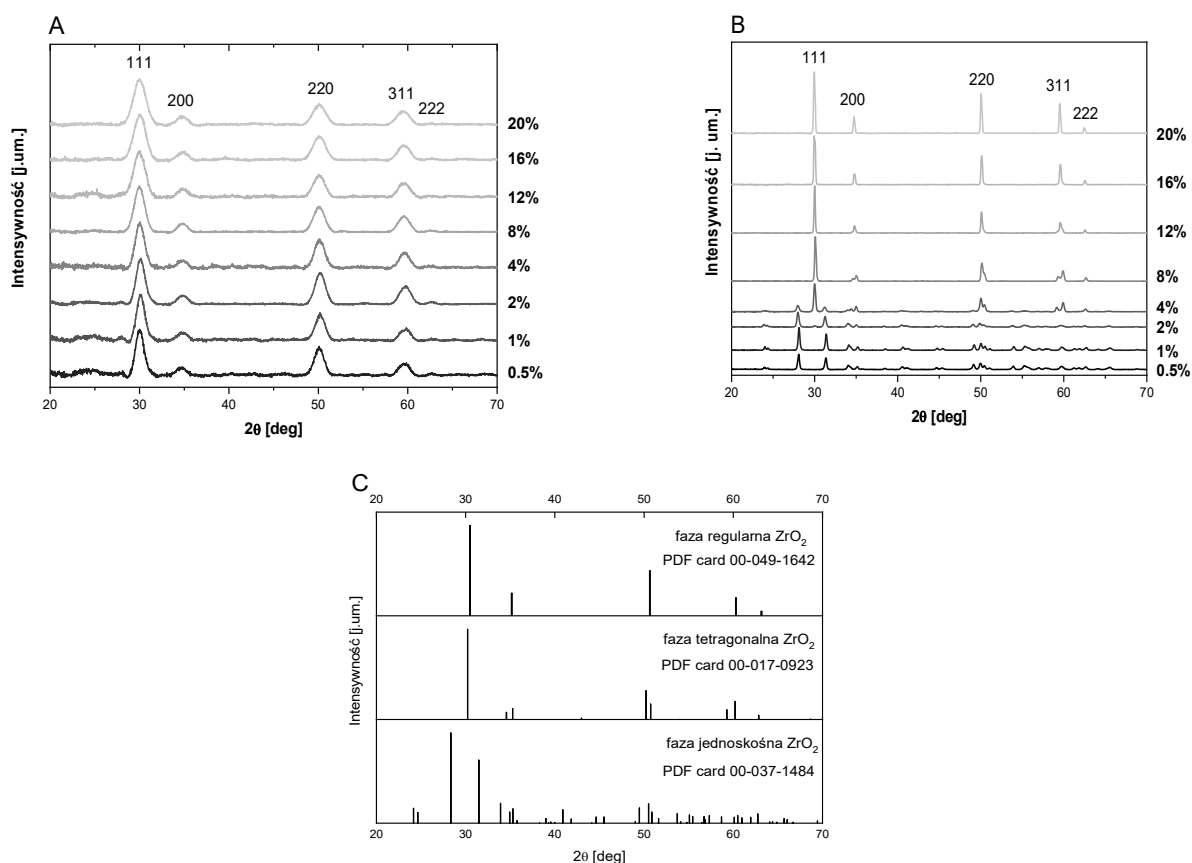
Tabela 33: Masy odczynników użytych do sporządzenia serii próbek ZrO₂:Pr, Yb różniących się zawartością jonów iterbu.

Koncentracja Yb (mol. %)	Masa ZrO(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	Masa Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (g)	Masa Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (g)
0.5	13,595	0,112	0,088
1	13,499	0,181	0,088
2	13,308	0,361	0,087
4	12,932	0,717	0,087
8	12,196	1,367	0,087
12	11,483	2,019	0,087
16	10,792	2,651	0,086
20	10,121	3,264	0,084

7.5.2 WŁAŚCIWOŚCI OTRZYMANÝCH MATERIAŁÓW

7.5.2.1 Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej XRD

Na widmach dyfrakcyjnych widoczna jest ewolucja strukturalna nanocząstek ZrO₂ o stałej zawartości jonów prazeodymu (0,5% mol.) i różnych koncentracjach (odpowiednio: 0,5; 1; 2; 4; 8; 12; 16; 20% mol.) jonów iterbu. Nanocząstki, które nie poddano dodatkowej obróbce cieplnej w 1200°C charakteryzują się silnie poszerzonymi pikami dyfrakcyjnymi. Obserwowana szerokość refleksów stopniowo zwiększa się wraz z zawartością iterbu, co może być następstwem powstawania naprężeń w sieci krystalicznej powstałych na skutek domieszkowania. Widoczne na **rys. 55 A i B** wskaźniki Millera są typowe dla fazy regularnej ZrO₂, która dominuje w próbkach. Niemniej jednak, ze względu na silne poszerzenie refleksów, dokładne rozróżnienie między fazą regularną (*PDF card number 00-049-1642*) i tetragonalną (*PDF card number 00-017-0923*) jest bardzo utrudnione. Na widmach dyfrakcyjnych nanocząstek o niskiej nominalnej zawartości jonów iterbu (od 0,5 do 4% mol. Yb) widoczne są słabo zarysowane refleksy dyfrakcyjne (-111) zlokalizowane dla $2\theta \sim 28^\circ$, wskazujące na obecność fazy jednoskośnej. Występowanie fazy regularnej potwierdzono na podstawie obecności następujących pików dyfrakcyjnych: $2\theta \approx 30^\circ$ (111), $\approx 35^\circ$ (200), $\approx 50^\circ$ (220), $\approx 60^\circ$ (311) i $\approx 63^\circ$ (222).

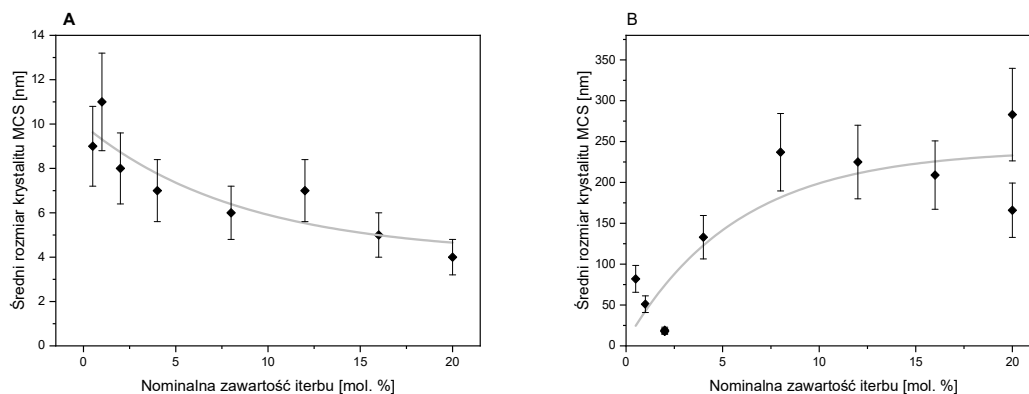


Rys. 55: : Widma dyfrakcji rentgenowskiej XRD nanocząstek $ZrO_2:Pr$ z różną zawartością jonów Yb (% mol). **A** – próbki otrzymane metodą hydrotermalną mikrofalową, **B** – próbki dodatkowo poddane wygrzewaniu w $1200^\circ C$ w atmosferze powietrza, **C** - widma referencyjne fazy jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej ZrO_2 .

Po wygrzaniu w $1200^\circ C$ relacje fazowe ulegają zmianie. Faza jednoskośna dominuje w próbkach o zawartości iterbu od 0.5-2% mol. Niemniej jednak, ślady jej obecności można jeszcze dostrzec w nanocząstkach zawierających 4% mol. Yb, gdzie współistnieje z fazą tetragonalną ZrO_2 . W próbkach o zawartości 8% mol. Yb przeważa faza tetragonalna ($2\theta \approx 35^\circ$ i $\approx 60^\circ$), która dla wyższych stężeń Yb ustępuje miejsca refleksom pochodzących od fazy sześcienniej.

Oszacowane ze wzoru Scherrera średnie wielkości krystalitów (*MCS*) dla nanocząstek niepoddanych dodatkowej obróbce cieplnej jak i wygrzewanych w temperaturze $1200^\circ C$ zawarto na **rys. 56 A i B**. W pierwszym przypadku widoczne jest, że wraz ze wzrostem zawartości iterbu w próbkach średni rozmiar krystalitów maleje, co odwzorowuje zaznaczona na czerwono linia trendu. Może to być spowodowane stopniowym kumulowaniem się jonów Yb^{3+} na powierzchni ziaren, co z kolei hamuje dalszy wzrost kryształu podczas syntezy. Najsilniej zjawisko to obserwowane jest dla najwyższych stężeń jonów Yb^{3+} wynoszących odpowiednio 16-20 % mol., gdzie rozmiary krystalitów

spadają do wartości 4-5 nm. W przypadku próbek poddanych dodatkowo kalcynacji rozmiary MCS wahają się od kilkunastu (19 nm dla próbki o stężeniu Yb 3% mol.) do kilkuset nanometrów (283 nm dla próbki z zawartością Yb równą 20% mol.). Obserwuje się tendencję wzrostową, co należy łączyć z faktem, że spiekanie ziaren jest łatwiejsze, gdy zawartość iterbu jest wyższa.



Rys. 56: Średnie rozmiary krystalitów nanocząstek $ZrO_2:Pr, Yb$ w funkcji nominalnej zawartości iterbu uzyskane dla nanocząstek: A - bez dodatkowej obróbki cieplnej; B – po wygrzewaniu w $1200^\circ C$ w atmosferze powietrza. Na czerwono zaznaczona jest linia trendu.

7.5.2.2 Wyniki pomiarów skaningowej mikroskopii elektronowej

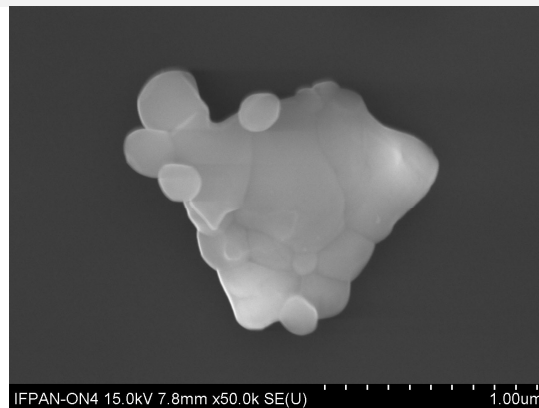
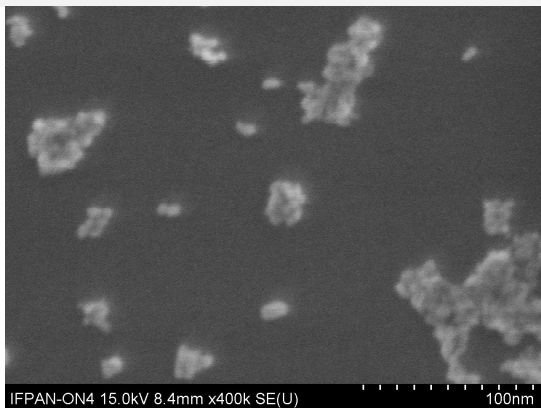
Podobną tendencję potwierdzają pomiary średnich rozmiarów nanocząstek uzyskane bezpośrednio ze zdjęć skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) (rys. 57). Analogicznie, jak w wynikach XRD, obserwujemy zmniejszenie średniej wielkości nanocząstek wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu. Najmniejszy rozmiar ziaren, o średnicy $(4,9 \pm 1,7)$ nm uzyskiwany jest dla próbek o największym stężeniu jonów iterbu, największy zaś $(8,2 \pm 4,0)$ nm – dla próbki zawierającej 0,5% mol. Dodatkowa, przeprowadzona po syntezie hydrotermalnej mikrofalowej obróbka cieplna w $1200^\circ C$ powoduje powstanie silnie spieczonych aglomeratów charakteryzujących się nieregularnym kształtem (rys. 57, prawa kolumna). Średnia wielkość nanocząstek wzrasta, ale brak widocznych granic między ziarnami nie pozwala na dokładne określenie ich rozmiarów. Możliwe jest jedynie przybliżone oszacowanie wielkości aglomeratów, które mieszczą się w zakresie od $(208 \div 80)$ nm do (947 ± 263) nm dla próbek o zawartości odpowiednio 0,5% mol. Yb i 20% mol. Yb. Otrzymane rozkłady mają charakter semilogarytmiczny (rys. 58) czarna, przerywana linia).

Próbki niewygrzewane

Próbki wygrzewane w 1200°C

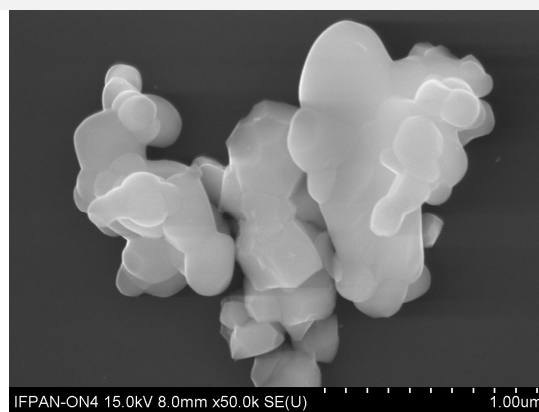
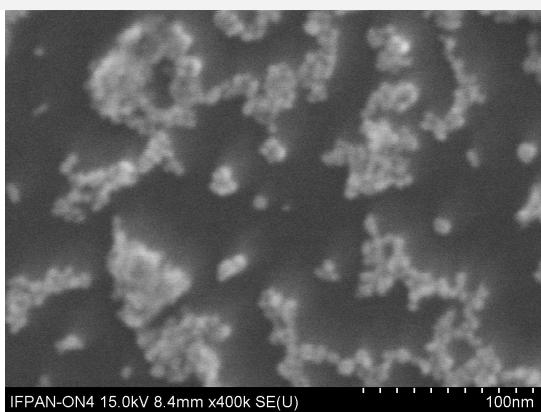
A 0,5% mol. Yb

B 0,5% mol. Yb



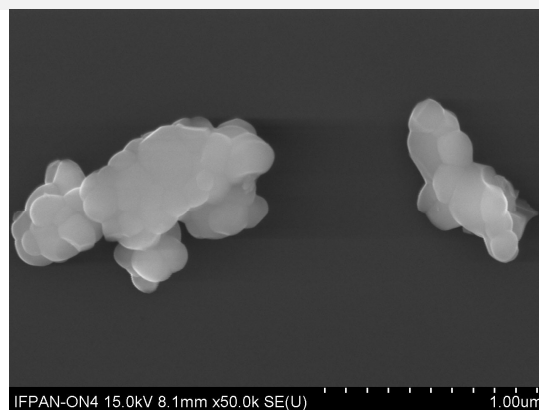
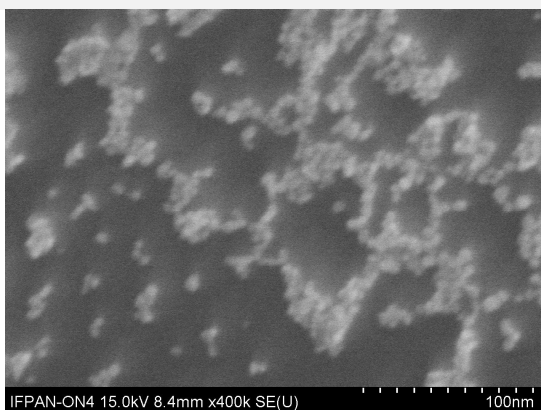
C 4% mol. Yb

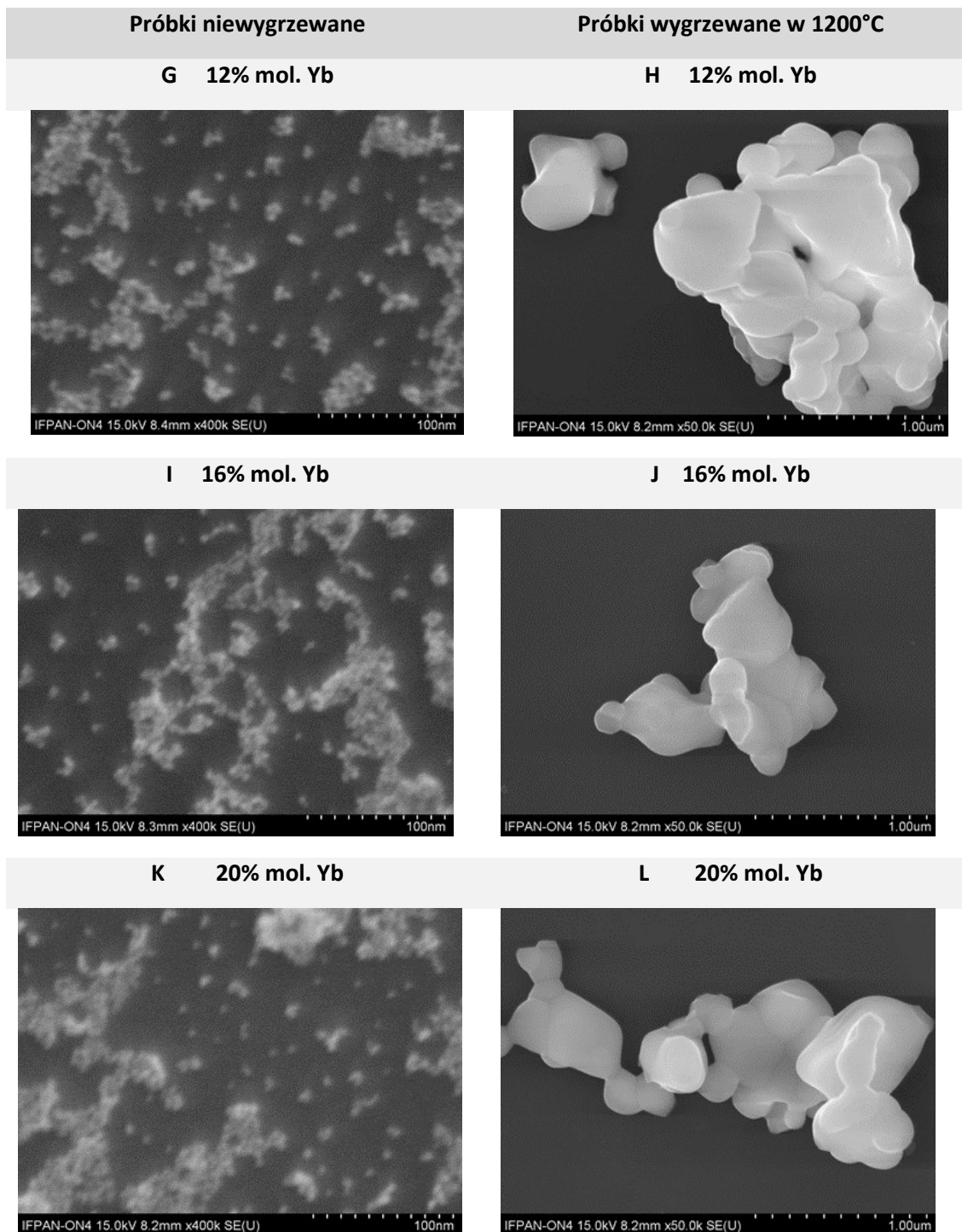
D 4% mol. Yb



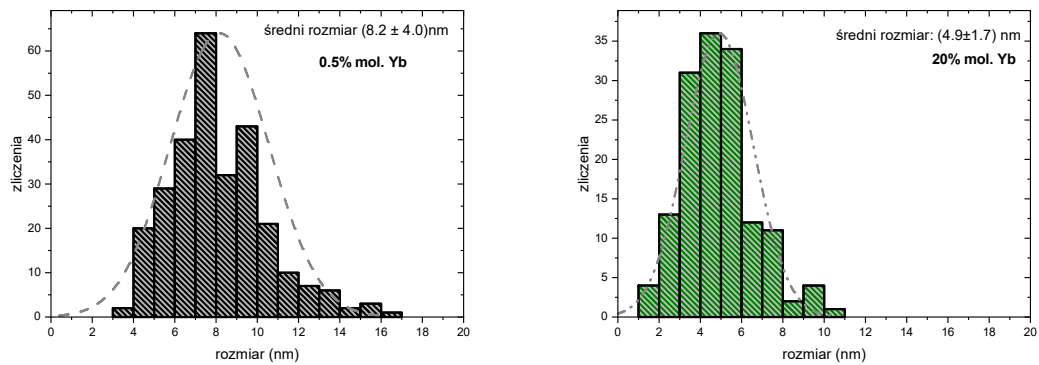
E 8% mol. Yb

F 8% mol. Yb





Rys. 47: Wybrane obrazy SEM uzyskane dla niewygrzewanych (lewa kolumna) i poddanych dodatkowo kalcynacji (prawa kolumna) próbek $ZrO_2 \cdot 0.5 Pr$ o różnych zawartościach iterbu: **A, B** – 0,5% mol., **C, D** – 4% mol. **E, F** – 8% mol., **G, H** – 12% mol., **I, J** – 16% mol., **K, L** – 20% mol.



Rys. 58: Histogramy rozmiarów wraz z dopasowaną krzywą logarytmiczno-normalną otrzymane z obrazów SEM dla przykładowych nanocząstek $ZrO_2:0.5Pr$ o zawartości iterbu: **A-** 0,5% mol Yb i **B-** 20% mol Yb.

7.5.2.3 Stabilność próbek $ZrO_2: Pr, Yb$ - pomiar wartości potencjału Zeta

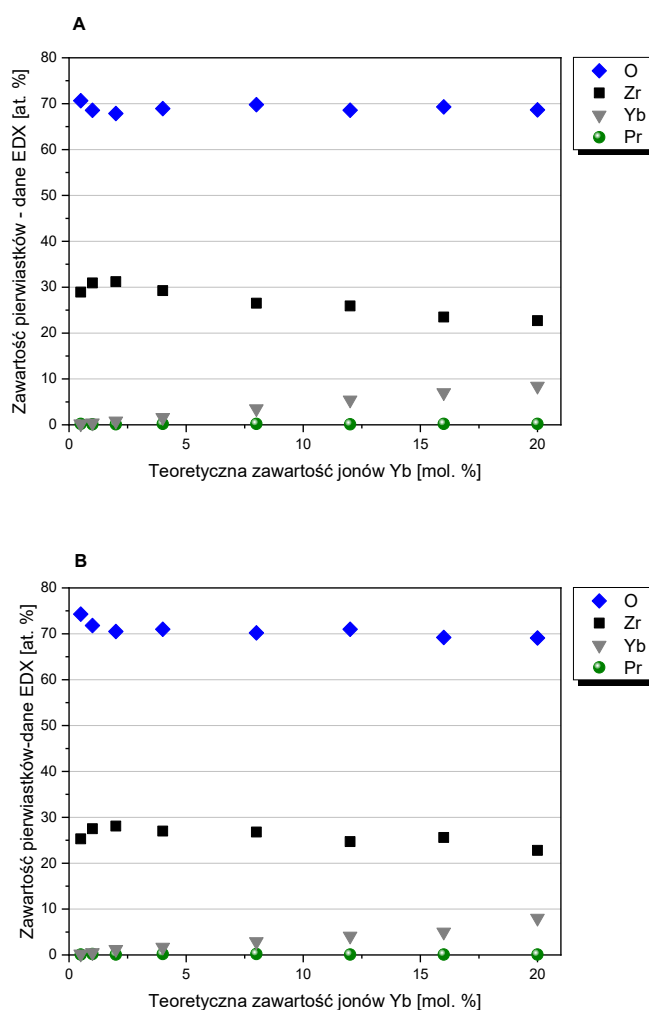
Wartości potencjału Zeta wszystkich nieogrzewanych próbek przyjmują wartości ujemne. Ich bezwzględne wartości wykazują tendencję malejącą wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu sugerując stopniową utratę stabilności zawiesiny. Bezwzględne wartości potencjału Zeta ξ oscylujące wokół wartości 30mV można uznać za zadowalające do zastosowań biomedycznych. Uzyskane wartości promieni hydrodynamicznych (**tabela 30**) znacznie odbiegają od danych pomiarowych SEM i XRD. Dokonywane pomiary dotyczą więc bardziej powstałych aglomeratów bądź aglomeratów, które wykazują stabilność w badanych warunkach, a nie rozmiarów pojedynczej nanocząstki.

Tabela 30: Wartości potencjału Zeta ξ oraz promieni hydrodynamicznych r_D wraz z odchyleniami standardowymi wartości średniej dla nanocząstek $ZrO_2: Pr, Yb$ różniących się zawartością jonów iterbu Yb.

zawartość jonów Yb x (%mol.)	potencjał Zeta ξ (mV)	Promień hydrodynamiczny r_D (nm)
0.5	-30,79±1.20	206,21±3.27
1	-34,82±0.41	180,51±5.23
2	-31,17±0.12	120,97±3.43
4	-29,41±0.17	122,13±2.97
8	-29,03±0.61	120,69±6.56
12	-24,51±1.86	118,89±2.58
16	-18,60±2.29	139,40±6.64
20	-18,52±3.33	137,22±5.57

7.5.2.4 Skład chemiczny nanocząstek $ZrO_2:Pr$ z różną zawartością jonów iterbu

Skład chemiczny nanocząstek $ZrO_2:Pr$, Yb wyznaczono za pomocą pomiarów EDX. Uzyskane wyniki ukazują procentową zawartość atomową poszczególnych pierwiastków takich jak tlen, iterb i praeodym w poszczególnych próbkach w funkcji nominalnej zawartości jonów iterbu, wyliczonej w odniesieniu do wszystkich kationów w próbce. Zarówno w przypadku próbek niewygrzewanych (**rys. 59 A**) jak i poddanych dodatkowo kalcynacji w $1200^\circ C$ (**rys. 59 B**) uzyskano podobne wyniki.



Rys. 59: Zawartość poszczególnych pierwiastków – tlenu, cyrkonu, iterbu i praeodymu (w % atomowych) w próbkach niewygrzewanych w funkcji teoretycznej zawartości Yb (% molowy w odniesieniu do sumy jonów metali). **A** - próbki krystalizowane w procesie hydrotermalnym, **B** - próbki dodatkowo kalcynowane w temperaturze $1200^\circ C$.

Zarówno w przypadku próbek bez dodatkowej obróbki cieplej jak i poddanych wygrzewaniu w atmosferze tlenu wyznaczone stężenia jonów Yb (**rys. 59. A i B**) są

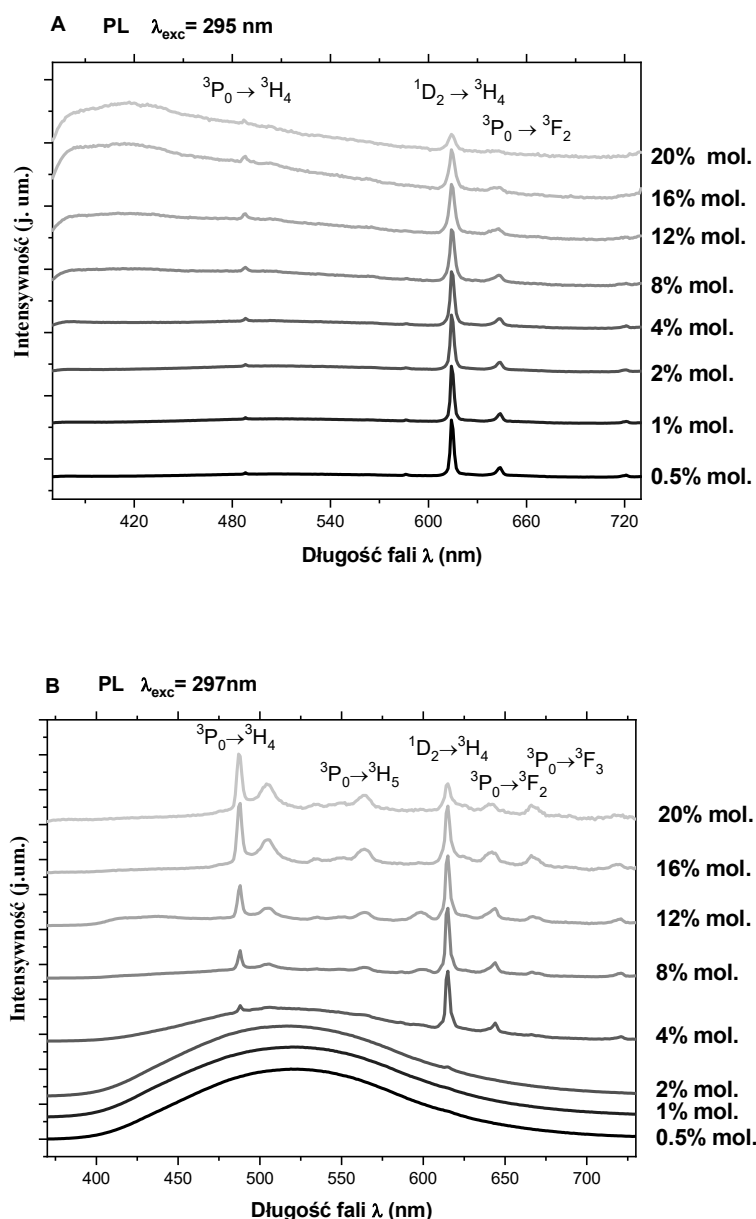
niższe niż teoretyczne. Może to być wynikiem istnienia różnic w krzywych strącania charakterystycznych dla jonów Yb i Zr. Dla obu rodzajów próbek widoczna jest tendencja wzrostowa wyznaczonych doświadczalnie zawartości jonów iterbu wraz ze wzrostem wartości nominalnych. Jednocześnie z tym następuje spadek stężenia atomowego jonów cyrkonu. Biorąc pod uwagę fakt, że stosunek zawartości jonów metali do anionów tlenu wynosi 1:2 możemy spodziewać się, że jony iterbu zastępują jony cyrkonu w sieci krystalicznej ZrO_2 . Zawartość jonów prazeodymu we wszystkich próbkach wynosi poniżej 1% at. i utrzymuje się na stałym poziomie wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu w próbkach. Teoretyczna zawartość – 0.5% mol. jest na granicach wykrywalności metodą *EDX*.

7.5.2.5 Właściwości optyczne nanocząstek $ZrO_2:Pr, Yb$

Właściwości optyczne nanocząstek tlenku cyrkonu współdomieszkowanych jonami prazeodymu i iterbu badano przy użyciu dwóch technik pomiarowych – fotoluminescencji (*PL*) oraz katodoluminescencji (*CL*). Na **rys. 60 A** widoczne widma emisji próbek niewygrzewanych wzbudzone długością fali $\lambda_{exc}=295nm$ wyraźnie wykazują zależność od nominalnej zawartości jonów iterbu. Wąskie linie emisyjne związane z przejściami *4f-4f* trójwartościowych jonów prazeodymu widoczne są w przypadku wszystkich próbek. Najbardziej intensywny pik z grupy przejść *4f-4f* zlokalizowany jest około 615 nm. Niemniej jednak, należy zauważyć, że intensywność przejść międzypowłokowych charakterystycznych dla jonów Pr^{3+} $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (488 nm), $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (615nm) and $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (643 nm) wyraźnie słabnie wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu, czemu towarzyszy stopniowy wzrost intensywności szerokiego pasma z maksimum umiejscowionym w okolicach 415nm. Pasma te jest szczególnie uwidacznione dla najwyższych zawartości jonów iterbu w próbkach.

Znacznie bardziej zróżnicowane są widma emisji ($\lambda_{exc}=297$ nm) próbek poddanych dodatkowo kalcynacji (**rys. 60 B**). Przede wszystkim, w tych próbkach nie pojawia się szerokie pasmo z maksimum przypadającym około 415nm, które zdominowało widma niewygrzewanych próbek o najwyższej zawartości iterbu. W próbkach poddanych wygrzewaniu o nominalnej zawartości jonów iterbu wynoszącej 0.5, 1, 2% mol pojawia się szeroki sygnał z maksimum przypadającym około 510 nm. Koreluje to z obecnością fazy jednoskośnej ZrO_2 na dyfraktogramach. Do tej pory, w przypadku próbek nieogrzewanych, luminescencja charakterystyczna dla przejść $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ jonów Pr^{3+} pojawiająca się w okolicach 488 nm była ledwie zarysowana. Kalcynacja próbek

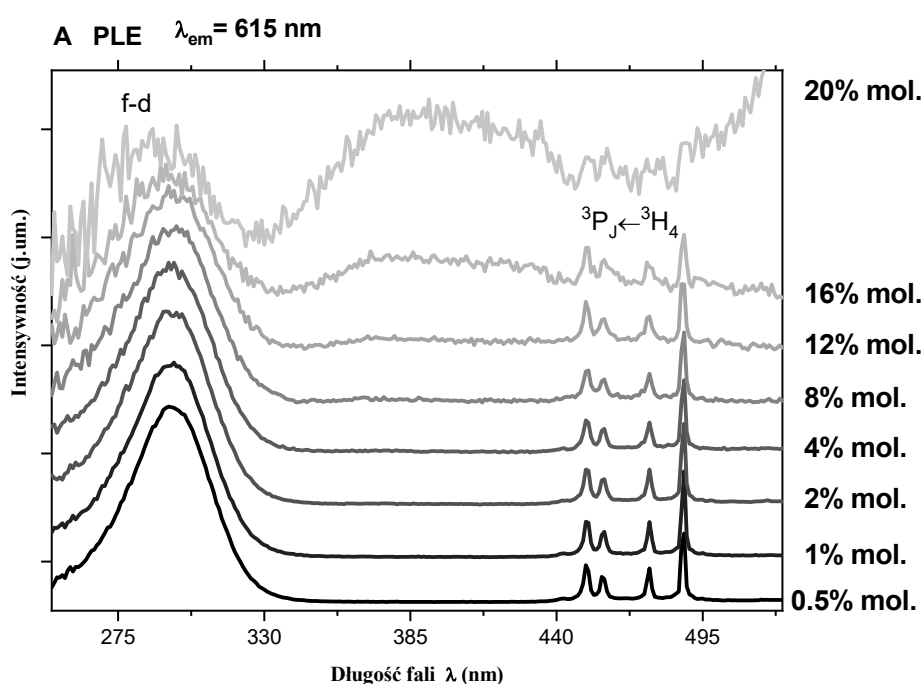
powoduje, że w widmach emisji próbek zaczynają dominować wyraźnie rozdzielone linie związane z przejściami wewnątrzpowłokowymi (poza widmami o intensywnym paśmie z maksimum około 510 nm).



Rys. 60: Widma emisji dla $\lambda_{exc} = 295 \text{ nm}$ and 297 nm uzyskane dla próbek $\text{ZrO}_2:\text{Pr}$ o różnej zawartości Yb: 0.5; 1; 2; 4; 8; 12; 16 and 20 mol. **A** – widma otrzymane dla próbek niewygrzewanych **B** – widma nanocząstek poddanych dodatkowemu wygrzewaniu w 1200°C po procesie hydrotermalnym.

Widoczne, ostro zarysowane piki odnoszące się do przejść $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ i $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (odpowiednio zielona i czerwona luminescencja) zmieniają swoją intensywność wraz ze zmianą zawartości jonów iterbu. Wzmocnieniu zielonej luminescencji (przejście $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) (rys. 60 B) towarzyszy stopniowe osłabienie przejścia $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ z czerwonego zakresu widma.

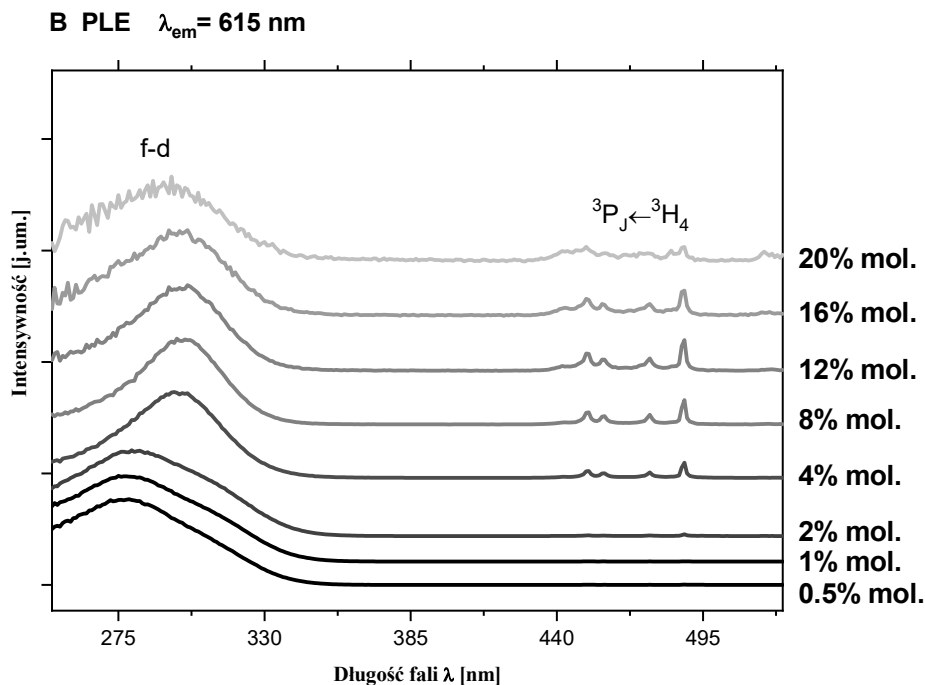
Przykładowe widma wzbudzenia luminescencji, uzyskane dla $\lambda_{em}=615\text{nm}$ dla próbek nie poddanych dodatkowej obróbce cieplnej i grzanych zawarte są na **rys. 61 i 62**. W pierwszym przypadku, spektra próbek zdominowane są przez szerokie pasmo z maksimum przypadającym na 296 nm, którego intensywność spada wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu. W literaturze, jest ono najczęściej przypisywane międzykonfiguracyjnym przejściom *f-d*. Dodatkowo, dla próbek o najwyższej zawartości jonów iterbu pojawia się pasmo zlokalizowane około 380 nm, którego intensywność stopniowo słabnie wraz z malejącym składem jonów iterbu by ostatecznie zaniknąć na widmie próbki z 4% mol. Yb (**rys. 59 A**).



Rys. 61: Widmo wzbudzenia luminescencji dla próbek niewygrzewanych o różnej zawartości jonów iterbu, uzyskane dla $\lambda_{em}=615\text{ nm}$.

Podobne, szerokie pasmo związane z przejściami *f-d* obserwowane jest dla próbek wygrzewanych w 1200°C w atmosferze powietrza (**rys. 60**). Zauważalna jest tu jego asymetria i niejednorodność. Wraz ze zmianą zawartości jonów iterbu zmienia się jego kształt jak i położenie maksimum, co może wskazywać na jej wielopasmowy charakter wynikający z istnienia wielu różnych komponentów dających wkład do luminescencji *f-d*. Dodatkowo, obserwowane są cztery ostre linie w zakresie 453–488 nm przypisywane przejściom *f-f*. Są one związane z przejściami ze stanu podstawowego, 3H_4 do stanów wzbudzonych: 3P_2 (451 nm), 1I_6 (458 nm), 3P_1 (475 nm) i 3P_0 (488 nm) jonów

prazeodymu. Uważa się, że przejście ${}^3P_2 \leftarrow {}^3H_4$ jest szczególnie czułe na symetrię otoczenia³¹¹. Wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu w próbce linie *f-f* ulegają stopniowemu poszerzeniu.

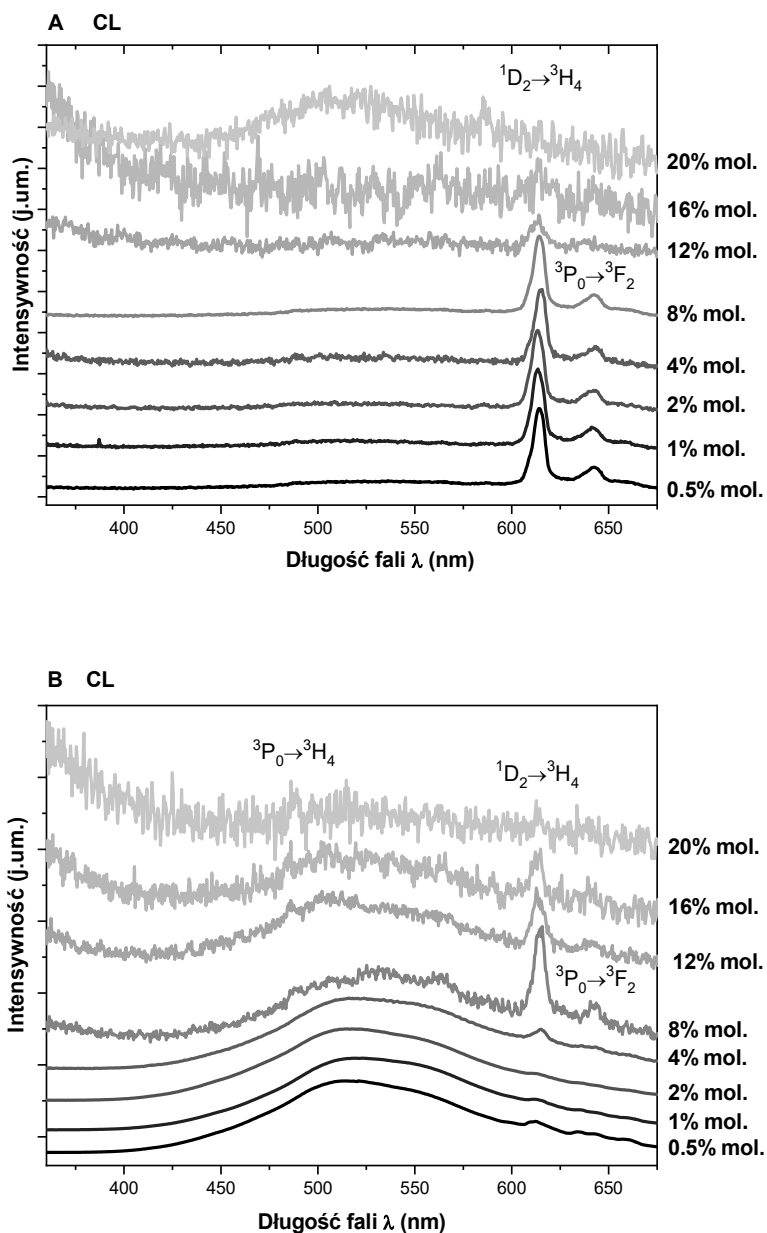


Rys. 62: Widma wzbudzenia luminescencji dla $\lambda_{em}=615\text{nm}$ uzyskane dla próbek o różnej zawartości iterbu: 0.5; 1; 2; 4; 8; 12; 16 i 20 mol. % i poddanych dodatkowo kalcynacji w 1200°C .

Reprezentatywne widma katodoluminescencji (*CL*) w funkcji zawartości jonów iterbu w próbkach wykonane przed wygrzewaniem i po kalcynacji w 1200°C zawarto na poniższych wykresach (**rys. 63 A i B**). W pierwszym wypadku, widoczne są dwie główne linie emisyjne przy długościach fal 614 i 643 nm odpowiadające przejściom: ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ i ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$. Ich intensywność maleje wraz ze wzrostem zawartości iterbu. Z inną sytuacją mamy do czynienia w przypadku nanocząstek wygrzewanych w temperaturze 1200°C (**rys. 63 B**), gdzie intensywności pików związanych z luminescencją ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (614 nm) wzrasta w funkcji zawartości jonów Yb^{3+} osiągając maksimum dla próbki domieszkowanej 8% mol. Yb. Powyżej tej wartości, dalsze zwiększanie zawartości jonów Yb prowadzi do stopniowego wygaszania luminescencji związanej z jonami Pr^{3+} . Widma *CL* dla próbek wygrzewanych zawierają również szerokie pasmo emisyjne rozciągające się od około 400 do 650 nm z maksimum zlokalizowanym około 520 nm.

³¹¹ C.K. Jorgensen, B.R. Judd, *Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides*, *Molecular Physics* (1964), 8, 3, 281–290.

Pasmo to stopniowo traci na intensywności wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu. Występuje ono również na widmach próbek bez przeprowadzonej kalcynacji, ale w tym przypadku jego intensywność jest bardzo niska i trudna do obserwacji w skali liniowej.



Rys. 63: Widma katodoluminescencji (CL) próbek $ZrO_2:Pr$ z różną zawartością iterbu otrzymane przed wygrzewaniem (A) i po poddaniu kalcynacji w $1200^\circ C$ (B).

Prace dotyczące przekazu energii $Pr \rightarrow Yb$ i $Yb \rightarrow Pr$ są nadal w fazie kontynuacji. W związku z powyższymi wynikami nie zostały załączone do niniejszej pracy.

7.5.3 DYSKUSJA OTRZYMANYCH WYNIKÓW

7.5.3.1 Stabilizacja fazowa i rola defektów w nanocząstkach ZrO₂

Otrzymanie faz ZrO₂ charakteryzujących się wysoką symetrią (tetragonalna, sześcienna) w temperaturze pokojowej obserwuje się w próbkach zawierających nanocząstki o wysokich zawartości Yb. Uważa się, że stabilizacja w dwutlenku cyrkonu jest spowodowana wprowadzeniem luk tlenowych do sieci krystalicznej³¹². Zjawisko to jest również zależne od energii powierzchniowej. W przypadku omawianych próbek, których rozmiary krystalitów są małe - efekt stabilizacji jest dodatkowo wzmacniany. Wprowadzenie jonów iterbu do ZrO₂ jest przyczyną wzrostu stężenia luk tlenowych *V_O* w kryształach, podobnie jak ma to miejsce w przypadku itru³¹³. Jak zaobserwowano w pomiarach *XRD* i częściowo na obrazach *SEM*, próbki otrzymane w procesie hydrotermalnym wspomaganym mikrofalami zawierają kryształy o rozmiarach rzędu pojedynczych nanometrów. Wszystkie nanocząstki są jednorodne pod względem kształtu jak i wykazują wąskie dystrybucje rozmiarów.

Wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu obserwuje się również wzrost stopnia zaglomerowania badanych próbek (obrazy SEM, **rys. 57**), co wynika ze zwiększonych oddziaływań międzycząsteczkowych. Może to mieć również związek ze wzrostem koncentracji *V_O*, ponieważ luki obecne na powierzchni dążą do nasycenia molekułami obecnymi w mieszaninie reakcyjnej. Stopień zaglomerowania nanocząstek jest większy im silniejsze jest ich zdefektowanie. Otrzymane średnie rozmiary z obrazów SEM są zgodne ze średnimi rozmiarami krystalitów *MCS* oszacowanymi metodą Scherrera i wykazują tendencję malejącą wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu w próbkach. Może być to powiązane ze wzrostem luk tlenowych na powierzchni badanych materiałów. W badanych nanocząstkach ZrO₂ bardziej prawdopodobne jest wypełnienie luk tlenowych grupą hydroksylową lub cząsteczką wody niż tworzenie wiązań z sąsiednim jonem Zr⁴⁺. Zgodnie z badaniami *EDX*, wzrostowi zawartości jonów Yb towarzyszy spadek stężenia atomowego jonów cyrkonu. Zakładając, że wszystkie analizowane obiekty to nanocząstki ZrO₂, na tej podstawie możemy wywnioskować, że następuje substytucja jonów cyrkonu w kryształach. W próbkach o najwyższej zawartości

³¹² S. Fabris et al., *A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies...op. cit.*

³¹³ E. Yildiz, S. Yilmaz, O. Turkoglu, *The Production and Characterization of Ytterbium-Stabilized Zirconia Films for SOFC Applications*, International Journal of Applied Ceramic Technology, (2016), 13, 1, 100–107.

jonów iterbu możliwa jest występowanie związków iterbu takich jak: YbOOH , $\text{Yb}_4\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)$, $\text{Yb}(\text{OH})_3$. Jednakże, na zdjęciach mikroskopowych nie zaobserwowano ziaren pośrednio wskazujących na ich obecność. W przypadku próbek kalcynowanych w 1200°C po procesie hydrotermalnym obserwuje się stopniowy wzrost średniego rozmiaru krystalitów *MCS*. Reasumując, zwiększona obecność luk tlenowych V_o może mieć istotny wpływ na wzrost kryształów.

W badaniach optycznych, wskaźnikiem obecności V_o jest zmiana ilości komponentów w przejściu $^3P_J \leftarrow ^3H_4$ (**rys. 61 i 62**). W przedziale stałej zawartości fazowej (zawartość jonów iterbu w przedziale 12-20% mol. – **rys. 55**) wzrastająca liczba składowych luminescencji $4f-4f$ wskazuje, że liczba położeń jonów Pr^{3+} w różnych symetriach stopniowo rośnie wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu. Może być to również powiązane z możliwością istnienia dodatkowych faz takich jak jednoskośny YbOOH lub heksagonalny $\text{Yb}(\text{OH})_3$. Jednak, jak już wcześniej wspomniano, nie zaobserwowano wydłużonych, „igiełkowatych” form na obrazach *SEM*, które mogłyby choć częściowo potwierdzać ich obecność. W związku z tym, najprawdopodobniej, luki tlenowe V_o są przyczyną modyfikacji lokalnej struktury kryształów ZrO_2 . Wysoka ich koncentracja w nanocząstkach o najwyższej zawartości jonów iterbu przybliżają strukturę omawianych materiałów do szkła. Potwierdza to zarówno zwiększona liczba składowych linii emisyjnych luminescencji jonów Pr^{3+} jak i spadek ich intensywności wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu, szczególnie widoczny na widmach katodoluminescencji (**rys. 63 A i B**). Na widmach wzbudzenia próbek niewygrzewanych otrzymanych dla $\lambda_{\text{em}}=615\text{nm}$ (**rys. 61**) wraz z zanikiem sygnałów pochodzących od przejść $4f-4f$ przy wzroście zawartości jonów iterbu (od około 8 do 20 % mol.) pojawia się szerokie pasmo zlokalizowane w zakresie (350-450) nm. Jest ono najprawdopodobniej związane z obecnością wodorotlenków metali. Potwierdzeniem tego jest fakt, że nie pojawia się ono w próbkach poddanych dodatkowo kalcynacji w 1200°C (**rys. 62**). W obu przypadkach natomiast widoczne jest stopniowe przesuwanie się pasma $f-d$, które najprawdopodobniej spowodowane jest zmianami strukturalnymi oraz modyfikacją otoczenia chemicznego jonów Pr^{3+} , co jest zgodne z wynikami *XRD* i widocznymi tam przemianami fazowymi. Przykładowo, dla próbek ogrzewanych występujących w fazie jednoskośnej ZrO_2 , maksimum pasma $f-d$ położone jest w okolicach 280 nm, po czym przesuwa się na około 300 nm (próbki z zawartością Yb 4%mol.) w momencie przejścia do fazy tetragonalnej/sześciennej. Widoczne gaszenie luminescencji pochodzącej od jonów prazeodymu może wynikać z powstawania

defektów mających związek ze zjawiskiem kompensacji ładunków. W przypadku, gdy jony trójładunkowe zastępują jony czterowartościowe, tworzone zostają luki tlenowe, które mają na celu skompensowanie nadmiaru ładunku dodatniego³¹⁴. W silnie domieszkowanych próbkach mogą pojawiać się klasterki defektów, będących wynikiem połączenia domieszkowanych kationów i luk kompensujących ładunek. Zgodnie z literaturą, obecność dodatkowego jonu w matrycy (przykładowo Y^{3+} obok Pr^{3+}) zazwyczaj powoduje wzmocnienie luminescencji wraz ze wzrostem koncentracji domieszki³¹⁵. Jest to powiązane z faktem, że współdomieszkowany jon zachowuje się jako uczulacz dla jonów Pr^{3+} . W przypadku nanocząstek nie poddanych wygrzewaniu mamy do czynienia z sytuacją odwrotną – luminescencja związana z przejściami wewnątrzpowłokowymi (*ang. intrashell transitions*) słabnie wraz ze wzrostem stężenia dodatkowego jonu Yb^{3+} (**rys. 60 A**).

Pochodzenie szerokiego pasma, z maksimum przypadającym na około 520 nm występującego na widmach emisji luminescencji i katodoluminescencji próbek poddanych kalcynacji (**rys. 60 B i 63**) jest najprawdopodobniej związane z obecnością fazy jednoskośnej ZrO_2 , która zgodnie z wynikami *XRD* występuje przy niskiej zawartości jonów iterbu w próbkach. W przypadku próbek wygrzewanych luminescencja ta jest także widoczna w nanocząstkach zawierających więcej niż 4% mol iterbu, jednakże intensywność jej jest znacznie mniejsza. Widmo o podobnych cechach zostało zaobserwowane już wcześniej w badaniach dotyczących krystalizacji metodą hydrotermalną mikrofalową czystego dwutlenku cyrkonu przy użyciu tych samych odczynników³¹⁶. Obecność tego pasma w widmach próbek zawierających wyższe zawartości jonów iterbu (począwszy od 8 % mol. Yb) może być związana z luminescencją siedmiokrotnie skoordynowanego ZrO_2 występującego w jednoskośnym ZrO_2 ³¹⁷. W częściowo lub w pełni stabilizowanym ZrO_2 kryształy w tej koordynacji nie występują, dlatego też formacje strukturalne odpowiedzialne za luminescencję

³¹⁴ D. Prakashbabu, H.B. Ramalingam, R. Hari Krishna et al., *Charge compensation assisted enhancement of photoluminescence in combustion derived Li+ co-doped cubic $ZrO_2:Eu^{3+}$ nanophosphors*, Physical Chemistry Chemical Physics (2016), 18, 29447.

³¹⁵ J.D. Fidelus, S. Yatsunenکو, M. Godlewski et al., *Relation between structural properties of Pr^{3+} -doped yttria-stabilized zirconia nanopowders and their luminescence efficiency*, Scripta Materialia (2009), 61, 415–418.

³¹⁶ J. Kaszewski, S. Yatsunenکو, I. Pelech et al., *High pressure synthesis versus calcination – different approaches to crystallization of zirconium dioxide*, Polish Journal of Chemical Technology (2014), 16, 2, 99–105.

³¹⁷ J.M. Carvalho, L.C.V. Rodrigues, J. Hölsa et al., *Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2* , Optical Materials Express (2012), 2, 3, 331–340.

z maksimum przypadającym na 520 nm występują między ziarnami bądź też na powierzchni ZrO_2 . Struktury te mają charakter lokalny i są konsekwencją istnienia niewysyconych wiązań Zr^{4+} .

7.5.3.2 Luminescencja jonów Pr^{3+}

Jak zostało to już wspomniane, wysoka zawartość jonów iterbu w nanocząstkach prowadzi do spadku intensywności pasma $f-d$ i stopniowego poszerzania się wąskich linii emisyjnych zlokalizowanych powyżej 450nm. Są one związane z przejściami $f-f$ jonów Pr^{3+} i widoczne są na widmach PLE dla $\lambda_{em}=615$ nm (**rys. 61, 62**) otrzymanych dla obu typów próbek – zarówno niewygrzewanych jak i dodatkowo poddanych obróbce cieplnej. Te dwa współistniejące ze sobą zjawiska prawdopodobnie są wynikiem obecności defektów, a zwłaszcza V_o , których liczba wzrasta wraz ze stężeniem jonów iterbu. Na skutek nagromadzenia się luk w nanocząstkach o wysokiej zawartości jonów iterbu (20% mol.) badany materiał zaczyna wykazywać strukturę przypominającą szkło. Towarzyszy temu spadek efektywności transferu energii do jonów Pr^{3+} . Złożony charakter widm emisji luminescencji PL wskazuje na pojawienie się jonów prazeodymu w różnych, nieznacznie różniących się od siebie pozycjach w sieci krystalicznej. Może być to pośrednim dowodem na pojawienie się większej ilości luk tlenowych przy wyższych koncentracjach współdomieszki jaką jest Yb.

Warto zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu w próbkach następuje zwiększanie się intensywności niebiesko-zielonej luminescencji (przede wszystkim przejście ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^3H_4$). Luminescencja z poziomów 3P_J ($J = 0,1,2$) w powiązaniu z kontekstem lokalizacji pasma $4f^5d$ w stosunku do krawędzi pasma przewodnictwa była przedmiotem wcześniejszych badań³¹⁸. W opisywanych materiałach poziom $4f^45d^1$ przesunął się stopniowo poniżej pasma przewodnictwa wraz ze wzrostem stężenia jonów iterbu w nanocząstkach ZrO_2 . W próbkach o zawartości 0.5-2% mol. Yb widoczna jest luminescencja właściwie pochodząca jedynie od jednoskośnego dwutlenku cyrkonu ($m-ZrO_2$). Wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu, począwszy od 4 % mol. Yb (**rys. 60B**, próbki po dodatkowym wygrzewaniu) zaczynają pojawiać się ostre linie zlokalizowane przy 488 i 505 nm. Stosunki ich intensywności zmieniają się wraz z zawartością jonów iterbu. Już w nanocząstkach o stężeniu Yb wynoszącym 4 i 8% mol i zawierających pewną ilość fazy tetragonalnej ($t-ZrO_2$, **rys. 60 B**) intensywność linii ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^3H_4$

³¹⁸ A.M. Srivastava, *Aspects of Pr^{3+} luminescence in solids*, Journal of Luminescence (2016), 169, 445–449.

stopniowo rośnie, co współlistnieje ze spadkiem emisji $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ w czerwonym zakresie widma. W materiale o najwyższej zawartości jonów Yb wynoszącej 20% mol. Yb zielono-niebieska luminescencja pochodząca z poziomów 3P_J ($J = 0, 1, 2$) wykazuje dominujący udział w widmie. Jest to ciekawa zależność, wskazująca na zwięzanie się przerwy energetycznej $ZrO_2:Pr$ wraz ze wzrostem zawartości jonów Yb^{3+} , co powoduje przesuwanie się stanu $4f^l 5d^l$ poniżej krawędzi pasma przewodnictwa.

Źródłem dodatkowej dyskusji jest obecność szerokiego pasma z maksimum przypadającym na około 415 nm (widma emisji próbek niewygrzewanych, **rys. 60A**). Wiadomo, że środowisko chemiczne, pojawienie się defektów takich jak luki tlenowe w najbliższym otoczeniu jonów ziem rzadkich może mieć istotny wpływ na ich stopień utlenienia³²⁰. Stopniowy wzrost intensywności pasma w fioletowym zakresie widma wraz ze wzrostem zawartości jonów iterbu może być powiązane ze zmianą stopnia utlenienia jonów prazeodymu z 4+ na 3+. Niejednorodny charakter tego pasma wskazuje na współlistnienie wielu jego komponentów. W literaturze obecność pasma pochodzącego od jonów Pr^{4+} często jest łączona ze spadkiem intensywności luminescencji linii związanych z przejściami typowymi dla jonów Pr^{3+} ³²¹, co ma miejsce również w omawianym przypadku. Z drugiej strony, pasmo to może wiązać się z ewentualną obecnością dodatkowej fazy iterbu, jak chociażby: $Yb_4O(NO_3)(OH)_9$, $YbOOH$, $Yb(OH)_3$, która znika po dodatkowym wygrzewaniu próbek.

Warto zauważyć, że intensywność luminescencji wszystkich widm spada wraz ze wzrostem zawartości iterbu, co może mieć związek z zwięzaniem się przerwy energetycznej i wynikać z faktu, że emisja pochodzi z poziomu bliższego krawędzi pasma przewodnictwa. Więcej światła na tę kwestię rzuciłyby pomiary spektroskopii wysokociśnieniowej, nie wchodziły one jednak w zakres tej pracy.

W badanych próbkach skupiliśmy się na badaniu emisji jonów Pr^{3+} . Znacznie mniej uwagi poświęcono zjawisku konwersji w górę. W przypadku badanych materiałów, mechanizm ten nie jest wydajny. Dalsze badania są nadal kontynuowane.

³¹⁹ A. Benítez-Rico, M.F. García-Sánchez, M. Picquart, B.M. Monroy-Peláez, G. Santana-Rodríguez, *Understanding the high ionic conductivity in nanostructured ytterbium stabilized zirconia thin films*, Journal of Nanomaterials 2015 (3), 1–7.

³²⁰ J.M. Carvalho, M. Lastusaari, L.C.V. Rodrigues et al., *Valence control of Pr in ZrO_2 nanocrystals by aliovalent Gd^{3+} co-doping*, Journal of luminescence (2016), 170, 627–632.

³²¹ *Ibidem*.

7.6 PODSUMOWANIE

Rozdział ten został poświęcony syntezie nanocząstek $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$ stabilizowanych jonami iterbu. Częściową lub pełną stabilizację osiągnięto poprzez dodawanie od 0.5 do 20% mol. Yb. Wysoka koncentracja jonów iterbu w badanych próbkach prowadziła do dużej zawartości luk tlenowych i struktury przypominającej szkło. Wraz ze zwiększaniem się ilości jonów iterbu w nanocząstkach zaobserwowano również wzrost intensywności zielono-niebieskiej luminescencji związanej z przejściami $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ trójwartościowych jonów prazeodymu. Jednocześnie zauważono wyraźny spadek intensywności świecenia związanego z przejściami $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ odpowiadających za kanał emisji związany z czerwonym zakresem widma. Obserwacja stosunkowo intensywnej linii 488 nm, pochodzącej od przejścia $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (próbki dodatkowo wygrzewane, zawierające ponad 4% mol. Yb) zapewnia między innymi możliwość wzbudzenia badanych nanocząstek przez laser argonowy, który jest powszechnie dostępny w laboratoriach optycznych. Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych można wnioskować, że poprzez odpowiedni dobór warunków eksperymentalnych takich jak wyjściowe stężenia poszczególnych prekursorów domieszek: Pr^{3+} i Yb^{3+} można otrzymać różne kolory emisji jonów ziem rzadkich w bioznacznikach. Jony prazeodymu, w zależności od sieci krystalicznej ZrO_2 wykazywały intensywne linie emisyjne w różnych położeniach spektralnych. Niestety, nie zaobserwowano wydajnej konwersji w górę w otrzymanych próbkach. Dotychczasowe badania wskazują, że nanocząstki $\text{ZrO}_2\text{:Pr}$, Yb są obiecującym materiałem do zastosowań biomedycznych, jednak wymagają dalszej optymalizacji.

8. ZAKOŃCZENIE

Powyższa praca stanowi przegląd materiałów wytwarzanych metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami, które powstały w celu potencjalnego wykorzystania ich do aplikacji biomedycznych. Skupiono się na dwóch podstawowych matrycach – biodegradowalnego do postaci jonowej w organizmach żywych ZnO i bardziej stabilnego ZrO₂. Badania od początku zakładały interdyscyplinarne podejście obejmując swym zakresem zarówno technologię otrzymywanych nanostruktur, fizykochemiczną charakterystykę oraz ich ewaluacją biologiczną mającą na celu sprawdzenie ich potencjału aplikacyjnego. W tym miejscu należy podkreślić konieczność wykazania braku toksyczności i efektywności działania *in vivo* nieorganicznych nanokryształów wytwarzanych na potrzeby tej pracy. Badania dotyczące przydatności aplikacyjnej danych nanostruktur były i nadal są prowadzone przez współpracującą grupę badawczą w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Mają one na celu między innymi ocenę procesu dystrybucji nanomateriałów do poszczególnych miejsc w organizmie i ich eliminację z systemu biologicznego. Istnieją szerokie perspektywy kontynuacji rozpoczętych już badań. W niedalekiej przyszłości planuje się między innymi wykorzystanie syntetyzowanych materiałów charakteryzującymi się różnymi formami morfologicznymi do oceny wpływu ich obecności na proces organogenezy zarodka kurzego. Biorąc to wszystko pod uwagę należy nadmienić, że należyta charakteryzacja i sprawdzenie przydatności aplikacyjnej otrzymanych nanostruktur jest trudnym, dalekozasięgowym przedsięwzięciem, wymagającym współdziałania interdyscyplinarnej, wieloosobowej grupy badawczej, czasochłonnych badań oraz zaangażowania olbrzymich środków finansowych. Powyższa praca przedstawia jedynie część prac badawczych, które były kontynuacją i uzupełnieniem dużego projektu badawczego i koncentrowały się na wybranych aspektach dotyczących zarówno syntezy jak i charakteryzacji materiałów mogących mieć potencjalne zastosowanie biomedyczne. Należy jednak podkreślić, że droga od syntezy do aplikacji nanomateriałów jest długa, czasochłonna i nie zawsze prowadzi do celu. Część pomysłów badawczych doczekało się wstępnej eksperymentalnej weryfikacji – próby suplementacji żelaza za pomocą nanocząstek ZnO okazały się bardzo obiecujące, a nanocząstki bazujące na ZnO i ZrO₂ domieszkowane jonami lantanowców stanowią potwierdzone dobre narzędzie do

znacznikowania komórek. Ogólny cel, jakim było wytworzenie materiałów mających potencjalne własności aplikacyjne został więc osiągnięty.

W niniejszej pracy duży wysiłek badawczy włożono w optymalizację technologii otrzymywania nanocząstek ZnO jako materiału bazowego do większości planowanych zastosowań. Mimo że problem syntezy hydrotermalnej mikrofalowej ZnO jest tematem, którym poświęca się dużo miejsca w literaturze tematu, brak ujednoczonej metody syntezy, która wynika z wielości używanych reagentów, procedur otrzymywania roztworu wyjściowego, parametrów zadawanych podczas samego procesu w autoklawie czy też nawet rodzajów urządzeń, w których odbywa się proces hydrotermalny wspomagany mikrofalowo (kuchenka mikrofalowa, różne typy reaktorów hydrotermalnych) uniemożliwiają wysunięcie jednoznacznych wniosków na temat wpływu poszczególnych zmiennych eksperymentalnych na właściwości otrzymywanych nanocząstek. Dużych trudności nastęrcza porównanie wyników eksperymentalnych pochodzących od różnych grup badawczych. W związku z powyższym, przeprowadzenie badań, których celem było uzyskanie materiałów ZnO o pożądanym, submikronowych rozmiarach, różniących się morfologią oraz stopniem zdefektowania okazało się wyższą koniecznością. Kwestii tej poświęcono znaczną część pracy. Opracowano proces wzrostu nanocząstek metodą hydrotermalną mikrofalową pozwalającą na uzyskanie nanomateriałów o różnej morfologii i właściwościach optycznych. W większości przypadków, omawiana metoda syntezy pozwoliła na otrzymanie materiałów submikronowych, co było wstępnym założeniem pozwalającym na uniknięcie problemów pojawiających w przypadku kropek kwantowych omawianych we wstępie tej pracy. Przeprowadzone badania ujawniły wysoką „czułość” materiału jakim jest ZnO na poszczególne parametry syntezy i potwierdziło możliwość sterowania wielkością, kształtem oraz własnościami optycznymi poprzez odpowiednią modyfikację poszczególnych parametrów. Jest to niezwykle istotne, gdyż wielkość, kształt w powiązaniu z chemią powierzchni są istotnymi czynnikami, które mogą warunkować profil cytotoksyczności otrzymywanych nanoobjektów, wpływać na ich dystrybucję w organizmie i późniejszą eliminację. Przeprowadzone syntezy potwierdziły, że parametry takie jak wybór prekursora jonów cynku, rodzaju reagenta użytego do strącania oraz środowisko, w jakim przeprowadzona jest reakcja mają duży wpływ na kształtowanie się morfologii, rozmiaru ziaren oraz właściwości optycznych powstających nanomateriałów na etapie wzrostu hydrotermalnego. Określone cechy determinują zaś możliwość użycia danych nanokryształów do konkretnego zastosowania biomedycznego.

Przykładowo, uznaje się, że zdefektowane nanocząstki ZnO, charakteryzujące się dużym udziałem luk tlenowych, sprzyjających wytwarzaniu reaktywnych form tlenu nadają się do zastosowań antybakteryjnych czy też do terapii nowotworowych. Zauważono, że na luminescencję nanocząstek ma wpływ użycie do alkalizacji wodorotlenku potasu, co powoduje poszerzenie pasma defektowego w stronę większych energii (niższych długości falowych), co ma najprawdopodobniej związek z powstawaniem defektów związanych z atomami cynku. Użycie NH_4OH w większości przyczyniało się do zwiększania się intensywności pasma defektowego w uzyskiwanych widmach oraz prowadziło do powstawania niejednego wnętrza nanocząstek, o widoczne było zarówno w materiałach uzyskiwanych z chlorku i azotanu cynku. Zarówno zmiana rodzaju prekursora cynku, odczynnika strącającego czy środowiska reakcji w procesie syntezy hydrotermalnej mikrofalowej determinują właściwości otrzymywanych materiałów. Przeprowadzając syntezy hydrotermalne, w których wykorzystano odmienne prekursory cynku uzyskano nanocząstki ZnO, których widma charakteryzują się różnym udziałem pasma defektowego i luminescencji krawędziowej. Pozwoliło to na wysunięcie wstępnego wniosku o jakości badanych materiałów, stopnia uporządkowania czy udziale centrów rekombinacji niepromienistej. Najniższy stosunek integralnych I_{NBE}/I_{DLE} uzyskano dla próbek otrzymywanych z azotanów cynku, co sugerowało duże zdefektowanie próbek. Na potrzeby pracy, dokładniejszej analizie poddano nanocząstki charakteryzujące się najwyższą wartością stosunku I_{NBE}/I_{DLE} . Stwierdzono, że narzędzie służące ocenie jakości nanomateriałów jakim są pomiary luminescencji oraz wynikająca z nich relacja integralnych I_{NBE}/I_{DLE} często jest niewystarczające do pełnej analizy próbek. Powyższe badania dowiodły, że odgrywające dużą rolę w luminescencji ZnO defekty są mierzalne w określonych warunkach. Inne mechanizmy wzbudzenia, a zwłaszcza różna gęstość wzbudzenia w wykorzystanych metodach pomiarowych są przyczyną odmiennego charakteru obserwowanego widma, co uwidaczniało się różnym udziałem pasm *NBE* i *DLE* w widmach mierzonych różnymi metodami badawczymi (*PL*, *CL*, *RL*). Uzyskanie widm radioluminescencji w przypadku nanocząstek ZnO otrzymywanych z chlorku i azotanu cynku otwiera drogę do poszerzenia fotodynamicznej terapii nowotworów z zastosowaniem związków porfiryny.

Do większości zastosowań niezbędne okazuje się domieszkowanie badanych matryc. Przykładem są tu nanocząstki przeznaczone do znacznikowania ($\text{ZnO}:\text{Eu}$, $\text{ZrO}_2:\text{Pr}$, Yb) oraz suplementacji ($\text{ZnO}:\text{Fe}$). W tych przypadkach również należy podkreślić ważność odpowiedniego doboru parametrów procesu hydrotermalnego. W przypadku nanocząstek

ZnO z zawartością europu, ciśnienie, w jakim odbywa się reakcja hydrotermalna wspomagana mikrofalami było istotnym czynnikiem pozwalającym na kontrolę procesu domieszkowania i warunkującym ułożenie jonów europu w określonych położeniach w sieci krystalicznej ZnO (symetria C_{3v}). Wpływało także na kształt i rozmiar otrzymywanych nanocząstek. Ciśnienie 8 MPa uznano za optymalne dla badanych nanomateriałów. Nanocząstki otrzymywane w tych warunkach charakteryzowały się najmniejszym udziałem faz obcych, największą jednorodnością kształtu oraz najmniejszym udziałem aglomeratów. Widma luminescencji tych próbek cechowały się także obecnością ostrych linii emisyjnych związanych z przejściami jonów europu, co niewątpliwie pociąga za sobą wzrost walorów aplikacyjnych tych próbek w biologicznym znacznikowaniu. Wartość ciśnienia, w której przeprowadzana jest reakcja hydrotermalna mikrofalowa uznano za jedną z nadrzędnych zmiennych eksperymentalnych pozwalających na kontrolę domieszkowania. Był to również parametr w istotny sposób wpływający na morfologię i rozmiar nanocząstek uzyskiwanych z azotanów cynku alkalizowanych wodą amoniakalną. Reasumując, można stwierdzić, że przeprowadzone procesy hydrotermalne dowiodły, że istnieje wiele czynników zewnętrznych mogących mieć wpływ na solwo/hydrotermalny wzrost kryształów ZnO. Są to zarówno czynniki chemiczne (wybór prekursorów cynku i odczynników strącających, medium, w jakim reakcja się odbywa), jak i termodynamiczne, związane z warunkami doświadczalnymi takimi jak ciśnienie, w jakiej przeprowadzana jest reakcja czy powiązana z nim temperatura. Osobne możliwości pociąga za sobą dodatkowy, przeprowadzony po syntezie hydrotermalnej proces wygrzewania. Prowadzi on do rekryształizacji materiału i formowania się kryształów o większych rozmiarach. Jest przyczyną zmian w strukturze krystalicznej badanych materiałów, modyfikuje skład stechiometryczny próbek i prowadzi do odmiennych właściwości optycznych, co uwidoczniło się zarówno w przypadku nanocząstek ZnO jak i ZrO₂. Obróbka cieplna w redukującej atmosferze azotu nanocząstek otrzymywanych z chlorku cynku wyzwała proces kreacji nowych defektów strukturalnych w postaci luk tlenowych powodując jednocześnie zanik żółtej luminescencji związanej z tlenem międzywęzłowym O_i. Niemal całkowity brak luminescencji związanej z lukami tlenowymi w nanocząstkach niewygrzewanych wytłumaczono pasywacją tych defektów jonami chloru. Ich obecność potwierdzono za pomocą między innymi pomiarów *EDX* czy *FTIR*.

Istotnym celem pracy był dobór matryc do poszczególnych zastosowań. W badaniach operowano dwoma rodzajami materiałów: ZnO i ZrO₂, które cechowały się największą biogodnością wśród szerokoprzerwowych materiałów tlenkowych. Ważną, udowodnioną biologicznymi eksperymentami cechą nanocząstek ZnO była ich biodegradowalność w środowisku biologicznym, co jest cechą dającą wysoki potencjał aplikacyjny dla części zastosowań takich jak dostarczanie substancji biologicznie czynnych przez barierę jelitową, suplementacji mikroelementami. W ten nurt badań wpisywały się nanocząstki ZnO, do których wprowadzano jony żelaza.

Dla innych zastosowań, takich jak wspomagana fluorescencyjnymi nanocząstkami biopsja, chirurgia i różnego rodzaju długoterminowe obserwacje przy udziale znaczników fluorescencyjnych konieczne jest użycie bardziej biostabilnych, nie degradowalnych, odpornych chemicznie materiałów. Wśród badanych tlenków matrycą spełniającą te kryteria jest ZrO₂, który dodatkowo cechuje się długoterminową biokompatybilnością oraz niską (w porównaniu do innych tlenków) energią fononów, co potencjalnie powinno sprzyjać możliwości obserwacji zjawiska konwersji w górę. Niestety, próby jej uzyskania w oparciu o materiały ZrO₂:Pr, Yb nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Temat ten nadal pozostaje otwarty. Jednoczesne wprowadzanie jonów Pr i Yb o stężeniach nominalnych wynoszących odpowiednio 0,5% mol. oraz 0,5% mol. Yb doprowadziło do uzyskania częściowej bądź pełnej stabilizacji ZrO₂, której towarzyszy wprowadzanie luk tlenowych do sieci krystalicznej matrycy. W przypadku próbek wygrzewanych w T=1200°C

Przeprowadzone badania dowodzą, że materiały w skali nanometrowej wymagają kompleksowej analizy i zaangażowania wielu technik badawczych, których zastosowanie pozwoli na dogłębne poznanie ich właściwości. Dobrym przykładem może być obecność obcych faz, które za pomocą klasycznej metody *XRD* często nie są wykrywalne, a w istotny sposób mogą modyfikować właściwości optyczne czy magnetyczne opracowywanych materiałów. W tym kontekście często przydatna okazuje się spektroskopia Mössbauera czy też inne techniki spektroskopowe pozwalające na określenie wzajemnych powiązań pomiędzy poszczególnymi atomami w cząsteczkach (spektroskopia Ramana czy też spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera). Opracowanie skutecznych znaczników do obrazowania *in vitro* jak i *in vivo*, nanosystemów dostarczania śladowych pierwiastków czy substancji terapeutycznych czy ogólnie projekcja materiałów do zastosowań biomedycznych jest zadaniem trudnym i czasochłonnym, i z pewnością wymagającym interdyscyplinarnego podejścia.

DOROBEK NAUKOWY:

Prace pierwszoautorowe:

1. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, *Probing structure of ytterbium stabilized Pr-doped zirconia obtained by microwave hydrothermal method*, *Ceramics International* 47 (2021), 26748–26757.
2. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, I. Kuryliszyn-Kudelska, M. Godlewski, *The effect of iron content on properties of ZnO nanoparticles prepared by microwave hydrothermal method*, *Optical Materials* 109 (2020), 110089.
3. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, *The Effect of Synthesis Pressure on Properties of Eu-Doped ZnO Nanopowders Prepared by Microwave Hydrothermal Method*, *Acta Physica Polonica A130*, (2016), 1205.

Prace związane z tematyką pracy doktorskiej, powstałe we współpracy naukowej:

1. P. Kielbik; A. Jończy; J.Kaszewski; M. Gralak; **J. Rosowska**; R. Sapieryński; B. Witkowski; Ł. Wachnicki.; K. Lawniczak-Jablonska; P. Kuzmiuk; P. Lipiński; M. Godlewski; M.M.Godlewski, *Biodegradable Zinc Oxide Nanoparticles Doped with Iron as Carriers of Exogenous Iron in the Living Organism*. *Pharmaceuticals* (2021), 14, 859.
2. M. M. Godlewski, J Kaszewski, P Kielbik, J Olszewski, W Lipinski, A. Slonska-Zielonka, **J. Rosowska**, B. S Witkowski, M. A Gralak, Z. Gajewski, M. Godlewski, *New generation of oxide-based nanoparticles for the applications in early cancer detection and diagnostics*. *Nanotechnology Reviews* 9 (1), (2020), 274-302.
3. P. Kielbik, J. Kaszewski, B. Dominiak, M. Damentko, I. Serafińska, **J. Rosowska**, M. A. Gralak, M. Krajewski, B. S Witkowski, Z. Gajewski, M. Godlewski, M. M. Godlewski, *Preliminary Studies on Biodegradable Zinc Oxide Nanoparticles Doped with Fe as a Potential Form of Iron Delivery to the Living Organism*, *Nanoscale Research Letters*, 14, (2019), 373.
4. J. Kaszewski, J. Olszewski, **J. Rosowska**, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, K. Wenelska, E. Mijowska, Z. Gajewski, M. Godlewski, M. M. Godlewski, *HfO₂:Eu nanoparticles excited by X-rays and UV-visible radiation used in biological imaging*, *Journal of Rare Earths*, 37 (2019) 1176-1182.

5. J. Kaszewski, **J. Rosowska**, B. S. Witkowski, Ł. Wachnicki, K. Wenelska, E. Mijowska, L.-I. Bulyk, D. Włodarczyk, A. Suchocki, B. Kozankiewicz, M. Godlewski, *Shape control over microwave hydrothermally grown Y_2O_3 : Eu by europium concentration adjustment*, Journal of Rare Earths 37 (2019) 1206-1212.
6. P. Kielbik, B. Dominiak, J. Kaszewski, **J. Rosowska**, B. S. Witkowski, M. A. Gralak, Z. Gajewski, M. Godlewski, M. M. Godlewski, *Biophotonics, Biodegradable, fluorescent oxide nanocrystals for application in biology and medicine*, Photonic Solutions for Better Health Care VI, 10685, (2018), 106852O.
7. P. Kielbik, J. Kaszewski, **J. Rosowska**, E. Wolska, B. S. Witkowski, M. A. Gralak, Z. Gajewski, M. Godlewski, M. M. Godlewski, *Biodegradation of the ZnO: Eu nanoparticles in the tissues of adult mouse after alimentary application*, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, (2017),13, 843-852.
8. P. Kielbik, B. Dominiak, J. Kaszewski, **J. Rosowska**, B. S. Witkowski, M. A. Gralak, Z. Gajewski, M. Godlewski, M. M. Godlewski, *Biodegradable, fluorescent oxide nanocrystals for application in biology and medicine*, SPIE Photonics Europe, Proceedings Volume 10685, Biophotonics: Photonic Solutions for Better Health Care VI.

Prezentacje konferencyjne

1. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. S. Witkowski, P. Kielbik, J. Olszewski, M. M. Godlewski, M. Godlewski, *Ekologiczne metody syntezy biodegradowalnych nanocząstek do zastosowań w diagnostyce i terapii chorób cywilizacyjnych*, Nauka przed wyzwaniem cywilizacyjnymi, 20 czerwca 2018 Międzynarodowe Centrum Kongresowe w Katowicach, konferencja naukowa w ramach 11. Międzynarodowych Targów Wynalazków i Innowacji INTARG 2018 – wykład zaproszony.
2. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, *The Effect of Synthesis Pressure on Properties of Eu-Doped ZnO Nanopowders Prepared by Microwave Hydrothermal Method*, Proceedings of the 45th International School and Conference on the Physics of Semiconductors Jaszowiec 2016, Szczyrk, Poland, June 18-24, 2016.

3. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, *Effect of ytterbium content on properties of ZrO₂:Pr, Yb nanoparticles prepared by microwave hydrothermal method*, 5th International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications, 16-18 May, 2018, Wrocław.
4. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, *The effect of synthesis conditions on properties of ZnO nanoparticles prepared by microwave hydrothermal method*, 48th International School & Conference on the Physics of Semiconductors Jaszowiec 2019, Szczyrk, Poland, 8-14 June 2019.
5. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, *Comparison of optical and structural properties of ZrO₂:Pr,Yb and ZrO₂:Pr,Y nanoparticles prepared by microwave hydrothermal method*, Krajowa Konferencja Nanotechnologii Nano 2019, 1-3 lipca 2019, Wrocław.
6. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, I. Kuryliszyn-Kudelska, M. Godlewski, *The effect of iron content on properties of zno nanoparticles prepared by microwave hydrothermal method*. The Excited States of Transition Elements, ESTE-2019, Kudowa Zdrój, Poland in 08-13 September 2019.
7. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, *The Effect of Ytterbium Content on Properties of ZrO₂:Pr, Yb Nanoparticles Prepared by Microwave Hydrothermal Method*, X Symposium of PhD Students (Unipress, IF PAN, CFT) 4-6.06.2018.
8. **J. Rosowska**, J. Kaszewski, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, I. Kuryliszyn-Kudelska, M. Godlewski, *The effect of iron content on properties of ZnO nanoparticles prepared by microwave hydrothermal method prepared by microwave hydrothermal method*, XII Symposium of PhD Students (IF PAN, CFT, MagTop, UNIPRESS) (on-line), 3-4 XII 2020.

Nagrody i wyróżnienia

1. **Special Award** for Best Smart Invention – Smart Care Tech of Sudan for New generation of degradable nanoparticle carriers for brain transfer of drugs for adjuvant therapy in neurodegenerative diseases.
Autorzy: M. Godlewski, J. Kaszewski, **J. Rosowska**, P. Kiełbik, W. Lipiński, M. M. Godlewski, Innovation and Technology Exposition (IPITEx 2019), 2-6 February 2019 Bangkok.

2. **Gold Medal** awarded by National Research Council of Thailand for New generation of degradable nanoparticle carriers for barin transfer of drugs for adjuvant therapy in neurodegenerative diseases. Autorzy: M. Godlewski, J. Kaszewski, **J. Rosowska**, P. Kielbik, W. Lipiński, M. M. Godlewski. Innovation and Technology Exposition (IPITEx 2019), 2-6 February 2019 Bangkok.
3. **Philippine Gold Award** for Invention awarded by Manila Young Inventors Association for New generation of degradable nanoparticle carriers for barin transfer of drugs for adjuvant therapy in neurodegenerative diseases. Autorzy: M. Godlewski, J. Kaszewski, **J. Rosowska**, P. Kielbik, W. Lipiński, M. M. Godlewski. Innovation and Technology Exposition (IPITEx 2019), 2-6 February 2019 Bangkok.
4. **Gold medal** for the invention: Multimodal nanoparticles for neurodegenerative therapy. Autorzy: J. Kaszewski, J. Rosowska, M. Godlewski, W. Lipiński, J. Olszewski, P. Kielbik, M. M. Godlewski. EURO INVENT 11 Edition, European Exhibition on Creativity and Innovation 2019, Iasi, Romania, 18 May 2019.
5. **Gold medal** for the invention: Multimodal nanoparticles for medical applications. Autorzy z IFPAN: J.Kaszewski, J. Rosowska, M. Godlewski. The 4th International Invention Innovation Cempetition in Canada, iCAN 2019, Toronto International Society of Innovation & Advanced Skills (TISIAS), 24 August 2019.
6. **Special Honour** of Invention for an outstanding presentation of the invention entitled: Nowa generacja markerów nowotworowych i sposób transportu leków. Autorzy: J. Kaszewski, J. Rosowska, B. S. Witkowski, M. Godlewski, J. Olszewski, P. Kielbik, M. M. Godlewski, XIII International Show INTARG 2020 – Social Innovations (on line).
7. **Gold medal** for the invention New generation of cancer markers and drug transport. Autorzy: J. Kaszewski, **J. Rosowska**, B. S. Witkowski, M. Godlewski (IFPAN), J. Olszewski, P. Kielbik, M. M. Godlewski (SGGW).Toronto International Society of Innovation & Advanced Skills (TISIAS).
8. **Gold medal** for the invention: Oxides-based biocompatible nanomarkers for early detection and treatment of tumors. Autorzy: J. Kaszewski, **J. Rosowska**, B. S. Witkowski, M. Godlewski (IFPAN), P. Kielbik, J. Olszewski, M. M. Godlewski (SGGW), EUROINVENT 2021, 13 Edition, European Exhibition on Creativity and Innovation 2020, Iasi, Romania, 20-21 May 2021 (on line).
9. **Medal Brązowy** dla Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk za wynalazek: Innowacyjna metoda suplementacji mikroelementów w organizmach. Autorzy: J.

- Kaszewski, J. Rosowska, B. S. Witkowski, M. Godlewski (IFPAN), P. Kiełbik, A. Słońska-Zielonka, M. M. Godlewski (SGGW). XIV International Invention and Innovation Show, INTARG 2021, 15-16 June 2021 Katowice (on line).
10. **Gold medal** for the invention: Novel iron supplementation strategy based on biodegradable iron-doped ZnO nanoparticles . Autorzy: P. Kiełbik, M. A. Gralak, M. M. Godlewski (SGGW), A. Jończy, P. Lipiński, J. Rosowska, J. Kaszewski, B. Witkowski, M. Godlewski (IFPAN) Japan Design, Idea & Invention Expo, 18-20 August 2021.
 11. **WIIPA Special Award** presented to: P. Kiełbik, M. A. Gralak, M. M. Godlewski (SGGW), A. Jończy, Paweł Lipiński Institute of Genetics and Animal Biotechnology, Polish Academy of Sciences, J. Rosowska, J. Kaszewski, B. S. Witkowski, M. Godlewski (IFPAN), for the invention: Novel iron supplementation strategy based on biodegradable iron-doped ZnO nanoparticles. Japan Design, Idea & Invention Expo, 18-20 August 2021.
 12. **Gold medal** for the invention: Novel iron supplementation strategy based on biodegradable iron-doped ZnO nanoparticles. Autorzy: P. Kiełbik, M. A. Gralak, M. M. Godlewski (SGGW), A. Jończy, P. Lipiński (IGBZ PAN), J. Rosowska, J. Kaszewski, B. Witkowski, M. Godlewski (IFPAN). The 6th Anniversary Edition of the International Invention Innovation Competition in Toronto, Canada, iCAN 2021.
 13. **TISIAS Special Award** presented to: P. Kiełbik, M. A. Gralak, M. M. Godlewski (SGGW), A. Jończy, P. Lipiński (IGBZ PAN), J. Rosowska, J. Kaszewski, B. Witkowski, M. Godlewski (IFPAN) for the invention: Novel iron supplementation strategy based on biodegradable iron-doped ZnO nanoparticles. The 6th Anniversary Edition of the International Invention Innovation Competition in Toronto, Canada, iCAN 2021.
 14. Bio-compatible oxides for medical applications, Autorzy: J. Kaszewski, J. Rosowska, B. S. Witkowski, M. Godlewski (IFPAN), P. Kiełbik, J. Olszewski, M. M. Godlewski (SGGW), INOVA-CROATIA INTERNATIONAL INVENTION SHOW, Zagreb Croatia, 13.10 -16/10 2021.
 15. **Medal Stowarzyszenia Francuskich Wynalazców i Producentów AIFF** za: Une nouvelle strategie de supplementation en fer base sue des nanoparticules de ZnO biodegradables dopies an fer. Autorzy: P. Kiełbik, M. A. Gralak. M. M. Godlewski

(SGGW), J. Rosowska, J. Kaszewski, B. Witkowski, M. Godlewski (IFPAN). 121 Międzynarodowe Targi Wynalazczości CONCOURS LÉPINE 2022, 28 kwietnia - 09 maja 2022 w Centrum Expo Versailles w Paryżu.

16. Nagroda I stopnia Polskiego Towarzystwa Nauk Weterynaryjnych w kategorii – za oryginalną pracę badawczą ogłoszoną w krajowym lub zagranicznym czasopiśmie z listy JCR, w języku polskim lub obcym przyznana za pracę: P. Kielbik, J. Kaszewski, J. Rosowska et al. Biodegradation of the ZnO:Eu nanoparticles in the tissues of adult mouse after alimentary application, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 13, Issue 3, (2017), 843–852.
17. Nagroda II stopnia Polskiego Towarzystwa Nauk Weterynaryjnych w kategorii za cykl oryginalnych prac badawczych ogłoszonych w krajowych lub zagranicznych czasopismach z listy JCR, w języku polskim lub obcym (niestanowiących pracy doktorskiej ani habilitacyjnej) (2019).

Errata do pracy doktorskiej Julity Rosowskiej pod tytułem: „ Nanocząstki ZnO i ZrO₂ do zastosowań w biologii i medycynie- wzrost i charakteryzacja”

Ważniejsze, dostrzeżone błędy po wydrukowaniu pracy

str.	wiersz	jest	powinno być
15	21 od góry	fotechemicznej	fotocchemicznej
18	6 od góry	granostosłupów	graniastosłupów
21	15 od dołu	nanocząstkowych wśród	nanocząstkowych, wśród
31	24 od góry	aproach	approach
35	20 Od góry	hydrotomalnej	hydrotermalnej
39	17 od góry	Przykładem	Przykładem
39	22 od góry	rezutatów	rezultatów
40	18 od góry	poświęconych	poświęconych
40	25 od góry	granistosłupy	graniastosłupy
47	19 od góry	Mocroscopy).wsparta	Microscopy) wsparta
54	14 od góry	spektrofluorometru	spektrofluorymetru
55	16 od góry	zawyczaj	zazwyczaj
56	4 od góry	energetycznych	energetycznych
59	3 od dołu	kórej	której
66	20 od góry	odpowadać	odpowiadać
66	21 od góry	luminescencję	luminescencję
68	6 od góry	Skupiały	Skupiały
71	4 od góry	właściowości	właściowości
71	5 od góry	właściowości	właściowości
76	2 od dołu	zauważno	zauważono
77	12 od góry, podpis tabeli	itensywności	intensywności
77	1 od dołu	zawierały zawierały	zawierały
80	3 od góry	stracającego	strącającego
80	6 od góry	lumienscencji	luminescencji
81	1 od góry	wykazały	wykazały
83	6 od góry	krystlizacji	krystalizacji
87	2 od góry	bądź	bądź
87	24 od góry	itensywności	intensywności
89	11 od dołu	heksagonalnych	heksagonalnych
90	1 od góry	itensywności	intensywności
90	2 od góry	azotanow	azotanów
93	4 od dołu	simmonokolleitu	simonkolleitu
96	12 od góry, podpis tabeli 18	itensywności	intensywności
97	17 od góry	dyspesja	dyspersja
101	Podpis rys. 14, 1 wiersz od góry	nanocząsteek	nanocząstek
101	2 od dołu	zmieniało się	zmieniało się
		przykrawędziowych	przykrawędziowych
103	1 od góry	simonkoleitu	simonkolleitu
103	2 od dołu	przypadkow	przypadków

105	5 od góry	wewnętrzna	wewnętrzna
105	5 od góry	zdefektownie	zdefektowanie
105	15 od góry	azotan..	azotan.
108	13 od góry	kryształu	kryształu
109	16 od góry	układu	układu
110	22 od dołu	uwagę, wykazujące	uwagę, że wykazujące
111	6 od góry	probek	próbek
116	tabela 22, 3 kolumna, 3 wiersz	<i>latice</i>	<i>lattice</i>
117	16 od góry	dodatkowewgo	dodatkowego
118	tabela 23, kolumna 3, wiersz 3	latice	lattice
119	17 od dołu	Właściwości	Właściwości
121	12 od dołu	rozciągających	rozciągających
121	16 od góry	cm ⁻²	cm ⁻¹
122	7 od góry	wodórem	wodorem
123	2 od dołu	rys. 21 B, czarna linia)	(rys. 21 B, czarna linia)
124	1 od góry	zidentyfikować	zidentyfikować
125	1 od dołu	simonkoleitu	simonkolleitu
126	8 od góry	simonkoleitu	simonkolleitu
126	11 od dołu	simonkoleitu	simonkolleitu
126	4 od dołu	dokładaniejszą	dokładniejszą
129	Podpis rys.23, 1 linia od góry	róbek	próbek
129	Podpis rys. 23, 5 linia od góry	różnieź	równieź
129	11 od dołu	l=300μm	l=300μA
131	1 linia od góry	zatosowanie innej innej	zastosowanie innej
131	4 od góry	luminescnecji	luminescencji
132	4 od dołu	przejwawem	przejawem
133	4 od dołu	zidentyfikowania	zidentyfikowania
136	10 od góry	trafa	trafia
138	12 od góry	najprawdopodobnie	najprawdopodobniej
139	1 od góry	defektow	defektów
140	8 od góry	zakesu	zakresu
140	15 od góry	wgłęb	w głąb
142	1 od dołu	magnetyczną	elektryczną
147	11 od dołu	elekronowej	elektronowej
150	12 od dołu	przykładowe	przykładowe
151	5 od dołu	300-420nm i 420-800nm	(300-420) nm i (420-800) nm
152	1 od dołu	traktuje	traktuje się
155	9 od dołu	ciśnienienia	ciśnienia
155	4 od dołu	składająca	składająca
156	2 od góry	rodział	rozdział
156	10 od góry	okresieñ	okresie
158	1 od góry	zawartoscią	zawartością
159	16 od góry	stężenia	stężenia
161	13 od góry	superparamagnetyzn	superparamagnetyzm
164	3 od góry	zidentyfikowanych	zidentyfikowanych
166	3 od góry	indukowaych	indukowanych
166	16 od góry	pożadany	pożądany
167	3 od dołu	pomoacą	pomocą

167	3 od dołu	iekroskopu	mikroskopu
170	19 od dołu	korzytne	korzystne
174	22 od góry	lumiescencji	luminescencji
174	23 od góry	niskotemperaturowyn	niskotemperaturowym
177	Podpis pod rys. 48, 4 linijka	częstotliwości	częstotliwości
179	5 od góry	rys. 66	rys. 49
181	2 od dołu	superparamagnetycznymi	superparamagnetycznymi
182	12 od dołu	nanoczątek	nanocząstek
182	5 od dołu	suplementcji	suplementacji
187	12 od góry	3,540 eV; 3,889; 3,296 eV	3,540 eV; 3,889 eV; 3,296 eV
188	16 od góry	rodziātu	rozdziału
192	9 od góry	kilkunascie	kilkanaście
199	12 od góry	badanaych	badanych
201	5 od dołu	mol	mol.
202	7 od dołu	and	i
212	7 od góry	ewaluacją	ewaluację
212	11 od dołu	przedsięwzięciem	przedsięwzięciem
212	15 od dołu	charakteryzującymi się	charakteryzujących się
213	11 od dołu	paramery	parametry
213	5 od góry	hydrotemalnej	hydrotermalnej
213	6 od góry	poświęca	poświęca
213	9 od góry	hydrotemalny	hydrotermalny
214	8 od góry	intesywności	intensywności
215	11 od dołu	rekrystylizacji	rekrytalizacji
215	11 od dołu	hydrotemalnej	hydrotermalnej
216	7 od góry	suplementacji	suplementacja
216	18-14 od dołu	Jednoczesne wprowadzanie jonów Pr i Yb o stężeniach nominalnych wynoszących odpowiednio 0,5% mol. oraz 0,5% mol. Yb doprowadziło do uzyskania częściowej bądź pełnej stabilizacji ZrO ₂ , której towarzyszy wprowadzanie luk tlenowych do sieci krystalicznej matrycy. W przypadku próbek wygrzewanych w T=1200°C	Jednoczesne wprowadzanie jonów Pr i Yb o stężeniach nominalnych wynoszących odpowiednio 0,5% mol. dla Pr oraz 0,5 - 20% mol. dla Yb doprowadziło do uzyskania częściowej bądź pełnej stabilizacji ZrO ₂ , której towarzyszy wprowadzanie luk tlenowych do sieci krystalicznej matrycy.
216	7 od dołu	Mössbauera	Mössbauera
216	11 od dołu	pozwola	pozwala
216	4 od dołu	in vitro jak i in vivo	<i>in vitro</i> jak i <i>in vivo</i>

Ewentualnie do rozprawy doktorskiej Pani.
 Julity Rosowskiej
 J. d. l.