

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Dovilė
BAZIULYTĖ-PAULAVIČIENĖ

Lantanoidais legiruotos
apkonvertuojančios neorganinės
medžiagos: naujos liuminescencinių
žymenų įžvalgos

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Gamtos mokslai,
Chemija N 003

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2014 – 2018 metais Vilniaus universitete.

Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba (Projektas Nr. MIP-030/2014, taip pat parama mokslinėms išvykoms) ir ES bendroji mokslinių tyrimų ir inovacijų programa „Horizontas 2020“, COST CM-1403.

Mokslinis vadovas – prof. dr. Simas Šakirzanovas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Albertas Malinauskas** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Nariai:

dr. Reda Kubiliūtė (Klaipėdos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

dr. Vladimir Sivakov (Leibnico Fotoninių technologijų institutas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

asist. dr. Živilė Stankevičiūtė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

dr. Jonas Venius (Nacionalinis vėžio institutas, gamtos mokslai, biofizika – N 011).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2019 m. spalio mėn. 11 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje. Adresas: Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva. Tel. +37052193108; el. paštas info@chgf.vu.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bei fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Dovilė
BAZIULYTĖ-PAULAVIČIENĖ

Lanthanide-doped upconversion inorganic materials: new insights as luminescent probes

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Natural sciences,
Chemistry N 003

VILNIUS 2019

This dissertation was carried out from 2014 to 2018 at Vilnius University. The research was supported by Research Council of Lithuania (Grant No. MIP-030/2014, also scholarship to attend conference/internship) and EU Framework Programme “Horizon 2020”, COST action CM1403.

Academic supervisor – Prof. Dr. Simas Šakirzanovas (Vilnius University, Natural sciences, Chemistry, N 003).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Habil. Dr. Albertas Malinauskas (Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Chemistry, N 003).

Members:

Dr. Reda Kubiliūtė (Klaipėda University, Natural sciences, Chemistry, N 003);

Dr. Vladimir Sivakov (Leibniz Institute of Photonic Technology, Natural sciences, Chemistry, N 003);

Assist. Dr. Živilė Stankevičiūtė (Vilnius University, Natural sciences, Chemistry, N 003);

Dr. Jonas Venius (National Cancer Institute, Natural sciences, Biophysics, N 011).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 2 p. m. on 11th October 2019 at Inorganic Chemistry Auditorium of the Faculty of Chemistry and Geosciences of Vilnius University.

Address: Naugarduko street, 24, LT-03225, Vilnius, Lithuania.

Tel. +370 5 219 3105; e-mail: info@chgf.vu.lt.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University:

www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

SUMMARY

The main aim of this work was to synthesize multifunctional lanthanide-doped (Yb^{3+} and/or Er^{3+}) nano and micro size $\text{NaGd}(\text{Yb})\text{F}_4$ particles and to investigate their optical properties, as well as to explore their potential use in various applications. The single (NaGdF_4) and double ($\text{NaYbF}_4@ \text{NaGdF}_4$) shell coating was applied in order to tune and enhance the upconversion luminescence. In addition, the concentration of the activator (Er^{3+}) was optimized and the effect of the sensitizer and activator separation on the optical properties was also investigated. Furthermore, the thermochromic features of microparticles are presented. Finally, the temperature-sensing properties and cellular metabolic activities as well as the distribution of nanoparticles in human breast cancer cells were evaluated. In the first part of this work, ultra-small, hexagonal phase $\text{NaGdF}_4:18\% \text{Yb}, 2\% \text{Er}$ core and $\text{NaGdF}_4:18\% \text{Yb}, 2\% \text{Er}@ \text{NaGdF}_4$ core-shell upconversion nanoparticles were synthesized *via* a thermal decomposition method. NaGdF_4 was chosen as host lattice for its ability to combine optical and magnetic resonance imaging. Oleate-capped core $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ nanoparticles and core-shell $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}@ \text{NaGdF}_4$ nanoparticles were successfully transferred to aqueous solutions after surface modification with the surfactant Tween 80. The core-shell UCNPs presented enhanced upconversion intensity and MR signal intensity, which indicates that these nanoparticles could be applied as an efficient dual optical, MRI contrast agent. Moreover, an *in vitro* uptake and cytotoxicity evaluation study showed that the UCNPs internalized into breast cancer cell lines and possessed low cytotoxicity and good biocompatibility. These findings indicate that Tween 80-coated $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}@ \text{NaGdF}_4$ UCNPs are a promising nanomaterial platform for imaging and detection in oncology. Subsequently, the series of $\text{NaGdF}_4:\text{Er}@ \text{NaYbF}_4@ \text{NaGdF}_4$ core-shell-shell UCNPs with different Er^{3+} doping concentration were synthesized. The

enhancement degree of the integral UC emission intensity increases with double shell coating and significant red emission enhancement were observed in core-shell-shell NPs. The luminescence decay properties of samples containing different Er^{3+} doping concentration were analysed and the best results were obtained from 3% containing core-shell-shell NPs. In addition, based on the different temperature dependent UC emission intensity variation of the two thermally states of $\text{Er}^{3+}:^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$, the maximum relative temperature sensitivity (S_R) of $0.99\% \cdot \text{K}^{-1}$ at 300 K is achieved. Moreover, as prepared UCNPs are stable in higher temperatures and also shows good biocompatibilities. The temperature-dependent photoluminescence is of a great importance for both science and technology fields, however it is important to choose an appropriate thermally stable host material, which provides efficient fluorescence signal for successful practical applications using fluorescence intensity ratio (FIR) technique. The hexagonal phase Er^{3+} -activated NaYbF_4 microparticles were synthesized and temperature-dependent UC luminescence and dynamics properties were investigated. Following the increase of temperature, the integrated UC emission intensity decreased, but an unexpected enhancement of luminescence lifetimes for all the emission bands was observed. Moreover, the temperature sensing properties based on the FIR technique from the thermally coupled $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$ levels of Er^{3+} ions were studied. It was found that $\text{NaYbF}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ microparticles can be operated in the temperature range of 175 – 475 K with a maximum relative sensor sensitivity of $3.46\% \cdot \text{K}^{-1}$ at 175 K. Furthermore, upconversion luminescence temperature-responsive colour shifting of $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ microparticles containing ink was observed under the excitation with 980 nm laser. All these findings have great potential in developing new generation luminescent probes with unique optical, magnetic and temperature-related performance, which could be applied for biomedical, temperature sensing and anti-counterfeiting applications.

1. ĮVADAS

Pastaraisiais dešimtmečiais lantanoidais legiruotos apkonvertuojančios nanodalelės sulaukia vis daugiau dėmesio, dėl jų unikalių liuminescencinių savybių. Šios nanodalelės geba sugerti du arba daugiau artimosios infraraudonosios (NIR) spinduliuotės fotonus ir emituoti ultravioletinės, regimosios šviesos bei NIR spinduliuotės ruože. Šis daugiafotoninis, netiesinis optinis procesas dar žinomas kaip apkonversija. Lyginant su tradiciniais biologiniais žymenimis, apkonvertuojančios nanodalelės pasižymi ypatingomis savybėmis, tokiomis kaip siauros emisijos juostos, ilga emisijos gesimo trukmė, tinkamas cheminis stabilumas, atsparumas fotoblukimui bei nežymus toksiškumas. Šie privalumai puikiai tinka biomedicinoje, kur nanodaleles sujungus su biologiškai aktyviomis molekulėmis vienu metu galima atlikti diagnostiką ir terapiją, dar žinomą kaip teranostiką. Tačiau, nepaisant šių nanodalelių privalumų, intensyvus praktinis pritaikymas vis dar ribojamas dėl menko liuminescencijos signalo intensyvumo. Vienas iš efektyviausių būdų sustiprinti liuminescencijos signalą yra epitaksinis išorinio sluoksnio padengimas ant nanodalelių paviršiaus, dar žinomas kaip branduolio-lukšto struktūros suformavimas. Tokios struktūros nanodalelių optiškai aktyvūs elementai yra apsaugomi nuo paviršiuje esančių defektų bei organinių ligandų ir tokiu būdu ženkliai sumažinamas liuminescencijos gesinimo efektas. Be to, branduolio-lukšto struktūra suteikia galimybę sujungti kelis diagnostikos metodus, pavyzdžiui, magnetinio rezonanso tomografiją ir fluorescencijos vaizdinimą. Kitas būdas liuminescencijos intensyvumo sustiprinimui yra padidinti emituojančių jonų kiekį medžiagose, tačiau yra žinoma, kad didelė legiruotų lantanoidų koncentracija suaktyvina energijos migraciją, o tai savo ruožtu slopina proceso efektyvumą. Šio koncentracinio gesinimo efekto galima išvengti pritaikius anksčiau minėtą epitaksinio sluoksnio padengimą ant nanodalelių paviršiaus. Taigi, branduolio-

lukšto struktūros suformavimas yra didžiulį potencialą turintis būdas kuriant naujos kartos liuminescencinius žymenis.

Šio disertacinio darbo tikslas buvo susintetinti daugiafunkcines lantanoidais (Yb^{3+} ir Er^{3+}) legiruotas nano ir mikro $\text{NaGd}(\text{Yb})\text{F}_4$ daleles, bei ištirti gautų junginių optines savybes ir potencialias pritaikymo galimybes. Taip pat, pritaikius viengubo (NaGdF_4) ir dvigubo ($\text{NaYbF}_4@ \text{NaGdF}_4$) sluoksnio padengimą sustiprinti apkonversijos liuminescenciją. Šiam tikslui įgyvendinti buvo suformuluoti šie disertacijos uždaviniai:

1. Terminio skaidymo metodu susintetinti lantanoidais legiruotas apkonvertuojančias nano ir mikro daleles ir jų paviršiuje suformuoti epitaksinį (lukšto) sluoksnį.

2. Ištirti gautų junginių apkonversijos liuminescencijos ir jų gesimo trukmių ypatumus bei sustiprinti apkonvertuojančių nanodalelių optines savybes atlikus viengubo arba dvigubo epitaksinio sluoksnio padengimą.

3. Ištirti nanodalelių optines savybes, kai skirtinguose sluoksniuose atskiriami sensibilizatoriaus ir aktyvatoriaus jonai, bei įvertinti optimalią aktyvatoriaus (Er^{3+}) jonų koncentraciją.

4. Ištirti susintetintų dalelių liuminescencijos atsako nuo temperatūros ir termochromines savybes.

5. Įvertinti apkonvertuojančių nanodalelių pritaikymą vėžinių ląstelių vaizdinimui ir jų aptikimui.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

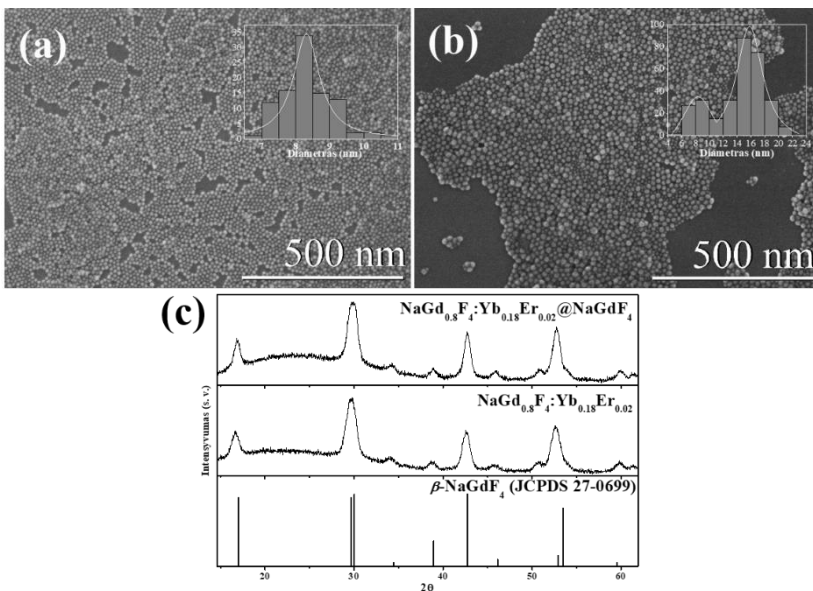
Lantanoidais legiruočių apkonvertuojančių dalelių sintezė, bei epitaksinio sluoksnio padengimas buvo atliekamas terminio skaidymo metodu.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Branduolio-lukšto struktūros apkonvertuojančių nanodalelių sintezė, modifikavimas ir jų pritaikymas

3.1.1. Struktūriniai tyrimai

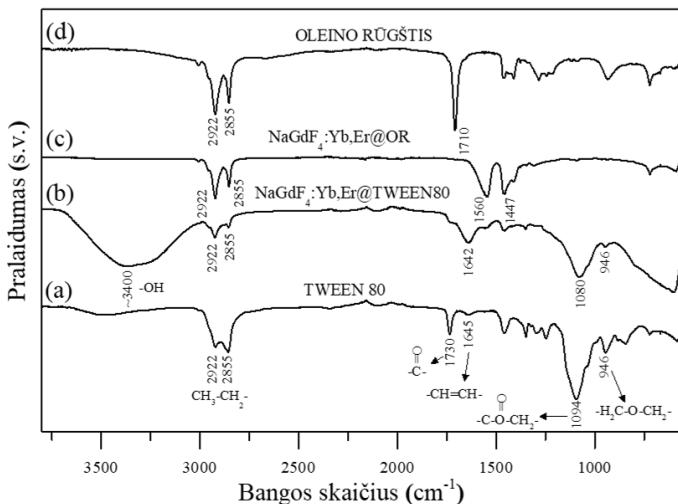
Iš skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) vaizdų (1 pav.) matyti, kad susintetintos branduolio ($\text{NaGdF}_4\text{:Yb,Er}$) dalelės yra monodispersinės ir sferinės formos, o jų dydis yra apie 8 nm (1 pav. a). Siekiant sustiprinti nanodalelių liuminescencines savybes buvo atliekamas paviršiaus padengimas su gardelės sudėtį atitinkančiu NaGdF_4 lukštu (apvalkalu). 1 pav. b pateikiami branduolio-lukšto nanodalelių SEM vaizdai, iš kurių matyti, kad gautos nanodalelės yra polidispersinės, o jų vidutinis dydis yra apie 16 nm. Dalelių dydžio padidėjimas leidžia daryti išvadą, kad lukštas sėkmingai susiformavo branduolio dalelių paviršiuje. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu nustatytas gautų junginių fazinis grynumas. 1 c paveiksle pateiktos $\text{NaGdF}_4\text{:Yb,Er}$ ir $\text{NaGdF}_4\text{:Yb,Er@NaGdF}_4$ nanodalelių difraktogramos, taip pat heksagoninę NaGdF_4 struktūrą atitinkantis standartas (JCPDS, Nr. 27-0699). Difraktogramų smailių padėtys atitinka standarto duomenis, todėl galima teigti, kad visi gauti junginiai yra vienfaziai ir be priemaišų.



1 pav. (a) $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$ ir (b) $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}@\text{NaGdF}_4$ nanodalelių SEM nuotraukos; (c) nanodalelių Rentgeno spindulių difraktogramos ir $\beta\text{-NaGdF}_4$ standartas (JCPDS, Nr. 27-0699).

3.1.2. Paviršiaus modifikavimas

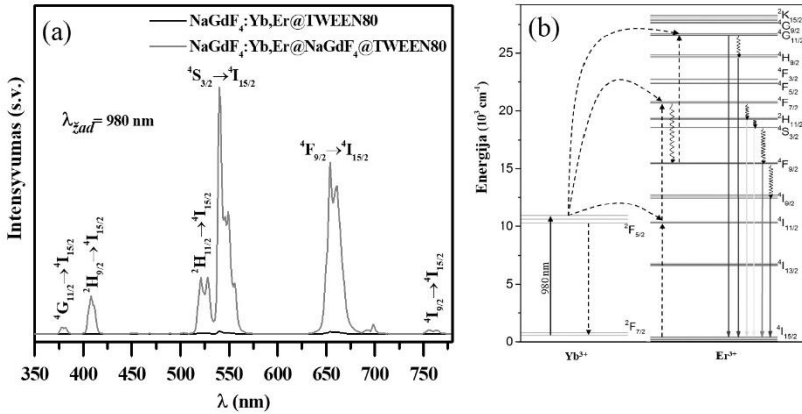
Atliekant nanodalelių terminio skaidymo sintezę, dalelių paviršius yra hidrofobinis, todėl siekiant nanodaleles pritaikyti biologiniams tyrimams, reikalingas papildomas paviršiaus modifikavimas. Šiame darbe buvo atliekamas paviršiaus modifikavimas naudojant nejoninį paviršių stabilizuojantį ligandą Tween 80. 2 paveiksle pateikiami grynos oleino rūgšties (f), Tween 80 (c), oleino rūgštimi padengtų dalelių (e) ir dalelių po modifikavimo (d) FTIR spektrai. Gautose modifikuotų nanodalelių FTIR spektruose matomos Tween 80 būdingos smailės (946 cm^{-1} ir 1094 cm^{-1}), todėl daroma prielaida, kad nanodalelių paviršius buvo sėkmingais modifikuotas.



2 pav. (a) Tween 80, (b) NaGdF₄:Yb,Er@Tween80 (c) NaGdF₄:Yb,Er@OR ir (d) grynos oleino rūgšties FTIR spektrai.

3.1.3. Optinės savybės

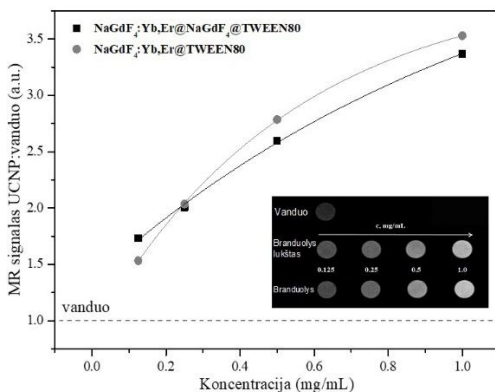
Siekiant įvertinti lukšto padengimo įtaką liuminescencinėms savybėms, buvo užrašomi branduolio ir branduolio-lukšto nanodalelių emisijos spektrai (3 pav.). Emisijos spektrai užrašyti naudojant 980 nm sužadavimo spinduliuotę. Intensyviausios emisijos smailės aptinkamos ties 381, 408, 521, 540, 654 ir 756 nm, kurios sutampa su teorinėmis Er³⁺ šuolių emisijomis, atsirandančioms dėl elektronų perėjimų iš ⁴G_{11/2}, ²H_{9/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2} ir ⁴I_{9/2} lygmenų į ⁴I_{15/2} lygmenį (3 pav. b). Iš 3 pav. a matyti, kad emisijos intensyvumas padidėjo dviem eilėmis. Gauti rezultatai leidžia daryti prielaidą, kad branduolių paviršiuje esantys ligandai ir defektai silpnina liuminescencijos emisiją, todėl lukšto padengimas sumažino šį liuminescencijos gesimo efektą.



3 pav. (a) Tween 80 modifikuotų NaGdF₄:Yb,Er ir NaGdF₄:Yb,Er@NaGdF₄ nanodalelių apkonversijos emisijos spektrai, (b) Yb³⁺ ir Er³⁺ energetinių lygmenų diagrama.

3.1.4. Magnetinio rezonanso vaizdinimas

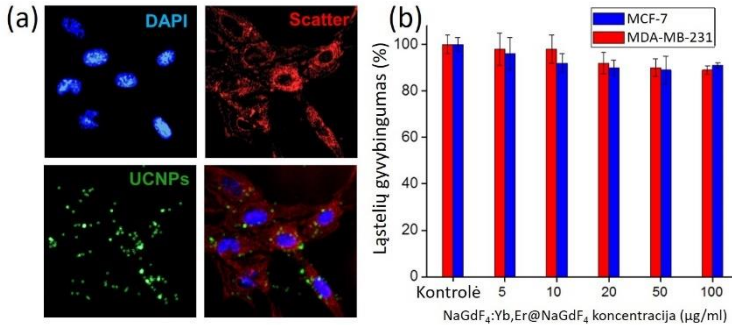
4 paveiksle pateikiama magnetinio rezonanso (MR) T1 signalo intensyvumo santykio su vandeniu priklausomybė nuo NaGdF₄:Yb,Er ir NaGdF₄:Yb,Er@NaGdF₄ nanodalelių koncentracijos. Buvo nustatyta, kad nanodalelių vaizdo kontrastas yra 3,5 karto didesnis nei foninio vandens signalo. Abiejų tipų dalelės (branduolio ir branduoliolukšto) turi panašų MR signalo suintensyvėjimą, todėl daroma išvada, kad lukšto padengimas neturi įtakos dalelių magnetinėms savybėms. Gauti rezultatai parodo, kad NaGdF₄:Yb,Er ir NaGdF₄:Yb,Er@NaGdF₄ nanodalelės gali būti taikomos kaip MR kontrastiniai žymenys.



4 pav. MR T1 signalo intensyvumo santykio su vandeniu (punktyrinė linija) priklausomybė nuo nanodalelių koncentracijos. Intarpas dešinėje: MR vaizdo kontrasto nuotrauka.

3.1.5. Biosuderinamumo tyrimas

Siekiant įvertinti nanodalelių pritaikymą biologiniame vaizdinime, buvo atliekami vandenyje tirpių nanodalelių tyrimai su MDA-MB-231 ir MCF-7 krūties vėžinėmis ląstelėmis. 5 paveiksle (a) pateikiami konfokalinio mikroskopo vaizdai su vėžinėmis ląstelėmis, kurios buvo 24 valandas inkubuojamos su NaGdF₄:Yb,Er@NaGdF₄ nanodalelėmis. Kaip matyti iš 5 pav. a, žalia liuminescencija stebima iš viduląstelinės srities, todėl daroma prielaida, kad nanodalelės nespecifiškai įsiterpė į ląstelės vidų ir kaupiasi citoplazmoje. Taip pat, buvo atlikti ląstelių gyvybingumo tyrimai, kuriuose stebėtas ląstelių metabolinis aktyvumas (5 pav. b). Nustatyta, kad 5–100 µg/ml koncentracijos nanodalelių tirpalas neturi didelės įtakos vėžinių ląstelių gyvybingumui. MCF-7 žmogaus krūties vėžinių ląstelių gyvybingumas išliko gana stabilus (92–100 %) visame nanodalelių koncentracijų ruože, o kitai, MDA-MB-231, ląstelių linijai turi tik nežymų poveikį (85–93 %). Šie rezultatai rodo, kad apkonvertuojančios nanodalelės nėra toksiškos ir gali būti taikomos vėžinių ląstelių vaizdinimui.



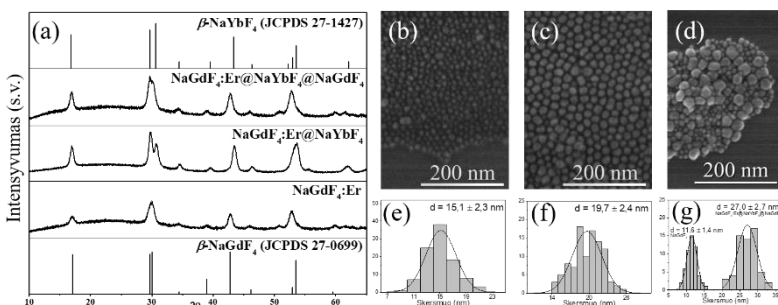
5 pav. (a) MDA-MB-231 žmogaus krūties vėžinių ląstelių, inkubuotų su NaGdF₄:Yb,Er@NaGdF₄ nanodalelėmis (10 µg/ml), konfokalinio mikroskopo vaizdai; (b) ląstelių gyvybingumo tyrimo rezultatai.

3.2. Branduolio-lukšto-lukšto nanodalelių sintezė, optinių savybių tyrimas ir jų pritaikymas

3.2.1. Struktūriniai tyrimai

6 paveiksle (a) pateikiamos branduolio NaGdF₄:Er³⁺, branduolio-lukšto NaGdF₄:Er³⁺@NaYbF₄ ir branduolio-lukšto-lukšto NaGdF₄:Er³⁺@NaYbF₄@NaGdF₄ nanodalelių difraktogramos. Nustatyta, kad NaGdF₄:Er³⁺ ir NaGdF₄:Er³⁺@NaYbF₄@NaGdF₄ nanodalelių difraktogramos smailių padėtys atitinka heksagoninės struktūros NaGdF₄ standarto duomenis (JCPDS, Nr. 27-0699), o branduolio-lukšto NaGdF₄:Er³⁺@NaYbF₄ nanodalelių – NaYbF₄ heksagoninės struktūros standartą (JCPDS Nr. 27-1427). Gauti rezultatai parodo, kad visais tirtais atvejais gauti junginiai yra vienfaziai ir be priemaišų. 6 paveiksle (b-d) pateikiami nanodalelių SEM vaizdai. Iš 6 pav. b matyti, kad NaGdF₄:Er³⁺ nanodalelių forma yra sferinė, o jų dydis yra apie 15 nm. Ant šių nanodalelių paviršiaus buvo užauginamas NaYbF₄ epitaksinis sluoksnis (lukštas) ir kaip

matyti iš 6 pav. c, nanodalelių dydis padidėjo iki 20 nm. Šis dydžio padidėjimas rodo, kad ant $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}$ nanodalelių paviršiaus susiformavo apie 2,5 nm storio NaYbF_4 sluoksnis. Toliau buvo atliekamas antrasis NaGdF_4 sluoksnio padengimas, tačiau šios sintezės metu įvyko pašalinė nukleacija, kurios metu susidarė pašaliniai branduoliai (NaGdF_4). Kaip matome iš 6 pav. d, didesnių nanodalelių skersmuo yra apie 27 nm, todėl galima teigti, kad ant $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ branduolio-lukšto nanodalelių susiformavo apie 3,5 nm storio NaGdF_4 sluoksnis. 6 pav. (e-g) pateikiamas nanodalelių dydžių pasiskirstymas.

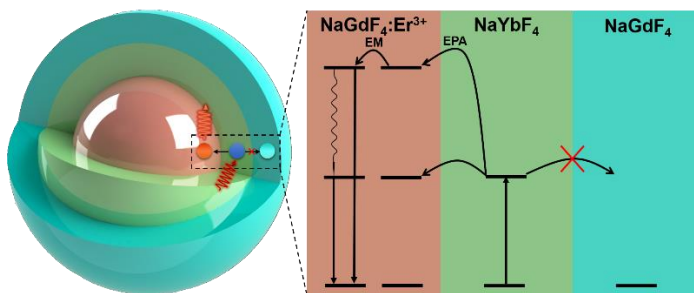


6 pav. (a) Nanodalelių XRD difraktogramos ir atitinkantys standartai; (b) $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}$, (c) $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ ir (d) $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelių SEM nuotraukos. (e-g) Atitinkamų nanodalelių dydžių pasiskirstymo histogramos.

3.2.2. Optinės savybės

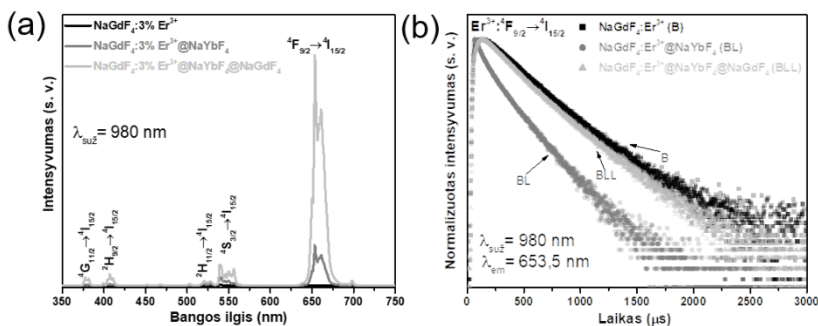
Terminio skaidymo metodu susintetintos $\beta\text{-NaGd}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ apkonvertuojančios nanodalelės, kuriose Er^{3+} aktyvatoriaus jonai yra branduolyje, o Yb^{3+} sensibilizatoriaus – viduriniame sluoksnyje (lukšte) (7 pav.). Tokios architektūros nanodalelėse sužadınimas vyksta NaYbF_4 sluoksnyje, kuriame absorbuota energija yra perduodama į $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}$ sluoksnį

(branduolį). Tarp branduolyje esančių aktyvatoriaus jonų vyksta energijos migracija, tol kol emituojamas fotonas. Išorinio, optiškai inertiško NaGdF₄ apvalkalo padengimas buvo atliekamas siekiant sumažinti energijos migraciją į išorę, kur energija gali būti išekvota terminiams nuostoliams dėl ten esančių paviršiaus defektų ir ligandų. 8 a paveiksle pateikiami branduolio, branduolio-lukšto ir branduolio-lukšto-lukšto apkonversijos emisijos spektrai. Pagrindinės emisijos smailės aptinkamos ties 381, 407, 521, 538,5, ir 653,5 nm, ir atitinka Er³⁺ elektronų perėjimus iš ⁴G_{11/2}, ²H_{9/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} ir ⁴F_{9/2} lygmenų į ⁴I_{15/2} lygmenį (3.1.3. skyrius, 3 pav. b). Apkonversijos emisijos intensyvumas tolygiai stiprėjo su kiekvienu sluoksnio padengimu. Atlikus pirmąjį NaYbF₄ sluoksnio padengimą, suminis integruotas emisijos intensyvumas padidėjo 50 kartų, o uždėjus apsauginį NaGdF₄ sluoksnį – net 300 kartų. Taip pat, buvo įvertintas raudonos emisijos ($\lambda_{em} = 653,5 \text{ nm}$, ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}) pokytis tarp branduolio ir branduolių-lukšto-lukšto nanodalelių ir nustatyta, kad intensyvumas sustiprėjo net 914 kartų. Gauti rezultatai rodo, kad dvigubas sluoksnio padengimas ant nanodalelių branduolių bei optinių procesų atskyrimas sluoksnuose, efektyviai sustiprina emisijos signalo intensyvumą.

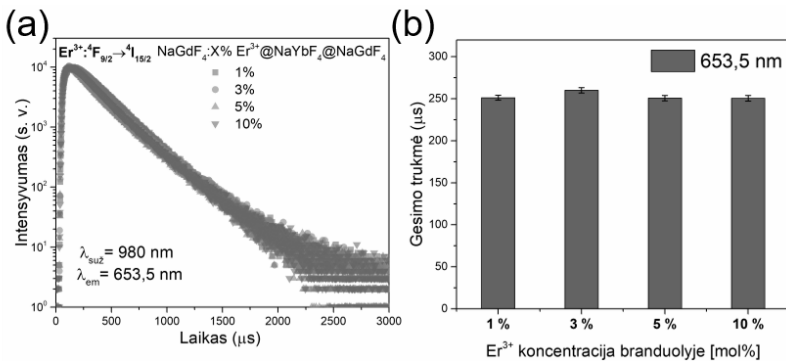


7 pav. Branduolio-lukšto-lukšto apkonvertuojančių nanodalelių grafinis dizainas. Branduolio ir lukštų sluoksniai pateikiami skirtingomis spalvomis. EM – energijos migracija, EPA – energijos pernašos apkonversija.

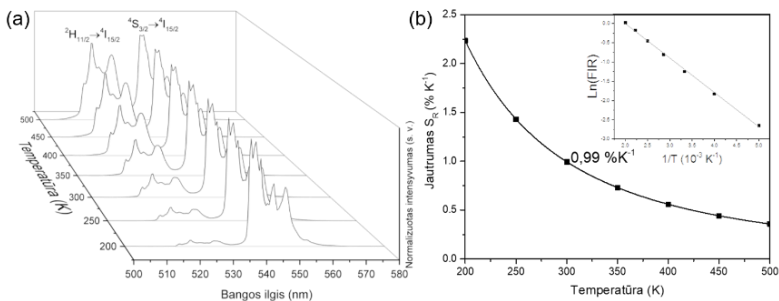
Literatūroje aptinkama, kad didelė Yb^{3+} sensibilizatoriaus jonų koncentracija nanodalelėse gali sukelti aktyvią energijos migraciją tarp iterbio jonų, o tai savo ruožtu sukeltų sužadavimo energijos išsikvojimą. Siekiant įvertinti, kaip optiškai aktyvių (NaYbF_4) ir neaktyvių sluoksnių (NaGdF_4) padengimas įtakoja liuminescencijos kinetiką, buvo užrašomos emisijos gesimo kreivės. Iš 8 pav. b matome, kad branduolio paviršių padengus su NaYbF_4 sluoksniu, emisijos gesimo trukmė sutrumpėjo ($\tau = 173,6 \mu\text{s}$). Tai patvirtino prieš tai paminėtą gesinimo efektą dėl didelės Yb^{3+} jonų koncentracijos sluoksnyje. Tačiau, išorinio sluoksnio padengimas efektyviai sumažino energijos netekimo procesą ir taip prailgino emisijos gesimo trukmę iki $260,1 \mu\text{s}$. Taip pat, siekiant įvertinti optimalią Er^{3+} aktyvatoriaus jonų koncentraciją branduolyje, buvo tirtos koncentraciją branduolyje, buvo tirtos koncentraciją $\text{NaGdF}_4:\text{X}\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelių ($\text{X} = 1, 3, 5$ ir 10 mol%) emisijos gesimo trukmės ($\lambda_{\text{Em}} = 653,5 \text{ nm}$). Gauti rezultatai parodė (9 pav.), kad nanodalelių emisijos gesimo trukmės yra panašios ($\sim 253,3 \mu\text{s}$), tačiau kai koncentracija yra 3% , gesimo trukmė yra ilgiausia ($260,1 \mu\text{s}$).



8 pav. (a) $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ ir $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelių apkonversijos emisijos spektras ir (b) jų gesimo kreivės, išmatuotos prie $\lambda_{\text{Em}} = 653,5 \text{ nm}$ su 980 nm sužadiniu.



9 pav. (a) $\text{NaGdF}_4:\text{X}\% \text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelių ($X = 1, 3, 5$ ir 10% mol) emisijos gesimo kreivės, išmatuotos prie $\lambda_{\text{Em}} = 653,5$ nm su 980 nm sužadinimu ir (b) verčių duomenys.



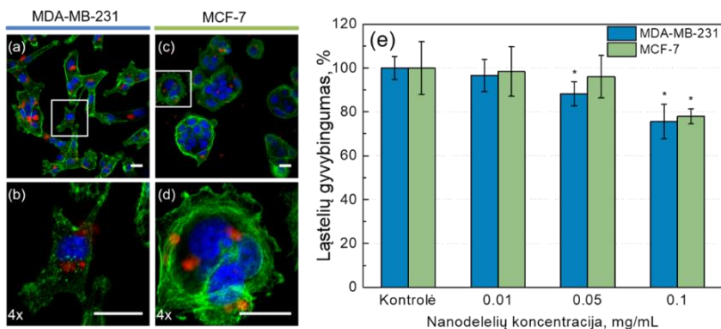
10 pav. (a) $\text{NaGdF}_4:3\% \text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelių žalios emisijos priklausomybė nuo temperatūros, (b) nanodalelių temperatūros jautrumo (S_R) atsako vertės, išmatuotos $200\text{--}500$ K temperatūrų intervale; intarpas: FIR kitimo vertės

Yra žinoma, kad Er^{3+} jonų emisijos ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ir $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) integruotų intensyvumų santykis priklauso nuo aplinkos temperatūros ir ši savybė gali būti pritaikyta temperatūros jutikliams. $\text{NaGdF}_4:\text{Er}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelių liuminescencijos atsako kalibracija atlikta $200 - 500$ K temperatūrų ruože (10 pav. a) ir ekstrapoliuota plačiame intervale pritaikius fluorescencijos intensyvumo

santykio (FIR) pokyčio analizę (10 pav. b). Nustatyta, kad $\text{NaGdF}_4:\text{Er}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelių optinis temperatūrinis jautris yra $0,99 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$, kai pokytis fiksuojamas fiziologiniame temperatūrų intervale.

3.2.3. Biosuderinamumo tyrimas

11 paveiksle a-d pateikiami konfokalinio mikroskopo vaizdai su MDA-MB-231 ir MCF-7 žmogaus krūties vėžinėmis ląstelėmis, kurios buvo 24 valandas inkubuojamos su $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelėmis. Kaip matoma iš pateiktų nuotraukų, nanodalelės įsiskverbia ir kaupiasi abiejų tipų ląstelių viduje. Toksiškumo tyrimai parodė, kad 0,01 – 0,05 mg/mL koncentracijos nanodalelių tirpalai neturi didelės įtakos ląstelių gyvybingumui (11 pav. e). Didesnės (0,1 mg/mL) koncentracijos tirpalas sumažino ląstelių gyvybingumą iki 77 %, tačiau tokios koncentracijos tirpalai retai naudojami biologiniuose tyrimuose. Taigi, $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ apkoncertuojančios nanodalelės nėra toksiškos ir gali būti taikomos vėžinių ląstelių vaizdinimui.

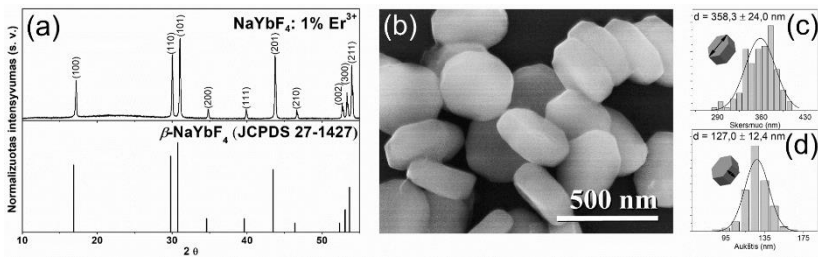


11 pav. (a, b) MDA-MB-231 ir (c, d) MCF-7 žmogaus krūties vėžinių ląstelių, inkubuotų su $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelėmis, konfokalinio mikroskopo vaizdai. (e) Ląstelių gyvybingumo tyrimo rezultatai.

3.3. NaYbF₄ apkonvertuojančių mikrodalelių legiruotų Er³⁺ sintezė ir jų savybių tyrimas

3.3.1. Struktūriniai tyrimai

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad NaYbF₄:Er³⁺ dalelių difraktogramos smailių padėtys atitinka heksagoninės struktūros NaYbF₄ standarto duomenis (JCPDS Nr. 27-1427), todėl galima teigti, kad junginys yra vienfazis ir be priemaišų (12 pav. a). Kaip matoma iš SEM nuotraukos (12 pav. b), susintetintos dalelės yra heksagoninių mikroplokštelių morfologijos, kurių vidutinis skersmuo yra 360 nm, o vidutinis aukštis iki 130 nm (12 pav. c, d).

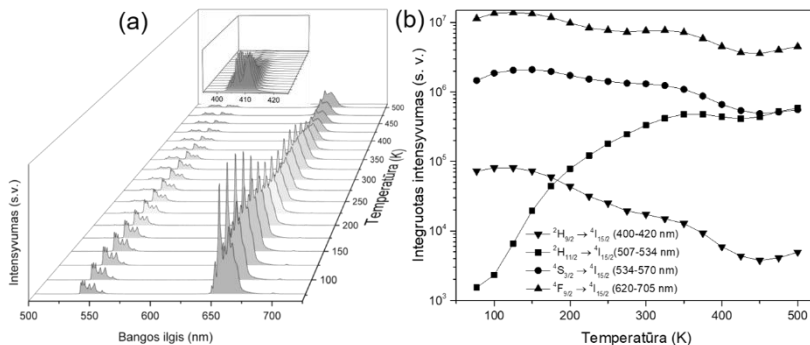


12 pav. (a) NaYbF₄:Er³⁺ mikrodalelių Rentgeno spindulių difraktograma ir β-NaYbF₄ standartas (JCPDS, Nr. 27-1427); (b) mikrodalelių SEM vaizdas; skersmens (c) ir aukščio (d) dydžio pasiskirstymas.

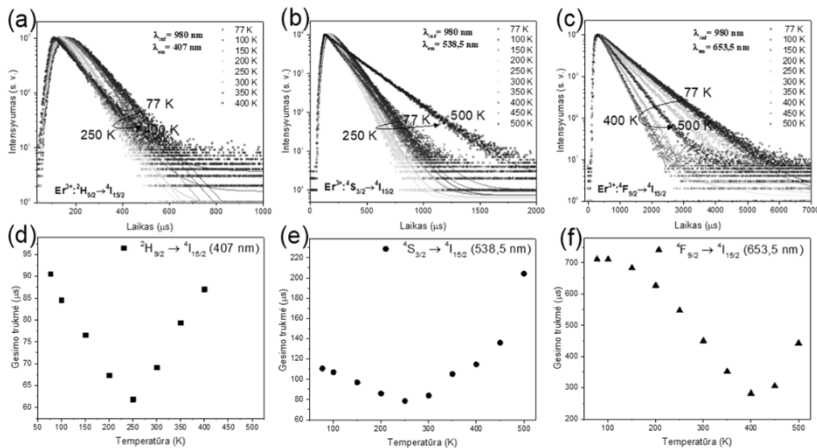
3.3.2. Optinės savybės

NaYbF₄:Er³⁺ mikrodalelių emisijos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros pateikta 13 paveiksle. Keliant matavimo temperatūrą fiksuotas nežymus emisijos intensyvumo padidėjimas ties 150 ir 350 K. Pirmasis suintensyvėjimas siejamas su padidėjusia energijos pernašos apkonversija, o antrasis – dėl galimai sumažėjusio energijos perdavimo iš aktyvatoriaus į paviršinius defektus (taip pat

žinomas kaip neigiamas temperatūrinis gesinimas). Tačiau apibendrinant, suminis integruotas apkonversijos emisijos intensyvumas palaipsniui mažėjo tirtame temperatūrų intervale (77 K – 500 K) (13 pav. b).



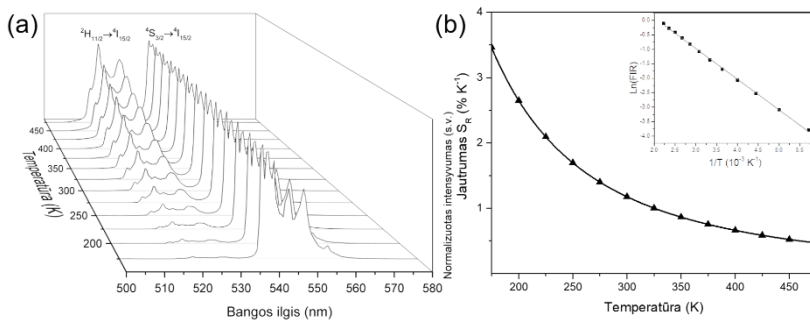
13 pav. (a) $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ mikrodalelių emisijos ir (b) integruotų emisijos intensyvumo verčių priklausomybė nuo temperatūros.



14 pav. (a-c) $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ mikrodalelių emisijos gesimo kreivių ir (d-f) jų gesimo verčių priklausomybė nuo temperatūros.

NaYbF₄:Er³⁺ mikrodalelių emisijos gesimo trukmės skirtingose temperatūrose matuotos pagrindiniams ²H_{9/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}, ir ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} perėjimams (407, 538,5 ir 653,5 nm) naudojant 980 nm sužadintimą (14 pav.). Žemose temperatūrose stebimas emisijos gesimo trukmių mažėjimas, tačiau aukštesnėse temperatūrose gesimo trukmės padidėjo. Pavyzdžiui, keliant matavimo temperatūrą nuo 250 iki 500 K, ⁴S_{3/2} energetinio lygmens emisijos gesimo trukmė pailgėjo nuo 79 iki 204 μs. Šis gesimo laikų pailgėjimas galimai įvyko dėl vidinės konversijos slopinimo aukštesnėse temperatūrose.

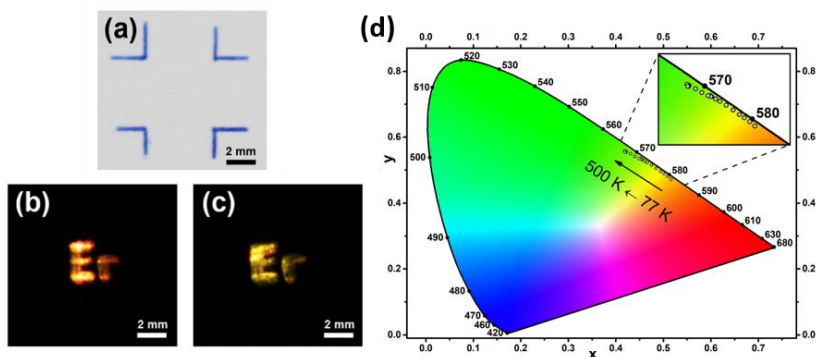
Įvertintos NaYbF₄:1%Er³⁺ mikrodalelių optinio temperatūrinio jutimo savybės pritaikius FIR pokyčio analizę. Mikrodalelių optinio atsako kalibracija atlikta 175 – 475 K temperatūrų ruože (15 pav. a) ir ekstrapoliuota plačiame intervale pritaikius FIR pokyčio analizę (15 pav. b). Nustatyta, kad NaYbF₄:1%Er³⁺ mikrodalelės gali būti taikomos tirti temperatūrų pokyčiams nuo 175 iki 475 K intervale su 3,46 % · K⁻¹ (175 K) didžiausiu jautrumu. Šie rezultatai rodo, kad NaYbF₄:1%Er³⁺ mikrodalelės gali būti taikomos kaip labai jautrūs optiniai temperatūros jutikliai.



15 pav. (a) NaYbF₄:1%Er³⁺ mikrodalelių žalios emisijos priklausomybė nuo temperatūros, (b) mikrodalelių temperatūros jautrumo (S_R) atsako vertės, išmatuotos 175–475 K temperatūrų intervale. Intarpas: FIR kitimo vertės.

3.3.3. NaYbF₄:Er mikrodalelių saugumo pigmentai

Apkonvertuojančių mikrodalelių turintys dažai priklausomai nuo temperatūros geba keisti apkonversijos emisijos spalvą, o tai savo ruožtu gali būti pritaikyta saugumo pigmentams. 16 paveiksle pateikiamos skaitmeninės nuotraukos, iš kurių matyti, kad nanodalelių dažais nupieštas simbolis “Er” apšviestas 980 nm lazeriu, pakeitė spalvą iš oranžinės į žalią temperatūrą pakėlus 100 K. Spalvų pokytis atitinta CIE 1931 spalvinės diagramos duomenis (16 pav. d).



16 pav. Mikrodalelių dažais nupiešto “Er” simbolio skaitmeninės nuotraukos: (a) dienos šviesoje, 980 nm lazeriu apšviesto (b) kambario temperatūroje ir (c) 400 K temperatūroje. (d) NaYbF₄:1%Er³⁺ spalvinės koordinatės (CIE 1931).

4. IŠVADOS

1. Taikant terminio skaidymo metodą buvo susintetintos Yb^{3+} ir/arba Er^{3+} legiruotos $\text{NaGd}(\text{Yb})\text{F}_4$ dalelės, bei atliktas viengubo (NaGdF_4) arba dvigubo ($\text{NaYbF}_4@ \text{NaGdF}_4$) sluoksnio padengimas. Atlikus SEM analizę nustatyta, kad gautos branduolio, branduolio-lukšto ir branduolio-lukšto-lukšto nanodalelės yra sferinės formos, o jų atitinkamas dydis yra 10, 20 ir 27 nm. Atliekant NaYbF_4 mikrodalelių sintezę gautos heksagoninės mikroplokštelės, kurių vidutinis skersmuo yra 360 nm, o aukštis iki 130 nm.
2. Hidrofobinių nanodalelių paviršius buvo modifikuojamas su Tween 80 paviršiaus aktyviaja medžiaga. Atlikus FTIR analizę nustatyta, kad modifikuotų nanodalelių paviršius yra padengtas Tween 80 ligandais, todėl gautos dalelės gali būti disperguojamos vandenyje.
3. Nustatyta, kad $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{NaGdF}_4$ branduolio-lukšto nanodalelių žalios ($\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$) emisijos intensyvumas padidėjo dviem eilėmis lyginant su $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$ branduolio nanodalelėmis.
4. Nustatyta, kad $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$ ir $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{NaGdF}_4$ apkonvertuojančių nanodalelių magnetinio rezonanso vaizdo kontrastas yra 3,5 karto didesnis nei foninio vandens signalo.
5. Ištirtos nanodalelių optines savybes, kai skirtinguose sluoksniuose atskiriami Yb^{3+} sensibilizatoriaus ir Er^{3+} aktyvatoriaus jonai. Nustatyta, kad $\text{NaGdF}_4:\text{Er}@ \text{NaYbF}_4$ emisijos gesimo trukmė (173,6 μs) yra trumpesnė nei $\text{NaGdF}_4:\text{Er}$ (290,0 μs) ir $\text{NaGdF}_4:\text{Er}@ \text{NaYbF}_4@ \text{NaGdF}_4$ (260,1 μs). Buvo nustatyta, kad išorinio inertiško NaGdF_4 sluoksnio padengimas prailgina emisijos gesimo trukmę. Taip pat nustatyta, kad $\text{NaGdF}_4:\text{Er}@ \text{NaYbF}_4@ \text{NaGdF}_4$ nanodalelėse optimali Er^{3+} aktyvatoriaus koncentracija yra 3%.

6. Nustatyta, kad dvigubo sluoksnio padengimas ant $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}$ nanodalelių sustiprina apkonversijos liuminescenciją. Atlikus pirmąjį NaYbF_4 sluoksnio padengimą, suminis integruotas emisijos intensyvumas padidėjo 50 kartų, o uždėjus apsauginį NaGdF_4 sluoksnį – net 300 kartų. Taip pat, buvo įvertintas raudonos emisijos intensyvumo pokytis tarp branduolio ir branduolio-lukšto-lukšto nanodalelių ir nustatyta, kad intensyvumas sustiprėjo net 914 kartų.
7. Ištirta $\text{NaYbF}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ mikrodalelių apkonversijos liuminescencijos ir gesimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros. Nustatyta, kad suminis apkonversijos emisijos intensyvumas mažėjo keliant temperatūrą, tačiau aptiktas neįprastas liuminescencijos gesimo trukmių pailgėjimas visose emisijos juostuose.
8. Įvertintos apkonvertuojančių dalelių liuminescencijos atsako nuo temperatūros savybės pritaikius fluorescencijos intensyvumo santykio pokyčio analizę. Nustatyta, kad $\text{NaGdF}_4:\text{Er}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4$ nanodalelių temperatūrinis jautris yra $0,99\% \cdot \text{K}^{-1}$, kai pokytis fiksuojamas fiziologiniame temperatūrų intervale. Taip pat, nustatyta, kad $\text{NaYbF}_4:1\%\text{Er}^{3+}$ mikrodalelės gali būti taikomos tirti temperatūrų pokyčiams nuo 175 iki 475 K ruože su $3,46\% \cdot \text{K}^{-1}$ (175 K) didžiausiu jautrumu.
9. Nustatyta, kad apkonvertuojančių dalelių turintys dažai priklausomai nuo temperatūros geba keisti apkonversijos emisijos spalvą. Mikrodalelių dažais nupieštas simbolis, apšviestas 980 nm lazeriu, pakeitė spalvą iš oranžinės į žalią temperatūrą pakėlus nuo 300 iki 400 K.
10. Biosuderinamumo tyrimai parodė, kad apkonvertuojančios nanodalelės yra netoksiškos ir geba įsiskverbti į krūties vėžines ląsteles. Šie rezultatai parodo, kad apkonvertuojančios nanodalelės gali būti taikomos vėžinių ląstelių vaizdinimui ir aptikimui.

MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS

Mokslinės publikacijos disertacijos tema:

1. D. Baziulyte-Paulaviciene, V. Karabanovas, M. Stasys, G. Jarockyte, V. Poderys, S. Sakirzanovas, R. Rotomskis. “Synthesis and functionalization of NaGdF₄:Yb,Er@NaGdF₄ core-shell nanoparticles for possible application as multimodal contrast agents”. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017, 8, 1815–1824. DOI: 10.3762/bjnano.8.183
2. D. Baziulyte-Paulaviciene, N. Traskina, R. Vargalis, A. Katelnikovas, S. Sakirzanovas. “Thermal decomposition synthesis of Er³⁺-activated NaYbF₄ upconverting microparticles for optical temperature sensing”. *J. Luminescence*, 2019, 215, 116672.
DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116672
3. D. Baziulyte-Paulaviciene, N. Traskina, R. Vargalis, A. Katelnikovas, G. Jarockyte, V. Karabanovas, R. Rotomskis, S. Sakirzanovas. “Optical properties study of core-shell-shell nanoparticles with different Er³⁺ activator concentration and their application for thermal sensing and bioimaging”. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019 (išsiųstas į žurnalą).

Mokslinės konferencijos disertacijos tema:

Žodiniai pranešimai:

1. D. Baziulyte, V. Karabanovas, I. Jurčiukonis, S. Šakirzanovas. Upconversion Core-shell Nanoparticles with Enhanced Photoluminescence for Application in Bioimaging and Cancer Therapy. Open Readings, 2016, Vilnius, Lithuania.

Stendiniai pranešimai

2. D. Baziulyte, S. Šakirzanovas. Surface modification and characterization of $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$ upconverting nanoparticles. Current Trends of Cancer Theranostics, 2015, Jena, Vokietija.
3. D. Baziulyte, R. Rotomskis, S. Sakirzanovas. Surface modification and characterization of $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$ upconverting nanoparticles. Advanced materials and technologies, 2015, Palanga, Lietuva.
4. D. Baziulytė, V. Karabanovas, I. Jurčiukonis, S. Šakirzanovas. Synthesis and Characterization of Surfactant-stabilized $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{NaGdF}_4$ Core-shell Upconversion Nanoparticles. Nanochemistry and Nanomaterials, 2015, Vilnius, Lietuva.
5. D. Baziulyte, M. Stasys, V. Karabanovas, R. Rotomskis, S. Sakirzanovas. Enhanced Red Emission in Water Soluble $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{NaYbF}_4@ \text{NaGdF}_4$ Core-shell-shell Upconverting Nanoparticles. Advanced materials and technologies, 2016, Palanga, Lietuva.
6. D. Baziulytė, V. Karabanovas, M. Stalnionis, I. Jurčiukonis, S. Šakirzanovas. Upconversion Core-shell Nanoparticles with Enhanced Photoluminescence for Application in Bioimaging and Cancer Therapy. Chemistry&Chemical Technology, 2016, Vilnius, Lietuva.
7. D. Baziulyte, M. Stasys, V. Karabanovas, R. Rotomskis, S. Sakirzanovas. Synthesis and Surface Modification of $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{NaYbF}_4@ \text{NaGdF}_4$ Core-Shell-Shell Upconverting Nanoparticles. Current Trends of Cancer Theranostics, 2016, Druskininkai, Lietuva.
8. L. Karpus, D. Baziulyte, I. Mikalauskaite, M. Stalnionis, G. Jarockyte, V. Poderys, S. Sakirzanovas, A. Beganskiene, G. Streckyte, R. Rotomskis, V. Karabanovas. Water-soluble multimodal core/shell $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{NaGdF}_4$ upconverting nanoparticles for cancer diagnostics. Nanotechnology in Biology & Medicine, 2016, Krems, Austrija.

9. L. Karpus, D. Baziulytė, S. Šakirzanovas, V. Karabanovas, R. Rotomskis. Optical Properties of NaGdF₄:Yb,Er@NaGdF₄ Upconverting Nanoparticles and Their Application in Cancer Diagnosis. Open readings, 2016, Vilnius, Lietuva.
10. E. Daugėlaitė, M. Stašys, D. Baziulytė, R. Rotomskis. Upconversion Nanoparticles in Magnetic Resonance Imaging. Open readings, 2016, Vilnius, Lietuva.
11. D. Baziulyte-Paulaviciene, R. Rotomskis, V. Karabanovas, S. Sakirzanovas. Upconverting Nanoparticles for Theranostic. Open Readings, 2017, Vilnius, Lietuva.
12. A. Vilkas, D. Baziulyte-Paulaviciene, S. Sakirzanovas, V. Karabanovas, R. Rotomskis. Upconverting nanoparticles optical properties dependence on size and shell. Open Readings, 2017, Vilnius, Lietuva.
13. D. Baziulyte-Paulaviciene, G. Jarockyte, V. Karabanovas, R. Rotomskis, S. Sakirzanovas. Synthesis and upconversion luminescence properties of biocompatible core/shell/shell nanoparticles with enhanced red emission for application in bioimaging. Current Trends of Cancer Theranostics, 2017, Pakruojis, Lietuva.
14. D. Baziulyte-Paulaviciene, G. Jarockyte, R. Rotomskis, V. Karabanovas, S. Sakirzanovas. Biocompatible upconverting core/shell/shell nanoparticles with enhanced red emission for application in bioimaging and cancer therapy. Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2017, Barselona, Ispanija.
15. A. Vilkas, D. Baziulyte-Paulaviciene, S. Sakirzanovas, V. Karabanovas, R. Rotomskis. Investigations of NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles excited state lifetimes dependence on particles core size and shell thickness. Lietuvos Nacionalinė Fizikų Konferencija, 2017, Vilnius, Lietuva.
16. S. Varapnickas, D. Baziulytė-Paulavičienė, S. Šakirzanovas, M. Malinauskas. NaYbF₄:Er³⁺ as luminescent temperature probes for local heating imaging during direct laser writing nanolithography. Lietuvos Nacionalinė Fizikų Konferencija, 2017, Vilnius, Lietuva.
17. S. Varapnickas, D. Baziulyte-Paulaviciene, S. Šakirzanovas, M. Malinauskas. Upconverting nanocrystals as luminescent temperature probes for local-heating imaging during direct

- laser writing 3D nanolithography. SPIE Nanophotonics Australasia, 2017, Melburnas, Australija.
18. S. Varapnickas, D. Baziulyte-Paulaviciene, L. Jonušauskas, S. Sakirzanovas, M. Malinauskas. Local temperature measurement during ultrafast laser 3D nanolithography writing. SPIE LASE, 2018, San Franciskas, Kalifornija, Jungtinės Amerikos Valstijos.
 19. D. Baziulyte-Paulaviciene, G. Jarockyte, R. Rotomskis, V. Karabanovas, S. Varapnickas, M. Malinauskas, S. Sakirzanovas. Synthesis of core-shell upconverting nanoparticles, their characterization and application. Open readings, 2018, Vilnius, Lietuva.
 20. D. Baziulyte-Paulaviciene, G. Jarockyte, R. Rotomskis, V. Karabanovas, S. Varapnickas, M. Malinauskas, S. Sakirzanovas. Core-shell Upconverting Nanoparticles: Synthesis, characterization and application. UPCON18: 2nd Conference and Spring School on Properties, Design and Applications of Upconversion Nanomaterials, 2018, Valensija, Ispanija.
 21. K. Kristinaityte, S. Dragunas, S. Sakirzanovas, D. Baziulyte-Paulaviciene, L. Dagys, R. Rotomskis, N. Valeviciene, V. Balevicius. NMR relaxation rates and diffusion processes in aqueous solutions of Gd (III) ion doped upconversion nanoparticles. European Magnetic Resonance Meeting EUROMAR, 2018, Nantes, Prancūzija.
 22. D. Baziulyte-Paulaviciene, G. Jarockyte, R. Rotomskis, V. Karabanovas, S. Sakirzanovas. Multifunctional Inorganic Fluoride Core-shell Upconverting Nanoparticles as Theranostic Agent. Current Trends of Cancer Theranostics, 2018, Trakai, Lietuva.
 23. S. Varapnickas, J. B. Queiroz, D. Baziulytė-Paulavičienė, S. Šakirzanovas, M. Malinauskas. In-situ Optical Temperature Measurement in Micro-Scale during Ultrafast Laser 3D Nanolithography. CLEO/Europe-EQEC, 2019, Miunchenas, Vokietija.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Asmeninė informacija	
<i>Gimimo data, vieta</i>	1989 05 03, Šiauliai
<i>Telefonas</i>	+37067680054
<i>El. paštas</i>	dovile.baziulyte@gmail.com
Išsilavinimas	
<i>2014–dabar</i>	Gamtos mokslų srities, chemijos krypties doktorantūros studijos, Vilniaus universitetas
<i>2012–2014</i>	Chemijos magistro laipsnis, Vilniaus universitetas
<i>2008–2012</i>	Bioinžinerijos bakalauro laipsnis, Vilniaus Gedimino Technikos universitetas
Darbo patirtis	
<i>2014–2019</i>	Vyr. specialistė, Vilniaus universitetas
<i>2014–2016</i>	Specialistė, Nacionalinis Vėžio Institutas, Vilnius
Mokslinės stažuotės užsienyje	
<i>2018 04 02–06</i>	Komandiruotė, Valensija, Ispanija
<i>2017 08 – 2017 10</i>	Stazuotė, Ryga, Latvijos Universitetas
<i>2017 04 03–06</i>	Komandiruotė, Turku, Suomija
Projektai	
<i>2014 03 – 2016 11</i>	“Tikslingai legiruotų Na(Gd/Y)F ₄ nanodalelių optinių savybių ir biosuderinamumo tyrimai“, Nr. MIP-030/2014, Lietuvos mokslo taryba
<i>2016 01 – 2018 06</i>	„The European upconversion network - from the design of photon-upconverting nanomaterials to biomedical applications“, COST CM-1403, ES programa „Horizontas 2020“

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 33 egz.