

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych  
Polska Akademia Nauk



# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Synteza i zbadanie wpływu temperatury na proces absorpcji z poziomu wzbudzonego w luminoforach domieszkowanych jonami Tb<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup> do zastosowań w termometrii luminescencyjnej**

w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych

**Joanna Stefańska**

Promotor

dr hab. Łukasz Marciniak, prof. ILTSR

Wrocław, 18.06.2021

## STRESZCZENIE

---

Zmiany we własnościach luminescencyjnych materiałów luminescencyjnych mogą być wynikiem różnych procesów promienistych i niepromienistych aktywowanych poprzez zmiany temperatury. Ze względu na termiczną zależność odpowiedzi optycznej niektórych luminoforów, możliwe stało się rozwinięcie całej dziedziny termometrii luminescencyjnej, poświęconej praktycznemu wykorzystaniu tego zjawiska. W części opisowej niniejszej rozprawy dużo uwagi poświęcono związanym z powyższym tematem technikom optycznego pomiaru temperatury. Kolejna część pracy przedstawia omówienie wyników zebranych w cyklu publikacji dotyczących materiałów domieszkowanych jonami  $Tb^{3+}$  lub  $Pr^{3+}$ , w których przypadku dogłębnie przebadano wpływ temperatury na proces absorpcji ze stanu wzbudzonego (ang. *excited state absorption*, ESA). Ze względu na to, że większość centrów optycznych wykazuje temperaturowe wygaszanie luminescencji, wyniki opisane w niniejszej rozprawie są szczególnie interesujące, ponieważ badane luminofory wykazują, wzrost intensywności emisji wraz z temperaturą, co jest ewenementem. Część eksperymentalną pracy poświęcono w znacznej mierze opisowi optymalizacji zależnych od temperatury procesów optycznych pod kątem zastosowań w termometrii luminescencyjnej. Na zakończenie przedstawiono podsumowanie przeprowadzonych badań i wyciągnięto ogólne wnioski.

Ważnym etapem badań była synteza wielu różnych luminoforów domieszkowanych jonami  $Tb^{3+}$  lub  $Pr^{3+}$  w celu wyselekcjonowania materiałów wskazujących rejestrowalną luminescencję będącą skutkiem aktywacji procesu ESA. Najbardziej obiecujące materiały wybrano do dalszej analizy i przeprowadzono syntezy serii luminoforów danego typu z różnymi stężeniami jonów domieszek. W celu weryfikacji uniwersalności wyciągniętych wniosków, badania przeprowadzone zostały na szerokim zakresie materiałów luminescencyjnych począwszy od nanomateriałów, poprzez mikrokryształiczne proszki, aż po szkła. W badaniach opisanych w niniejszej rozprawie wykorzystano następujące związki: czterofosforany, wolframiany, szkła oksyfluorotellurytowe oraz fluorki. Materiały te domieszkowane były różnymi stężeniami jonów  $Tb^{3+}$  lub  $Pr^{3+}$ , sporadycznie z dodatkiem współdomieszki jonów  $Eu^{3+}$  lub  $Cr^{3+}$ .

W trakcie badań wykorzystano szereg technik pomiarowych umożliwiających wszechstronną charakterystykę badanych luminoforów. Wśród nich wymienić można:

spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii, dyfrakcję rentgenowską, transmisyjną mikroskopię elektronową, rozpraszanie Ramana, atomową spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej, pomiary widm wzbudzenia, emisji i transmitancji, kinetykę i wydajność kwantową fotoluminescencji. Należy podkreślić, że wiele z tych pomiarów przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur w celu dokładnej analizy zależności termicznej procesu ESA i oceny możliwości zastosowania wybranych luminoforów w termometrii luminescencyjnej.

W ramach badań stworzono również autorskie oprogramowanie pozwalające na rozwiązywanie układu dynamicznych równań stanu, opisujących zmiany w populacji poziomów energetycznych jonów  $Tb^{3+}$ . Dzięki modelowaniu zmian parametrów występujących w tych równaniach, możliwe było przewidzenie ich wpływu na działanie analizowanego termometru optycznego oraz podobnych do niego termometrów opartych na luminescencji jonów lantanowców.

Pierwsze wyniki przeprowadzonych badań dotyczyły zatem porównania danych eksperymentalnych z przewidywaniami teoretycznymi, w celu zrozumienia wpływu procesów zależących od temperatury na emisję jonów  $Tb^{3+}$  wzbudzanych długością fali mogącą indukować proces ESA. Przedstawiono pierwszy jednopasmowy ratiometryczny (ang. *single band ratiometric*, SBR) termometr luminescencyjny umożliwiający odczyt temperatury poprzez pomiar względnej intensywności pojedynczego pasma emisyjnego jonów  $Tb^{3+}$  związanego z przejściem  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ , przy zastosowaniu długości fali wzbudzającej dopasowanej kolejno do przejść z poziomu podstawowego  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  i wzbudzonego  ${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_4$ . W takim układzie pomiarowym, możliwe było zaobserwowanie dwóch sygnałów luminescencyjnych w tym samym zakresie spektralnym o przeciwnych zależnościach intensywności emisji od temperatury. Co więcej, wykazano również możliwość wykorzystania procesów międzyjonowych do poprawy właściwości termometrycznych. Badania takie przeprowadzono używając wzbudzenia dopasowanego do przejść na poziom  ${}^5D_3$ , co umożliwiło aktywowanie procesu relaksacji krzyżowej  $\{{}^5D_3, {}^7F_6\} \leftrightarrow \{{}^5D_4, {}^7F_0\}$ . W tym przypadku była możliwość monitorowania innego pasma emisyjnego odpowiadającego przejściu  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  o wysokim współczynniku rozgałęzienia luminescencji, co poprawiło stosunek sygnału do szumu. Przeprowadzono również teoretyczne modelowanie dla jonów  $Tb^{3+}$  uwzględniające wpływ parametrów materiałowych takich jak sprzężenie elektron-fonon, maksymalna energia fononów czy

sztywność matrycy oraz stężenie jonów domieszki. Wykazano obecność pewnych trendów wykazywanych przez te własności oraz szeroko przedyskutowano ich znaczenie w kontekście termometrii luminescencyjnej wykorzystującej proces ESA.

W dalszych badaniach analizowano wpływ innych procesów zależnych od temperatury na rozpatrywane zjawisko ESA. Rozważono efekt wytracania energii stanu emitującego poprzez transfer nośników do pasma przewodnictwa lub poprzez transfer energii typu metal-metal. Wykazano korzystny wpływ tych procesów na otrzymywane wyniki termometryczne.

Emisja jonów  $Tb^{3+}$  wzbudzanych za pomocą długości fali dopasowanej do ESA została również zastosowana w opierającym się na badaniu kształtu widma emisji ratiometrycznym ujęciu termometrii luminescencyjnej, przy wykorzystaniu dodatkowo emisji współdomieszki. Skupiono się na dogłębnej analizie istoty transferu energii pomiędzy dwoma różnymi rodzajami jonów domieszki oraz jego wpływu na proces ESA jonów  $Tb^{3+}$ . Jon  $Eu^{3+}$  został wyselekcjonowany jako przedstawiciel lantanowców, natomiast jako jon współdomieszki metalu przejściowego wybrano  $Cr^{3+}$ . Wykazano, że możliwe jest uzyskanie bardzo wysokiej czułości odczytu temperatury poprzez monitorowanie wzajemnych zmian intensywności pasm emisyjnych jonów  $Tb^{3+}$  oraz jonów współdomieszki. Ponadto, ze względu na silne zmiany barwy emisji, wykazano również możliwość pomiaru termochromicznego.

Powyższe badania rozszerzono na jony  $Pr^{3+}$  i po raz pierwszy wykazano możliwość ich analogicznej implementacji w termometrii luminescencyjnej opartej na podejściu pomiarowym SBR. Przy zastosowaniu długości fali wzbudzającej przejście  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$  z poziomu podstawowego, zaobserwowano spadek intensywności emisji wraz z podwyższeniem temperatury, natomiast dla wzbudzenia dopasowanego do ESA związanego z przejściem  $^3H_5 \rightarrow ^3P_1$ , zaobserwowano termicznie aktywowane wzmacnianie luminescencji. Zjawiska odpowiedzialne za zależność obu procesów absorpcyjnych od temperatury okazały się podobne do tych obserwowanych dla jonów  $Tb^{3+}$ . Jednakże, unikalna konfiguracja poziomów energetycznych jonów  $Pr^{3+}$  umożliwiająca występowanie wielu różnych procesów relaksacji krzyżowej okazała się mieć w tym przypadku kluczowe znaczenie. W związku z tym, szczególną uwagę zwrócono na wpływ stężenia jonów domieszki na badane właściwości spektralne. W podejściu pomiarowym SBR zademonstrowano możliwość analizy pasm emisyjnych  $Pr^{3+}$

w czerwonym i żółtym zakresie spektralnym, a także po raz pierwszy dla tego typu pomiarów – w niebieskim.

Praca ta stanowi źródło kompleksowych informacji na temat termometrii luminescencyjnej opartej na wykorzystaniu silnie zależnego termicznie procesu ESA jonów lantanowców, które zostały uzyskane na podstawie wyników eksperymentalnych otrzymanych dla jonów  $Tb^{3+}$  i  $Pr^{3+}$ . Dzięki szerokiej i wszechstronnej analizie udało się zwrócić uwagę na wiele ważnych aspektów i zaproponować interpretację wpływu temperatury na rozważane procesy. Przedyskutowano różne możliwe zastosowania oraz wskazano ich wady i zalety. Ponadto, dzięki modelowaniu oraz całościowemu spojrzeniu na wszystkie uzyskane wyniki, wyciągnięto wnioski dotyczące możliwych ścieżek dalszego rozwoju termometrii luminescencyjnej.