

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza
Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

***The investigation of influence of crystal field strength on relative sensitivity of
Cr³⁺ doped nanocrystalline luminescent thermometers***

mgr inż. Karolina Elżbieciak-Piecka

Promotor: dr hab. Łukasz Marciniak, prof. INTiBS PAN

Głównym celem przedstawionej rozprawy doktorskiej jest zbadanie i zrozumienie korelacji pomiędzy parametrami materiałowym matrycy oraz stężeniem jonów domieszki a właściwościami spektroskopowymi a także szybkością wygaszania termicznej luminescencji jonów Cr³⁺. Zdobywanie takiej wiedzy umożliwi intencjonalne projektowanie termometrów luminescencyjnych opartych na emisji jonów Cr³⁺ o wymaganych parametrach oraz przyczyni się do rozwoju ich potencjału aplikacyjnego. Przedstawione w rozprawie doktorskiej badania, skupiają się na wnikliwej analizie wpływu siły pola krystalicznego na względną czułość nanokrystalicznych termometrów luminescencyjnych domieszkowanych jonami Cr³⁺. Realizując cele niniejszej pracy, opracowano kilka podejść, które pozwoliły na przedstawienie zależności pomiędzy siłą pola krystalicznego a określonymi parametrami materiałowymi. Wspomniane powyżej podejścia, stanowią podstawę opracowanych w ramach tej rozprawy strategii projektowania nanotermometrów luminescencyjnych domieszkowanych jonami Cr³⁺ o wysokiej czułości na zmiany temperatury. Trzy z nich obejmują badanie wpływu stechiometrii matrycy luminoforu oraz stężenia jonów domieszki. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że ze względu na wzrost odległości międzyjonowej pomiędzy metalem podstawianym przez jony Cr³⁺ a tlenem, zaobserwowano stopniowy spadek siły pola krystalicznego oddziałującego na jony Cr³⁺ zlokalizowane w oktaedrycznych pozycjach krystalograficznych. Wspomniany wzrost odległości metal-tlen był wynikiem zastąpienia jonów o mniejszym promieniu jonowym (Al³⁺), jonami o większym promieniu jonowym (Ga³⁺) w badanej matrycy Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂. Podobny efekt zaobserwowano w kolejnym podejściu gdzie wzrost stężenia jonów Cr³⁺ przyczynił się do wydłużenia średniej odległości pomiędzy metalem a tlenem, prowadząc do obniżenia siły pola krystalicznego. W obu przypadkach, obserwowane obniżenie siły pola krystalicznego prowadzące do wzrostu czułości względnej termometrów luminescencyjnych uzyskano dla termometrów opartych na intensywności luminescencji jonów Cr³⁺ oraz termometrach ratiometrycznych (Cr³⁺/Ln³⁺), gdzie intensywność emisji jonu lantanowca Ln³⁺, pełniącego rolę współdomieszki, została wykorzystana jako wewnętrzny sygnał referencyjny. Otrzymane wyniki potwierdziły, że termometr luminescencyjny oparty na temperaturowo

zależnej zmianie intensywności szerokopasmowej emisji jonów Cr^{3+} odpowiadającej przejściu ${}^4\text{T}_{2(g)} \rightarrow {}^4\text{A}_{2(g)}$ jest bardziej odpowiedni do precyzyjnego, bezkontaktowego wyznaczenia temperatury, niż ten który oparty jest na wąskim pasmie emisyjnym odpowiadającym przejściu ${}^2\text{E}_{(g)} \rightarrow {}^4\text{A}_{2(g)}$. Potwierdzono korzystny wpływ transferu energii $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$, który przyczynia się do zwiększenia tempa wygaszania luminescencji jonów Cr^{3+} i tym samym zwiększenia czułości względnej badanych termometrów luminescencyjnych. Ponadto pokazano, że dla materiałów współdomieszkowanych jonami Cr^{3+} i Nd^{3+} użyteczny zakres stężenia jonów Cr^{3+} tj. zakres stężeń jonów domieszki, w którym obserwowano luminescencję pochodzącą od tych jonów, został zawężony w porównaniu do materiałów domieszkowanych tylko jonami Cr^{3+} . Skutkowało to podwojeniem wartości czułości względnej, czego przykładem może być materiał $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, gdzie w temperaturze -50°C zaobserwowano wzrost czułości względnej od $S_R=1,3\%/^\circ\text{C}$ dla $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:10\%\text{Cr}^{3+}$ do $S_R=2,2\%/^\circ\text{C}$ dla $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:10\%\text{Cr}^{3+}, 1\%\text{Nd}^{3+}$. W kolejnych badaniach, przeprowadzono wnikliwą analizę dotyczącą wpływu lokalnego otoczenia jonów Cr^{3+} na tempo termicznego wygaszania ich luminescencji. W pierwszych krokach wykonano optymalizację stechiometrii materiału matrycy $\text{La}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$, analizując zarówno molowy stosunek kationów La^{3+} i Lu^{3+} wbudowujących się w dodekaedryczną pozycję krystalograficzną jak i Al^{3+} i Ga^{3+} wbudowujących się w oktaedryczną pozycję krystalograficzną w matrycy. Biorąc pod uwagę wnioski otrzymane w poprzednich pracach oraz bazując na otrzymanych wartościach siły pola krystalicznego i względnej czułości termometrów opartych na luminescencji jonów Cr^{3+} , wybrano materiał o stechiometrii $\text{La}_2\text{LuGa}_5\text{O}_{12}$, charakteryzujący się najniższym polem krystalicznym oraz najwyższą wartością czułości względnej spośród analizowanych materiałów. Ta matryca została wybrana do dalszych badań polegających na zbadaniu wpływu stężenia jonów domieszek Cr^{3+} i Nd^{3+} na względną czułość termometru luminescencyjnego wykorzystującego stosunek intensywności tych jonów jako parametr termometryczny. Otrzymane rezultaty potwierdzają zasadność odpowiedniego doboru zarówno składu matrycy luminoforu jak i stężeń jonów domieszek w procesie projektowania czułego termometru luminescencyjnego. We wcześniej przedstawionych przypadkach, współdomieszka jonu lantanowca stosowana była jako wewnętrzny sygnał referencyjny. Jednak, w trakcie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że zmiany strukturalne wprowadzane poprzez wbudowanie się jonu lantanowca w strukturę matrycy, mogą również wywrzeć znaczący wpływ na temperaturową zależność luminescencji jonów Cr^{3+} . W perowskicie LaScO_3 pokazano, że obecność współdomieszki jonu lantanowca w strukturze wywiera wpływ na długości wiązań w oktaedrze $[\text{CrO}_6]^{9-}$ i stąd oddziałuje na lokalne pole krystaliczne w pobliżu jonów Cr^{3+} . Zmiany siły pola krystalicznego prowadziły do modyfikacji przerwy energetycznej pomiędzy termicznie sprzężonymi poziomami wzbudzonymi ${}^2\text{E}_{(g)}$ i ${}^4\text{T}_{2(g)}$ jonów Cr^{3+} , co wpływa na termiczne wygaszanie ich luminescencji. Rola stechiometrii materiału matrycy była również badana w podejściu bazującym na termometrii luminescencyjnej opartej na czasach życia, poprzez analizę termicznie indukowanego skracania się czasu życia luminescencji poziomu wzbudzonego ${}^2\text{E}_{(g)}$ w jonach Cr^{3+} . Zaobserwowano, że w przypadku krzywych zaniku luminescencji wykazujących nieeksponencyjalny charakter, metoda wyznaczenia czasu

życia silnie determinuje otrzymane wartości czułości względnej oraz użytecznego zakresu temperaturowego w termometrach luminescencyjnych opartych na czasach życia. Z tego powodu, rozpatrzono trzy różne procedury wyznaczania czasów zaniku luminescencji, a mianowicie metodę średnich czasów życia luminescencji, metodę dopasowania funkcją dwueksponencjalną oraz metodę ratiometryczną, wykorzystującą stosunek intensywności sygnałów zarejestrowanych w dwóch bramkach czasowych. Dodatkowo, biorąc pod uwagę względne czułości otrzymane na podstawie obliczeń według metod średnich czasów życia oraz dopasowania funkcją dwueksponencjalną zaobserwowano ich zależność od siły pola krystalicznego. Otrzymane wyniki potwierdziły wcześniej wyciągnięte wnioski, że najwyższe wartości czułości względnej otrzymano dla materiału charakteryzującego się najniższą siłą pola krystalicznego. Porównanie kilku metod wyznaczenia czasów życia luminescencji podkreśliło jak ważne jest zwrócenie uwagi na procedurę analizy, która znajduje swoje odzwierciedlenie w otrzymywanych wynikach. Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki opisane w niniejszej rozprawie pozwalają na przemyślane zaprojektowanie termometrów luminescencyjnych o wysokiej czułości względnej i stanowią istotny krok w kierunku powszechnego wykorzystania materiałów nanokrystalicznych domieszkowanych jonami metali przejściowych do zdalnego odczytu temperatury.

Acknowledgements

The "*High sensitive thermal imaging for biomedical and microelectronic application*" project is carried out within the First Team programme of the Foundation for Polish Science co-financed by the European Union under the European Regional Development Fund.