

Streszczenie pracy doktorskiej

Niniejsza praca doktorska poświęcona jest charakterystyce strukturalnej, morfologicznej oraz spektroskopowej mikrokryształicznych materiałów aktywowanych Pr^{3+} lub Eu^{2+} w wybranych matrycach nieorganicznych. Głównym celem pracy było opracowanie i gruntowne scharakteryzowanie nowych optycznych sensorów temperatury bazujących na przejściach $5d \rightarrow 4f$ jonu Pr^{3+} oraz Eu^{2+} pracujących w szerokim zakresie temperatur (11 – 700 K) i oferujących wysoką czułość temperaturową połączoną z niską niepewnością (wysoką rozdzielczością) pomiaru temperatury (<0,1 K). Po raz pierwszy przeprowadzono badania termometrów luminescencyjnych systematycznie monitorując efekt przejść $5d \rightarrow 4f$ dla jakości ich działania. Charakterystyka ta została uzupełniona o analizę termoluminescencyjną wybranych termometrów w zakresie 303 – 773 K.

W celu realizacji powyższych zadań zsyntezowano szereg materiałów luminescencyjnych na bazie $\text{Sr}_2(\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25})\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Sr}_2(\text{Ge}_{0.50}\text{Si}_{0.50})\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Lu}_2(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Y}_2(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$ oraz $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, gdzie $x = 0; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$. W przypadku luminoforów aktywowanych jonami Pr^{3+} substytucja krzemu (Si) germanem (Ge) miała na celu zmniejszenie przerwy energii wzbronionej matrycy materiału w celu precyzyjnego dostrajania ważnych parametrów termometrycznych.

Analiza luminescencyjna oraz termometryczna pokazała, że inżynieria przerwy energetycznej umożliwia kontrolowanie i definiowanie temperaturowego zakresu detekcji luminescencji $5d \rightarrow 4f$. To z kolei okazuje się bardzo przydatne przy precyzyjnym modelowaniu zakresu działania termometru, jak również zakresu temperatur, w których jest on najbardziej czuły. Wykorzystując stosunek intensywności emisji $5d \rightarrow 4f/4f \rightarrow 4f$, uzyskano wysoką wartość względnej czułości termometrycznej ($S_r = 3,54\%/K$) w temperaturze kriogenicznej (17 K) dla materiału $\text{Lu}_2(\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25})\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$, natomiast dla $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ otrzymano taką samą wartość w 350 K. Dodatkowo, inżynieria energii wzbronionej matrycy pozwala również na precyzyjną kontrolę parametrów termometrycznych, wykorzystując kinetykę luminescencji $5d \rightarrow 4f$ luminoforów. Umożliwia to stworzenie termometrów luminescencyjnych działających w podwójnym trybie (bazując na stosunkach intensywności pasm oraz, niezależnie, czasie zaniku luminescencji).

Ponadto, przeprowadzono badania luminoforu $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ jako termometru luminescencyjnego w zakresie 11 – 600 K. Zależności temperaturowe zarówno stosunku intensywności emisji $5d \rightarrow 4f/4f \rightarrow 4f$, jak i czasu zaniku emisji wynikają z tego samego efektu fizycznego, tj. sprzężenia termicznego najniższego wzbudzonego poziomu $5d_1$ Eu^{2+} oraz wzbudzonego poziomu ${}^6P_{7/2}$ konfiguracji $4f^7$ domieszki. Sprzężenie to zmienia udział emisji z tych poziomów w odpowiedzi na zmianę temperatury, ale bez znaczącego wygaszania termicznego luminescencji. Ta korzystna sytuacja pozwala na pomiar widm o wysokim stosunku sygnału do szumu w całym zakresie pomiarowym pozwalając uzyskać przy tym wysoką czułość termometryczną. Badania wykazały, że wykorzystanie emisji $5d \rightarrow 4f$ jonów Pr^{3+} oraz Eu^{2+} pozwala na projektowanie bardzo czułych termometrów luminescencyjnych oferujących bardzo dobrą rozdzielczość pomiaru i pracujących w szerokim zakresie temperatury. To nowatorski i bardzo udany wkład do rozwoju tego obszaru badań.