

Data: 23.01.2026 r.

Tytuł w j.angielskim: High-sensitive luminescent thermometers based on formate hybrid perovskites containing Cr<sup>3+</sup> ions

Tytuł w j. polskim: Wysokoczułe termometry luminescencyjne oparte na mrówczanowych perowskitach hybrydowych zawierających jony Cr<sup>3+</sup>

Autor: Adam Kabański

## Streszczenie

Dynamiczny rozwój takich obszarów jak nauka, przemysł i medycyna wymaga wdrażania wysoce precyzyjnych metod monitorowania temperatury. Parametr ten jest bezpośrednio związany z szerokim zakresem właściwości fizycznych i chemicznych oraz ma istotny wpływ na dynamikę wielu zjawisk. Mimo że konwencjonalne czujniki temperatury zapewniają wystarczające parametry dla większości niewymagających zastosowań, specyficzne sektory naukowe, przemysłowe i biomedyczne wymagają stosowania wysoce czułych, bezkontaktowych oraz zdalnych systemów pomiarowych.

Konwencjonalne termometry kontaktowe opierają się na zmianach właściwości fizycznych indukowanych przez zmianę temperatury, np. rozszerzalności cieplnej w popularnych termometrach cieczowych lub zmianie oporu elektrycznego w termistorach. Obecnie najczęściej stosowanym komercyjnie rozwiązaniem bezkontaktowym jest obrazowanie termiczne. Metoda ta polega na analizie intensywności promieniowania podczerwonego emitowanego oraz odbijanego przez mierzony obiekt. Termometry luminescencyjne z kolei wykorzystują zależne od temperatury właściwości spektroskopowe. Istnieją trzy standardowe podejścia do detekcji temperatury opartej na luminescencji: analiza zmian czasu życia emisji; monitorowanie przesunięcia określonego pasma; oraz porównanie intensywności emisji w dwóch zakresach widma charakteryzujących się różną zależnością intensywności w funkcji temperatury. Ostatnie z tych podejść, znane jako metoda oparta na stosunku intensywności pasm (ang. *radiometric, ratio* – stosunek, proporcja), jest obecnie najczęściej opisywanym w literaturze podejściem.

Chociaż opisano wiele związków termometrycznych, to zdecydowana większość materiałów oparta jest na związkach nieorganicznych, zazwyczaj domieszkowanych jonami lantanowców. Jednak grupa związków metalo-organicznych (ang. *Metal-Organic Frameworks, MOF*) stanowi obiecującą klasę materiałów do zastosowań w termometrii luminescencyjnej. Związki te wykazują równocześnie szereg interesujących właściwości, a ich charakterystyki można często modyfikować poprzez zmianę składu chemicznego. Wśród różnych MOF-ów, związki o stechiometrii perowskitu zawierające łączniki mrówczanowe (HCOO<sup>-</sup>), domieszkowane jonami chromu(III) (Cr<sup>3+</sup>), zasługują na szczególną uwagę. Dzięki ich

stabilności oraz przystępności i powtarzalności syntezy, większej niż w przypadku niektórych związków halogenkowych, związki te stanowią dobry wybór w kontekście prowadzenia badań nad wpływem zmiany ich składu chemicznego na właściwości spektroskopowe oraz, w rezultacie, termometryczne. W zależności od składu chemicznego analizowanych materiałów - w tym rodzaju aminy, typu metalu oraz stężenia jonów chromu(III) - możliwe jest uzyskanie odmiennych właściwości spektroskopowych związanych z luminescencją  $\text{Cr}^{3+}$ . Lokalne otoczenie jonów chromu można opisać poprzez siłę pola krystalicznego, która determinuje dominujący typ emisji jonów  $\text{Cr}^{3+}$ : wąskopasmową emisję spinowo zabronioną  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  lub szerokopasmową emisję spinowo dozwoloną  ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ . Związki hybrydowe oparte na jonach  $\text{Cr}^{3+}$  wykazują znaczącą zależność właściwości luminescencyjnych od temperatury, co stało się punktem wyjścia do zastosowania ich w obszarze termometrii luminescencyjnej. Obserwowany wpływ składu chemicznego na właściwości luminescencyjne przekłada się również na zmienną charakterystykę termometryczną tych materiałów.

Głównym celem niniejszej pracy było opisanie wpływu składu chemicznego serii materiałów hybrydowych o strukturze pojedynczego oraz podwójnego perowskitu domieszkowanych jonami  $\text{Cr}^{3+}$  na ich właściwości spektroskopowe, a w konsekwencji również na ich charakterystykę termometryczną. W toku prac dokonano syntezy oraz analizy 5 grup związków różniących się składem chemicznym, przedstawionych w cyklu pięciu tematycznie spójnych publikacji **P1-P5**. Spośród badanych serii dwie koncentrują się na materiałach o stechiometrii podwójnego perowskitu (**P1-P2**), natomiast pozostałe trzy dotyczą materiałów o stechiometrii pojedynczego perowskitu (**P3-P5**). Sumarycznie przeprowadzono analizę 38 próbek. W niniejszej rozprawie opisano właściwości strukturalne, fononowe i spektroskopowe oraz ich zależność od składu chemicznego, dostosowywanego poprzez zmianę podstawowych bloków budulcowych związków hybrydowych. Na podstawie wyników określono szereg zależności między siłą pola krystalicznego, rodzajem jonów metali i kationów organicznych, oraz stężenia jonów domieszki na właściwości luminescencyjne i termometryczne. Przeprowadzone analizy termometryczne wykazały możliwość uzyskania wysokiej czułości względnej – do  $3.91\% \cdot \text{K}^{-1}$  w 140 K (metoda oparta na stosunku intensywności pasm emisyjnych) oraz  $5.14\% \cdot \text{K}^{-1}$  w 143 K (metoda oparta na kinetyce zaniku luminescencji). Poprzez wieloparametryczną analizę uzyskano porównanie możliwych strategii termometrycznych, co umożliwia dalszą optymalizację procesu wyznaczenia modelu termometrycznego. Zaproponowane prototypowe układy termometryczne pracujące w warunkach statycznych oraz przy zmiennej temperaturze obrazują wysoki potencjał badanych materiałów jako czujników temperatury w zakresie kriogenicznym.