

Hybrydowe perowskity organiczno-nieorganiczne jako termometry luminescencyjne o wysokiej czułości

Temperatura jest jednym z najważniejszych parametrów fizycznych, który wpływa na dynamikę i żywotność systemów naturalnych i jest istotna w wielu dziedzinach nauk przyrodniczych. Technika bezdotykowej termometrii opartej na luminescencji oferuje wiele zalet w porównaniu z tradycyjnymi termometrami kontaktowymi. Przewagą nowej techniki jest nieinwazyjny pomiar, szybka reakcja, wysoka czułość, możliwość zastosowania w dynamicznie zmieniających się warunkach i działanie nawet w silnym polu elektromagnetycznym. Stosowane są głównie trzy metody detekcji temperatury oparte na: (i) przesunięciu widmowym pasma emisji, (ii) zmianie intensywności emisji pojedynczego przejścia lub dwóch niezależnych przejść emisyjnych oraz (iii) kinetyce zaniku czasu życia luminescencji. Intensywność emisji zależy od kilku czynników, takich jak niejednorodność materiałów, moc źródła wzbudzenia i rodzaj detektora. Wszystkie z wymienionych czynników mogą prowadzić do niedokładnych lub powtarzalnych pomiarów. Dlatego najczęściej stosowany odczyt temperatury opiera się na stosunku względnych intensywności dwóch różnych pasm emisji. Ta metoda minimalizuje wpływ kłopotliwych czynników zewnętrznych, dlatego powszechnie nazywa się ją samokalibrującą lub termometrią luminescencyjną opartą na dwóch centrach emisyjnych.

Obiecującymi materiałami do bezkontaktowej termometrii luminescencyjnej są struktury metaloorganiczne (ang. metal-organic frameworks) (MOF). Do naszych badań wybraliśmy hybrydowe związki organiczno-nieorganiczne przyjmujące architekturę podobną do perowskitu o ogólnym wzorze ABX_3 , w którym A oznacza kation organiczny (głównie protonowana amina), B oznacza kation metalu, a X jest małym organicznym łącznikiem (mrówczan, cyjanek, podfosforyn, jon dicyjanamidowy itp.). W strukturze perowskitu kation B i łącznik organiczny tworzą trójwymiarową strukturę, podczas gdy kationy organiczne mieszczą się w utworzonych porach. Ze względu na ich unikalne właściwości fizyczne, takie jak ferroelektryczność, multiferroiczność, a także właściwości dielektryczne, magnetyczne, luminescencyjne, związki te były bardzo intensywnie badane w ciągu ostatnich kilku lat. Jednak do tej pory wszystkie tego typu materiały, do bezkontaktowej termometrii, oparte były na emisji jonów Eu^{3+} oraz Tb^{3+} . Do naszych badań wybrano Cr^{3+} jako optycznie aktywny jon, ponieważ jego emisja jest bardzo czuła nawet na bardzo małe zmiany siły pola krystalicznego. Jony chromu, które znajdują się w polu o średniej sile lub w jego pobliżu, wykazują dwa różne typy emisji odpowiadające spinowo dozwolonym przejściom ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ i spinowo zabronionym z poziomu wzbudzonego 2E_g na stan podstawowy ${}^4A_{2g}$. Energia poziomów 2E_g i ${}^4T_{2g}$ może być modulowana siłą pola krystalicznego i odległością metal-tlen.

Uważamy, że nasz projekt pomoże odpowiedzieć na szereg pytań: w jaki sposób zastąpienie jednego elementu w strukturze wpłynie na kolejność kationów organicznych w materiale, siłę wiązania, siłę pola krystalicznego, względną intensywność pasm emisji Cr^{3+} , kinetykę luminescencji i czułość termometru. Wyjaśnimy mechanizm procesów zależnych od temperatury i skorelujemy go z czynnikami strukturalnymi.

Jesteśmy przekonani, że nasze innowacyjne badania będą przełomowe w dziedzinie termometrii luminescencyjnej opartej na organiczno-nieorganicznych związkach typu MOF i wytyczą nowe ścieżki w badaniach tych związków. Co więcej, jesteśmy przekonani, że nasze badania otwierają nowy rozdział w dziedzinie badań opartych na rodzinie związków typu MOF. Przewidujemy, że to innowacyjne podejście będzie miało znaczący i natychmiastowy wpływ na całą dyscyplinę w nadchodzących latach.