

# NOWE STRATEGIE W WYSOKOCIŚNIENIOWEJ MANOMETRII LUMINESCENCYJNEJ

## NEW STRATEGIES IN HIGH-PRESSURE LUMINESCENCE MANOMETRY

**Marcin Runowski**

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, Poznań, 61-614  
e-mail: runowski@amu.edu.pl*

---

### Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Ogólne uwagi dotyczące luminescencyjnych czujników wysokiego ciśnienia
  - 1.1. Intensywność sygnału
  - 1.2. Odwracalność i stabilność
  - 1.3. Dokładność i precyzja
  - 1.4. Zakres spektralny
  - 1.5. Zakres detekcji ciśnienia
  - 1.6. Forma i rozmiar czujnika
2. Manometry luminescencyjne oparte o przesunięcie pasma emisji
  - 2.1. Rubin -  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$
  - 2.2. Borany strontu domieszkowane jonami lantanowców (II)
  - 2.3. Pozostałe sensory
3. Sensory oparte o zmiany innych parametrów spektroskopowych
4. Dwufunkcyjne sensory ciśnienia i temperatury
  - 4.1. Sensory oparte o ten sam parametr spektroskopowy
  - 4.2. Sensory oparte o różne parametry spektroskopowe

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---



**Prof. UAM dr hab. Marcin Runowski**, pracuje na stanowisku profesora uniwersyteckiego na Wydziale Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie ukończył studia chemiczne w roku 2012. Następnie, na tym samym wydziale obronił doktorat w roku 2016 i uzyskał stopień doktora habilitowanego w roku 2022. Swoją pracę badawczą udoskonalał za granicą w trakcie realizowanych licznych staży naukowych w Niemczech, Szwajcarii i Hiszpanii, gdzie łącznie spędził ponad 3 lata. Jest on współautorem ponad 100 publikacji naukowych w prestiżowych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu, takich jak *Advanced Materials* czy *Advanced Functional Materials*; jak również 3 patentów; autorem rozdziału w książce; współautorem ponad 140 komunikatów naukowych; edytorem w czasopiśmie „*Nanomaterials*”; recenzentem ponad 170 publikacji naukowych; laureatem

wielu stypendiów i nagród, m.in. Nagrody PTChem za wybitne osiągnięcia naukowe, Stypendium Bekkera, FNP START, MNiSW dla wybitnych młodych naukowców, Diamentowy Grant, Złoty Medal Chemii, jak również prestiżowego grantu w Hiszpanii „*Ramon y Cajal*”. Badania realizowane przez profesora Runowskiego prowadzone są w ramach licznych grantów badawczych, we współpracy krajowej i zagranicznej z wieloma ośrodkami naukowymi, m.in. w Chinach, USA, Indiach, Brazylii, Niemczech, Czechach i Hiszpanii. W swoich interdyscyplinarnych badaniach naukowych, na pograniczu chemii i fizyki profesor Marcin Runowski zajmuje się projektowaniem i otrzymywaniem zaawansowanych, optycznie aktywnych nanomateriałów zawierających w swoim składzie jony lantanowców (jak również nanomateriałów plazmonicznych i magnetycznych). Obecnie, główny nurt jego badań dotyczy opracowania innowacyjnych, optycznych nano-czujników wysokiego i niskiego ciśnienia oraz temperatury, opartych o wspomniane związki chemiczne na bazie lantanowców i metali d-elektronowych, wykazujących świecenie w zakresie ultrafioletu, światła widzialnego i bliskiej podczerwieni. Niedawno, opracował on także unikalną metodę optycznego monitorowania poziomu próżni przy użyciu spektroskopii luminescencyjnej. Ponadto, zajmuje się również wykorzystaniem zjawiska mechanoluminescencji w detekcji optycznej i projektowaniu innowacyjnych materiałów funkcjonalnych. Najnowszym osiągnięciem naukowym prof. Runowskiego jest opracowanie pierwszego nanomateriału wykazującego dualne, nieliniowe właściwości optyczne, tj. generację drugiej i trzeciej harmonicznej oraz tzw. luminescencję up-konwersyjną do zastosowań w nanofotonice, bioobrazowaniu, nowoczesnym zabezpieczeniu dokumentów i kodowaniu optycznym (pamięci optyczne).



<https://orcid.org/0000-0002-9704-2105>

## ABSTRACT

Optical pressure sensors, namely luminescent manometers, offer new possibilities for studying and monitoring changes in the physicochemical properties of materials under extreme conditions in a remote and non-invasive manner. This can be achieved through the monitoring and analysis of selected spectroscopic parameters, such as band intensity ratios, emission line shifts, or luminescent lifetimes. However, a limitation for optical readings usually arises from the quenching of the luminescent signal in the given material, i.e., in the active part of the sensor under elevated pressure conditions.

In this article, new strategies for the development of advanced and ultra-sensitive luminescent pressure sensors, mainly based on inorganic materials doped with lanthanide or d-block metal ions, will be presented and analyzed. Factors influencing the enhancement of luminescent signal intensity and sensor sensitivity will be discussed. These objectives can be achieved through the appropriate selection of the soft host matrices (of high compressibility), doping with various lanthanide and d-block metal ions, using interionic energy transfer, pressure-driven configurational crossover, as well as the use of materials exhibiting both photo- and mechanoluminescence phenomena. Finally, the development of bi-functional pressure and temperature sensors operating under extreme conditions will also be discussed.

Keywords: high-pressure sensors, optical sensing, luminescent (nano)materials, lanthanide ions, materials compression

Słowa kluczowe: sensory wysokiego ciśnienia, detekcja optyczna, (nano)materiały luminescencyjne, jony lantanowców, kompresja materiałów

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

DAC	– Komora diamentowa ( <i>ang. Diamond anvil cell</i> )
NIR	– Bliska podczerwień ( <i>ang. Near-infrared</i> )
Ln	– Lantanowiec ( <i>ang. Lanthanide</i> )
FWHM	– Szerokość połówkowa ( <i>ang. Full-width-at-half-maximum</i> )
LIR	– Stosunek intensywności luminescencji ( <i>ang. Luminescence intensity ratio</i> )

## WPROWADZENIE

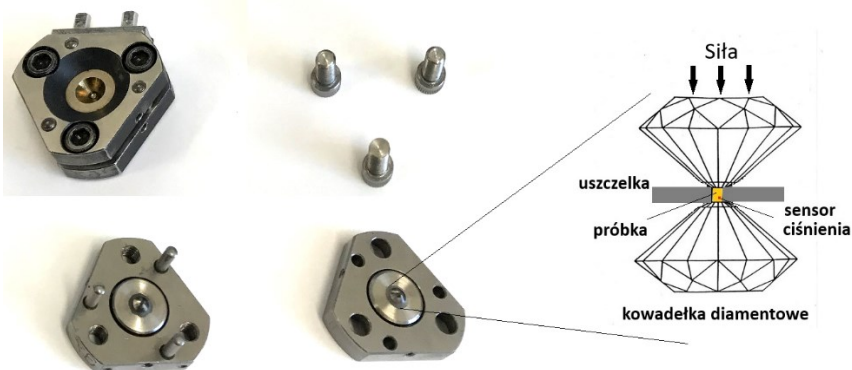
Po pierwsze, warto przypomnieć i mieć na uwadze, że każdy parametr fizyczny lub chemiczny, który zmienia się w funkcji ciśnienia, może być użyty jako parametr manometryczny [1]. Przechodząc do manometrii luminescencyjnej, każdy parametr podatny na zmiany ciśnienia, może być używany jako parametr manometryczny. Kluczowym czynnikiem charakteryzującym dany czujnik ciśnienia jest czułość. Jednakże, oprócz czułości występują też inne, często niedoceniane wskaźniki i parametry, które są istotne podczas opracowywania nowych manometrów luminescencyjnych, takie jak rozdzielczość, stabilność, zależność temperaturowa, a także zakres spektralny i ciśnieniowy pracy oraz łatwość techniczna monitorowania wybranego parametru.

Podobnie jak temperatura, ciśnienie jest kluczową wielkością fizyczną, która znacząco wpływa na charakterystykę materiałów [1–3]. Stąd też, dokładne i precyzyjne określenie ciśnienia w analizowanym układzie ma ogromne znaczenie w wielu obszarach przemysłowych i naukowych. Zazwyczaj, mówiąc o manometrach, myślimy o urządzeniach umożliwiających pomiar wartości ciśnienia powyżej ciśnienia atmosferycznego. Najczęściej stosowanym tradycyjnym manometrem jest manometr mechaniczny, który mierzy ciśnienie poprzez miarę odkształcenia jego elementów stałych. Generalnie, manometry mechaniczne lub elektryczne opierają się na zasadzie różnicowego, odkształceniowego, pojemnościowego lub piezorezystancyjnego pomiaru ciśnienia. Manometry zwykle są używane do pomiaru ciśnień w zakresie od kilku do tysięcy barów. Możemy wyróżnić: I) manometry niskociśnieniowe pracujące w zakresie od kilku milibarów do kilkudziesięciu barów, które mogą być używane do pomiaru ciśnienia gazu ziemnego w instalacjach gazowych w gospodarstwach domowych; II) manometry średniociśnieniowe, pracujące w zakresie od kilku do kilkuset barów stosowane np. w przemyśle chemicznym lub w układach hydraulicznych; III) manometry wysokociśnieniowe, które mogą pracować w zakresach sięgających 10 000 barów (1 GPa) i są używane np. w przemyśle naftowym lub gazowym, jak również manometry pracujące w zakresie jeszcze wyższych ciśnień, które typowo są czujnikami piezoelektrycznymi, rezonansowymi lub optycznymi, zazwyczaj umożliwiającymi monitorowanie ciśnienia do kilku GPa. Poza tym, występują oczywiście manometry pracujące w zakresie poniżej ciśnienia atmosferycznego, pozwalające na monitorowanie zmian obniżonego ciśnienia układu względem otoczenia, tj. próżni (jednakże nie są one przedmiotem tego opracowania).

Niemniej jednak, żadne z wymienionych manometrów wysokociśnieniowych nie mogą być łatwo zminiaturyzowane i używane w obszarach o rozmiarach mikrometrycznych czy nanometrycznych. Stąd też, nie są one w stanie dostarczać precyzyjnych odczytów ciśnienia w układach sub-mikrometrycznych. Ponadto, wymagają one stałego połączenia mechanicznego lub elektrycznego z mierzonym obiektem. Bariery te można pokonać, wprowadzając bezkontaktowe manometry mikro-

lub nanometryczne, które działają w oparciu o zdalne pomiary luminescencji, czyli emisji światła po uprzednim wzbudzeniu danego materiału [4,5].

Obecnie większość naukowców zajmujących się badaniami i opracowywaniem manometrów luminescencyjnych skupia się na luminoforach aktywowanych jonami lantanowców (Ln) lub metali d-elektronowych [1–32], które pod wpływem kompresji mogą działać jako optyczne, bezinwazyjne sensory ciśnienia, zwykle pracujące w zakresie od ułamków do kilku lub kilkudziesięciu GPa [23,24,32,33]. Mechanizm działania takich sensorów związany jest z badaniem ich własności optycznych zmieniających się pod wpływem wysokiego ciśnienia. Zwiększenie ciśnienia prowadzi do zmniejszenia się objętości materiałów (kompresji), a tym samym do skrócenia odległości międzyatomowych i wiązań. [34]. Efekty te mają poważne implikacje dla struktury poziomów energetycznych jonów optycznie aktywnych osadzonych w kompresowanych strukturach, wpływając na obserwowane właściwości spektroskopowe badanych materiałów [20,25,35]. Rosnące zainteresowanie optycznymi czujnikami wysokiego ciśnienia wynika z coraz większej dostępności i prostoty obsługi wysokociśnieniowej komory diamentowej (*ang. diamond anvil cell* - DAC). Komora taka umożliwia eksperymenty pod wysokim ciśnieniem i bieżące monitorowanie ich przebiegu dzięki przezroczystości diamentów w szerokim zakresie spektralnym, od UV do bliskiej podczerwieni (NIR) [1,2,34]. Układ taki (patrz **rysunek 1**) składa się z metalowej komory ciśnieniowej regulowanej śrubami lub membraną gazową, kowadeł diamentowych osadzonych na odpowiednich dyskach w komorze oddzielonych metalową uszczelką z wydrążonym otworem wypełnionym cieczą przenoszącą hydrostatyczne ciśnienie, w której zanurzona jest próbka do badań (wielkości  $\approx 100\text{-}500\ \mu\text{m}$ ) oraz kryształu luminoforu stanowiący optyczny sensor ciśnienia (wielkości  $\approx 10\text{-}50\ \mu\text{m}$ ).



Rysunek 1. Zdjęcia typowej wysokociśnieniowej komory diamentowej typu Merrill Bassett (lewa strona), oraz schemat wnętrza właściwej komory pomiarowej (prawa strona)

Figure 1. Photographs of a typical, Merrill Bassett type, high-pressure diamond anvil cell – DAC (left side), and a scheme of the interior of the measuring chamber (right side)

Typowy sposób monitorowania ciśnienia w komorze diamentowej DAC polega na analizie przesunięcia widma linii fluorescencji rubinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) [10,36–38]. Sensory rubinowe są najczęściej stosowane w eksperymentach wysokociśnieniowych, głównie ze względu na bardzo wydajną emisję, wielokrotną kalibrację w szerokim zakresie ciśnienia, prostotę wzbudzenia przy użyciu światła (z reguły wykorzystuje się tanie, zielone lasery diodowe emitujące przy 532 nm) i detekcji sygnału, dostępność kryształów rubinu (zarówno syntetycznych, jak i naturalnych) na całym świecie, a także ze względu na historyczne powody – pierwsze zastosowanie (charakter pionierski) [1–3,34,36]. Niemniej jednak ze względu na pewne ograniczenia czujników rubinowych, takie jak silna zależność od temperatury położenia spektralnego jego linii emisyjnych i stosunkowo niska czułość na ciśnienie, obecnie badacze starają się pokonać te ograniczenia i opracować nowe materiały (tj. optyczne manometry) o znacznie lepszej czułości, sprawności i zoptymalizowanych pozostałych parametrach [5,22,24,31]. Materiały typowo proponowane jako optyczne manometry wysokociśnieniowe to nieorganiczne luminofory oparte na złożonych tlenkach, fluorkach, krzemianach, wanadanach, fosforanach, itp., zwykle domieszkowane jonami  $\text{Ln}^{2+}$  lub  $\text{Ln}^{3+}$  (np.  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) lub jonami metali d-elektronowych (np.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) [1–32]. Ponadto, rozwijane są różne nowe strategie pomiaru ciśnienia, oparte nie tylko na przesunięciu linii emisji, ale również na wykorzystaniu stosunku intensywności luminescencji (LIR), czasu zaniku emisji lub szerokości pasma [4,5,7,24–27,39]. Każde podejście ma swoje zalety i wady, np. prostotę w detekcji przesunięcia linii spektralnej, możliwość automatycznego monitorowania ciśnienia i mapowania 2D/3D w przypadku czujników opartych na LIR, detekcję z rozdzielczością czasową unikającą zakłócającej fluorescencji tła w przypadku manometrów opartych na czasie zaniku luminescencji, i tak dalej.

## 1. OGÓLNE UWAGI DOTYCZĄCE LUMINESCENCYJNYCH CZUJNIKÓW WYSOKIEGO CIŚNIENIA

### 1.1. INTENSYWNOŚĆ SYGNAŁU

Należy zauważyć, że znaczenie intensywności sygnału danego czujnika jest często niedoceniane i pomijane w różnych badaniach. W trakcie kompresji materiałów zazwyczaj pogarsza się intensywność sygnału luminescencyjnego, a stosunek sygnału do szumu znacznie się obniża, co skutkuje gorszą rozdzielczością pomiaru ciśnienia przy wyższych wartościach ciśnienia i może nawet w końcu prowadzić do zaniku obserwowanej luminescencji. Efekt ten jest związany głównie ze zwiększonym wygaszaniem bezpromienistym w wysokim ciśnieniu, co jest następstwem skrócenia średnich odległości między jonami, a także zwiększonych naprężeń i defektów krystalicznych w skompresowanych strukturach. Stąd też badania mające na celu poprawę intensywności sygnału sensorów optycznych są

niezwykle istotne. Bardzo ważne jest aby zbadać początkową intensywność sygnału badanego materiału aktywnego czujnikowego, a następnie sprawdzić jak zmienia się intensywność sygnału w zależności od przyłożonego ciśnienia.

## 1.2. ODWRACALNOŚĆ I STABILNOŚĆ

Wielką wagę ma zbadanie, czy zmiany wywołane ciśnieniem wynikają z odkształceń elastycznych czy plastycznych w obrębie skompresowanych struktur. Ocena odwracalności w takich zjawiskach może być przeprowadzona poprzez prowadzenie eksperymentów podczas cykli kompresji-dekompresji, szczególnie podczas obniżania ciśnienia. Niemniej jednak, powszechnie wiadomo, że materiały skompresowane wykazują pewne efekty histerezy w ich właściwościach strukturalnych i spektroskopowych po zakończeniu pełnego cyklu kompresji-dekompresji. Należy pamiętać, iż dobry sensor optyczny nie powinien wykazywać przemian fazowych w możliwie jak najszerszym zakresie ciśnienia, gdyż przemiany takie z reguły zaburzają monotoniczność i odwracalność zmian spektroskopowych.

## 1.3. DOKŁADNOŚĆ I PRECYZJA

Dokładność i precyzja pomiaru ciśnienia są fundamentalnymi wskaźnikami jakości dla manometrów luminescencyjnych, które wpływają na końcową sprawność czujnika, w tym na rozdzielczość pomiaru ciśnienia. Ogólnie rzecz biorąc, w przypadku czujników opartych na przesunięciu pasma, wąskie linie emisyjne w przypadku przejść wzbronionych zazwyczaj zapewniają dobrą precyzję pomiaru (środek pasma może być łatwo i jednoznacznie określony), ale niską czułość (ze względu na niewielkie przesunięcie widmowe), podczas gdy szerokie pasma emisyjne w przypadku przejść dozwolonych mogą zapewnić dużą czułość i dokładność (duże przesunięcie) przy niższej precyzji monitorowania ciśnienia (niepewność określenia środka pasma wzrasta wraz z jego szerokością). Do wąskopasmowych emiterów zwykle zaliczamy materiały aktywowane różnymi jonami  $\text{Ln}^{3+}$ , których emisje 4f-4f pochodzą of przejść wzbronionych przez reguły wyboru (np.  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+/3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) oraz niektóre jony metali d-elektronowych, np. przejścia spinowo wzbronione w jonach  $\text{Cr}^{3+}$  lub  $\text{Mn}^{4+}$  ( ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ ). Z drugiej strony większość materiałów aktywowanych jonami metali bloku d może działać jako czujniki szeroko pasmowe, podobnie jak niektóre jony  $\text{Ln}^{3+}$  i  $\text{Ln}^{2+}$ , których mechanizmy luminescencji są kontrolowane przez dozwolone przejścia 5d-4f, takie jak  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  czy  $\text{Tm}^{2+}$ .



#### 1.4. ZAKRES SPEKTRALNY

W przypadku kompresji materiałów wykazujących emisję światła widzialnego po ich uprzednim wzbudzeniu (tj. luminoforów), czyli pomiarów luminescencji wysokociśnieniowej, wybór odpowiedniego czujnika ma ogromne znaczenie. Użycie czujnika optycznego emitującego w tym samym zakresie co badany materiał (luminofor) może być bardzo uciążliwe i istotnie utrudnić lub nawet uniemożliwić pomiar luminescencji ze względu na interferencje spektralne, czyli na nakładanie się pasma emisji użytego sensora ciśnienia z widmem emisji próbki luminescencyjnej (badanego analitu), które emitują zwykle również w zakresie widzialnym. W takim przypadku użycie czujnika emitującego tylko w zakresie UV lub bliskiej podczerwieni (NIR) może być dobrym wyborem.

#### 1.5. ZAKRES DETEKCJI CIŚNIENIA

Inną kwestią jest zakres ciśnień roboczych czujnika, który może być ograniczony występowaniem przejść fazowych, amorfizacją próbki, pogorszeniem sygnału, itp. Dlatego też wybór optymalnego czujnika dostosowanego do charakterystyki prowadzonych pomiarów ma kluczowe znaczenie. Innymi słowy, jeśli chce się przeprowadzić eksperymenty przy bardzo wysokich wartościach ciśnienia, np. około 30-100 GPa, zaleca się korzystanie z dokładnie przebadanych i rutynowo stosowanych sensorów o wysokiej stabilności ciśnieniowej i umiarkowanej czułości, takich jak rubin czy  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ , które zostały już wielokrotnie skalibrowane w tym zakresie.

#### 1.6. FORMA I ROZMIAR CZUJNIKA

Forma danego materiału (czujnika) oraz jego rozmiar mogą również odgrywać istotną rolę w pomiarach wysokociśnieniowych. Mianowicie, korzystając z pojedynczego, mikrometrycznego kryształu sensora, możliwe jest ręczne manipulowanie nim przy użyciu prostego mikroskopu stereoskopowego i umieszczenie go w pożądanym miejscu komory ciśnieniowej. Z drugiej strony, wykorzystanie nano-metrycznych czujników (tj. nanocząstek) może znacznie poprawić rozdzielczość przestrzenną pomiaru, umożliwiając wykrycie zmian ciśnienia w ograniczonych obszarach o bardzo małym rozmiarze. Ponadto takie nanomanometry mogą być stosowane w postaci koloidalnego roztworu, który może być jednociele rozprowadzony w całej komorze ciśnieniowej, ułatwiając proces jej ładowania i gwarantując uśredniony odczyt ciśnienia z całej objętości komory pomiarowej.

## 2. MANOMETRY LUMINESCENCYJNE OPARTE O PRZESUNIĘCIE PASMA EMISJI

### 2.1. RUBIN - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$

Pionierskim luminescencyjnym (optycznym) czujnikiem wysokociśnieniowym był kryształ rubinu, który po raz pierwszy został użyty w 1972 roku przez Formana i innych [36], skalibrowany do 2,3 GPa, a następnie poddany dalszym kalibracjom w kolejnych latach do około 200 GPa lub nawet wyżej [10,37,38]. Zasada działania tego czujnika opiera się na badaniu przesunięcia ciśnieniowego linii fluorescencji R1 (położonej w okolicach  $\approx 694$  nm) jonu aktywatora  $\text{Cr}^{3+}$  w rubinie, z wartością przesunięcia  $\approx 0,36$  nm/GPa. Mechanizm tego przesunięcia związany jest ze skróceniem się wiązań w kompresowanej strukturze  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , prowadząc do zwiększenia się ich stopnia kowalencyjności, co skutkuje w zwiększeniu się efektu nefeloauksetycznego, powodując zmniejszenie się różnicy energii między stanem podstawowym ( $^4\text{A}_2$ ) i wzbudzonym ( $^2\text{E}$ )  $\text{Cr}^{3+}$ , a w konsekwencji przesunięcie się ku czerwieni linii emisyjnej rubinu. Kryształy rubinu są wciąż najczęściej stosowanymi czujnikami luminescencyjnymi, ze względu na łatwość detekcji sygnału (bardzo silna fluorescencja); niską cenę i wygodne użycie małych, naturalnych kryształów lub syntetycznych sfer rubinowych; łatwość wzbudzania za pomocą tanich laserów diodowych emitujących w zakresie niebieskim i zielonym, dzięki dużej absorpcji rubinu w szerokim zakresie spektralnym ( $\approx 350$ - $650$  nm); brak przejść fazowych indukowanych ciśnieniem. Niemniej jednak czujniki rubinowe nie są doskonałe. Po pierwsze, istnieje silna zależność temperaturowa położenia spektralnego linii R1 ( $\approx 0,007$  nm/K), co utrudnia jednoczesne pomiary w ekstremalnych warunkach temperatury i ciśnienia [5]. Ponadto wspomniana już stała przesunięcia, czyli podatność na zmiany ciśnienia, nie jest zadowalająca dla niektórych zastosowań wymagających większej dokładności i rozdzielczości, szczególnie na początkowym etapie kompresji (poniżej  $\approx 1$  GPa), gdzie mogą wystąpić istotne zjawiska, zwłaszcza w przypadku bardzo miękkiego materiału organicznego. Dodatkowym mankamentem bazującej na rubinie metody jest bliskie widmowe położenie linii R1 i R2 (początkowo oddzielone tylko  $\approx 1,5$  nm), co może prowadzić do ich wzajemnego nakładania się wraz ze wzrostem ciśnienia, głównie z powodu niehydrostatyczności mediów przenoszących ciśnienie (po ich zestaleniu) przy wyższych wartościach ciśnienia [1]. Dlatego rośnie zainteresowanie opracowywaniem nowych czujników ciśnienia, pozbawionych wspomnianych ograniczeń.

## 2.2. BORANY STRONTU DOMIESZKOWANE JONAMI LANTANOWCÓW (II)

Pierwszym realnym kandydatem na dobrą alternatywę dla rubinu można uznać  $\text{Sm}^{2+}$  osadzony w różnych matrycach boranów strontu. Taki czujnik, a mianowicie mikrokrystaliczny  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ , został po raz pierwszy opracowany przez Leger i innych w 1990 roku [40], a następnie dalsze prace nad nim prowadzili Datchi [12] i Rashchenko [13]. Materiał ten może być wzbudzany w szerokim zakresie spektralnym ( $\approx 225\text{-}550\text{ nm}$ ) i wykazuje silny sygnał luminescencyjny, cechujący się wyjątkowo wąską i pojedynczą linią emisji (FWHM  $\approx 0,1\text{-}0,2\text{ nm}$ ), początkowo położoną przy  $685\text{ nm}$ . Linia ta może być łatwo odróżniona od potencjalnej luminescencji tła, zapewniając precyzyjne określenie ciśnienia. Te unikalne cechy wynikają z wzbronionego charakteru przejścia promienistego  $4f\text{-}4f$  jonu  $\text{Sm}^{2+}$ , a mianowicie linii  $0\text{-}0$ . Wartość przesunięcia ciśnieniowego tego czujnika opartego na  $\text{Sm}^{2+}$  jest nieco niższa niż dla rubinu, tj.  $\approx 0,25\text{ nm/GPa}$ , ale w przeciwieństwie do rubinu jest praktycznie niezależna od temperatury ( $\approx 10^{-4}\text{ nm/K}$ ), co pozwala na rzetelne i dokładne pomiary w skrajnych warunkach ciśnienia i temperatury. Warto zauważyć, że domieszkowane jonami  $\text{Sm}^{2+}$  borany strontu można syntetyzować jako nanocząstki, np.  $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{2+}$ , o bardzo podobnych parametrach manometrycznych jak omawiany powyżej  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ , co rozszerza zastosowanie takiego czujnika ciśnienia do obszarów sub-mikrometrycznych [6].

Aby zwiększyć intensywność sygnału luminescencji jonów Ln(II) w strukturze krystalicznej  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ , można ją dodatkowo domieszkować jonami  $\text{Eu}^{2+}$ , które mogą być skutecznie pobudzone światłem UV i przekazywać energię sąsiednim jonom Ln(II), posiadającym stany wzbudzenia o niższej energii i emitującym w widzialnej części widma. Postępując według tego podejścia, intensywność emisji  $\text{Sm}^{2+}$  można zwiększyć o kilkadziesiąt razy, co skutkuje bardzo dobrym sygnałem luminescencyjnym również w warunkach bardzo wysokiego ciśnienia [41].

Zheng i inni [20] zaproponowali nową strategię poprawy intensywności sygnału optycznych czujników ciśnienia bezpośrednio w komorze DAC, tj. przez kompresję badanego materiału. W swojej pracy autorzy wykorzystali zjawisko międzysystemowego przeniesienia elektronu ( $5d\text{-}4f$ ) indukowane temperaturą i ciśnieniem w jonach  $\text{Eu}^{2+}$  domieszkowanych w strukturze krystalicznej  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ . To zjawisko doprowadziło do ogromnego wzmocnienia sygnału (o 3 rzędy wielkości) rzadko obserwowanych wąskich pasm emisji  $4f\text{-}4f$  w UV jonu  $\text{Eu}^{2+}$ . Ponadto dzięki obecności wąskiego pasma emisji w zakresie UV (przy około  $363\text{ nm}$ ), można uniknąć interferencji spektralnej w przypadku badań ciśnieniowych innych luminoforów emitujących w zakresie widzialnym, które to często nakładają się z emisją rubinu i  $\text{Sm}^{2+}$ .

### 2.3. POZOSTAŁE SENSORY

Obecnie podejmowane są liczne starania dotyczące opracowywania nowych luminescencyjnych sensorów wysokiego ciśnienia opartych o przesunięcie widmowe pasm/linii emisyjnych, o coraz to większych stałych przesunięcia w ciśnieniu, tj. o coraz większej podatności na ściskanie materiału i silniejszej odpowiedzi spektroskopowej. Jednym z pierwszych czujników o znacząco większym przesunięciu niż rubin czy  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$  był  $\text{SrFCl}$  domieszkowany również jonami  $\text{Sm}^{2+}$ , którego czułość ciśnieniowa wynosi  $\approx 1,1$  nm/GPa [42,43]. Podobnie jak omawiane wcześniej boranu strontu, związek ten ma bardzo wąską linię emisyjną związaną z przejściem 0-0 (4f-4f) jonu  $\text{Sm}^{2+}$ . Niestety, jego emisja wykazuje silną zależność temperaturową, jak również jest mocno wygaszana w ciśnieniu, ograniczając jego stosowalność do ok 20 GPa. Następnym kandydatem na czujnik był fluoroapatyt -  $\text{Y}_6\text{Ba}_4(\text{SiO}_4)_6\text{F}$  domieszkowany jonami  $\text{Ce}^{3+}$  o szerokim paśmie emisji (niebieska luminescencja), którego przesunięcie ciśnieniowe wynosi  $\approx 0,63$  nm/GPa [7]. Sensor ten może pracować do ponad 30 GPa, a jego sygnał luminescencyjny tylko nieznacznie maleje w ciśnieniu (a początkowo nawet rośnie). Dalej można wymienić  $\text{Y}_2\text{Ge}_{0.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$ , gdzie szerokopasmowa emisja  $\text{Pr}^{3+}$  (5d-4f) wykazuje przesunięcie  $\approx 1.28$  nm/GPa [30]. Kolejny sensor o większym przesunięciu to  $\text{BaLi}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$  ( $\approx 1.58$  nm/GPa) [21]. Działa on do co najmniej 20 GPa, ale jego przesunięcie widmowe wykazuje odstępstwa od monotoniczności w początkowym zakresie ciśnienia (do ok 5 GPa), co może utrudniać jego wykorzystanie jako czujnika. W dalszej kolejności możemy wymienić obiecujący sensor pracujący w zakresie NIR (około 1500 nm), oparty o  $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ , gdzie wykorzystano emisję podczerwoną jonu  $\text{Er}^{3+}$ , a dokładnie wąską linię emisyjną jednego z jego podpoziomów pola krystalicznego o przesunięciu  $\approx 1.77$  nm/GPa [44]. Kolejny obiecujący sensor oparty jest o szerokopasmową, niebieską emisję  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}:\text{Ce}^{3+}$ , wykazujący przesunięcie  $\approx 3.00$  nm/GPa dla pasma emisji  $\text{Ce}^{3+}$ . Sensor ten działa do co najmniej 10 GPa (nie prowadzono badań w wyższym ciśnieniu), intensywność jego sygnału rośnie ponad 2-krotnie w ciśnieniu, a co najważniejsze wykazuje znikomą zależność temperaturową [22]. Dalej można wymienić  $\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$  którego przesunięcie jest jeszcze większe, a mianowicie  $\approx 5.21$  nm/GPa dla szerokiego pasma jonu  $\text{Eu}^{2+}$ . Sensor ten działa w zakresie do 16 GPa, jednak jego pasmo emisji jest niesymetryczne i niejednorodnie poszerzone ze względu na występowanie kilku otoczeń koordynacyjnych dla jonu emitera, co niekorzystnie wpływa na optyczną detekcję ciśnienia przy wykorzystaniu go jako czujnika. Jeszcze większym przesunięciem spektralnym w ciśnieniu charakteryzuje się niedawno opublikowany sensor oparty o nieorganiczne mikrosfery  $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{2+}$ , a mianowicie  $\approx 9.69$  nm/GPa [23]. Może on działać do około 8 GPa (ze wzglę-

du na występowanie przemiany fazowej w wyższym ciśnieniu), wykazując wyraźną zmianę koloru luminescencji od niebiesko-zielonej w warunkach atmosferycznym do żółtej w wysokim ciśnieniu (przy ok 7-8 GPa). Kolejny sensor oparty o związek  $\text{BaCN}_2:\text{Eu}^{2+}$  został przebadany jako czujnik tylko do ok 5 GPa, ale wykazuje on ogromne przesunięcie widmowe w ciśnieniu dla szerokiego pasma emisji  $\text{Eu}^{2+}$ , tj.  $\approx 19$  nm/GPa [45]. Obecnie (2023), rekordzistą jeśli chodzi o stałą przesunięcia widmowego w ciśnieniu jest  $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}^{3+}$ , w którym szerokopasmowa emisja  $\text{Cr}^{3+}$  przesuwana się aż o  $\approx 23,63$  nm/GPa [24]. Sensor ten pracuje w zakresie NIR ( $\approx 900$ -1100 nm), pozwalając na wysoce czułe monitorowanie ciśnienia do około 7 GPa. W Tabeli 1 można znaleźć porównanie charakterystyki ciśnieniowej najczęściej używanych i najbardziej czułych sensorów luminescencyjnych opartych o przesunięcie widmowe pasma emisji

Tabela 1. Porównanie czułości luminescencyjnych sensorów wysokiego ciśnienia opartych o przesunięcie linii emisyjnej

Table 1. Comparison of the sensitivity of luminescent high-pressure sensors based on the emission line shift

Związek (matryca)	Jon emitera	Położenie pasma (nm)	Przesunięcie pasma (nm/GPa)	Literatura
Rubin ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ )	$\text{Cr}^{3+}$	694	0,36	[10,36–38]
$\text{SrB}_4\text{O}_7$	$\text{Sm}^{2+}$	685	0,25	[12,13,40,41]
$\text{SrB}_2\text{O}_4$	$\text{Sm}^{2+}$	685	0,25	[6]
$\text{SrFCl}$	$\text{Sm}^{2+}$	690	1,1	[42,43]
$\text{Y}_6\text{Ba}_4(\text{SiO}_4)_6\text{F}$	$\text{Ce}^{3+}$	465	0,63	[7]
$\text{Y}_2\text{Ge}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_5$	$\text{Pr}^{3+}$	320	1,28	[30]
$\text{BaLi}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{N}_6$	$\text{Eu}^{2+}$	532	1,58	[21]
$\text{NaBiF}_4$	$\text{Er}^{3+}$	1500	0,80	[9]
$\text{YVO}_4$	$\text{Er}^{3+}$	1605	1,77	[44]
$\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$	$\text{Ce}^{3+}$	395	3,00	[22]
$\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Eu}^{2+}$	495	5,21	[46]
$\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$	$\text{Eu}^{2+}$	500	9,69	[23]
$\text{BaCN}_2$	$\text{Eu}^{2+}$	660	19	[45]
$\text{LiScGeO}_4$	$\text{Cr}^{3+}$	1100	23,63	[24]

### 3. SENSORY OPARTE O ZMIANY INNYCH PARAMETRÓW SPEKTROSKOPOWYCH

Obecnie badane są również inne strategie optycznego, tj. luminescencyjnego pomiaru ciśnienia, oparte nie tylko na przesunięciu linii emisji, ale również na wykorzystaniu stosunków intensywności luminescencji (metoda LIR – ang. *luminescence intensity ratio*), czasu zaniku emisji, szerokości spektralnej linii emisyjnej czy nawet intensywności pojedynczego pasma [4,5,7,24–27,39]

Jeśli chodzi o metodę LIR, tzw. „ratiometryczna” detekcja ciśnienia, niedawno pojawiło się kilka prac z grupy Ł. Marciniaka [24–26,47], w których autorzy wykorzystali stosunki intensywności emisji  $\text{Cr}^{3+}$  do wyznaczania wysokiego ciśnienia (do 10 GPa) wspomnianą metodą. Pomiary wykonywane tą metodą przy wykorzystaniu optycznie aktywnych jonów  $\text{Cr}^{3+}$  w różnych matrycach nieorganicznych charakteryzują się z reguły dużą czułością względną (sięgająca nawet  $\approx 120\%/GPa$ ) i małą zależnością temperaturową, co pozwala na pomiary w warunkach ekstremalnych ciśnienia i temperatury. Warto zauważyć, że metoda ta pozwala potencjalnie w dość łatwy sposób zautomatyzować pomiar ciśnienia przy użyciu detekcji dwkanałowej i zestawu filtrów pasmowych, co może pozwolić na późniejsze mapowanie ciśnienia w przestrzeni 2D a nawet 3D. Dostępne są również inne opracowania naukowe pokazujące możliwość wykorzystania metody LIR do pomiarów ciśnienia, wykorzystujące materiały aktywowane jonami lantanowców, tj.  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  [5,27,32].

Jeśli chodzi o wykorzystanie emisyjnych czasów życia jonów lantanowców do pomiarów ciśnienia, obecnie jest tylko jedna praca pokazująca wykorzystanie up-konwersyjnych nanocząstek  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  wzbudzanych w zakresie NIR (980 nm) [4], czyli w obszarze całkowicie innym niż zakres wzbudzenia dla rubinu, jak i dla większości innych luminoforów, co pozwala na uniknięcie niepożądanego emisji tła. W omawianej pracy, badacze skorelowania odwracalne zmiany czasów zaniku emisji up-konwersyjnej jonów  $\text{Er}^{3+}$  z ciśnieniem (do ponad 5 GPa) w cyklu kompresji-dekompresji, poprzez zastosowanie odpowiedniej funkcji wielomianowej. Dokładność tej metody wynosi  $\approx 0.1$  GPa, co pozwala z powodzeniem na wyznaczanie ciśnienia w układzie. Dodatkowo stabilność przygotowanego koloidu nanocząstek pozwala na jego łatwą aplikację w komorze ciśnieniowej jak i w innych mikroskopijnych przestrzeniach.

Na chwilę obecną jest kilka prac pokazujących wykorzystanie odwracalnych zmian szerokości połówkowej (FWHM) pasm wzbudzenia lub emisji do wykrywania ciśnienia, przy użyciu różnych jonów lantanowców ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{2+/3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ) [5,7,39,48]. W ciśnieniu z reguły szerokość obserwowanych pasm się poszerza, co jest konsekwencją tego, że wraz ze wzrostem ciśnienia rośnie siła pola krystalicznego, zwiększa się sprzężenie typu elektron-fonon, potęgują się napięcia i naprężenia w kryształach, jak również pojawiają się nowe defekty w sieci krystalicznej. Należy jednak zaznaczyć, że stosując taką metodę w nowym miejscu/układzie należy wykonać odpowiednią rekaliczację wykorzystywanego sensora, gdyż jest ona czuła na tzw. efekty aparaturowe (np. sprzętowe poszerzenie linii emisyjnej związane z ograniczoną rozdzielczością układu detekcyjnego, jak również wpływ rodzaju detektora na czułość pomiaru w danym zakresie spektralnym). Co więcej istotny wpływ na poszerzenie linii emisyjnej w ciśnieniu

może mieć efekt (nie)hydrostatyczności w komorze ciśnieniowej w zależności od stosowanego medium i zakresu ciśnień.

Kolejne ciekawe podejście do pomiaru w zakresie  $\approx 1-100$  bar zaprezentowane jest w pracy Zheng i in. [49], gdzie do pomiarów zmian ciśnienia wykorzystano zjawisko mechanoluminescencji materiału  $\text{ZnS}/\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ . W tym przypadku mechaniczny bodziec/siła działająca na aktywny materiał mechanoluminescencyjny generuje emisję światła widzialnego, której intensywność jest liniowo proporcjonalna do zastosowanej siły/ciśnienia. Taka zależność jest ważna dla czystego materiału stałego (proszku). Natomiast w przypadku próbki wydrukowanej w 3D w żywicy polimerowej, sygnał mechanoluminescencyjny jest proporcjonalny do kwadratu nacisku wywieranego podczas mechanicznego wpływu, ze względu na elastyczne deformacje materiału.

#### 4. DWUFUNKCYJNE SENSORY CIŚNIENIA I TEMPERATURY

Dwufunkcyjne czujniki ciśnienia i temperatury można podzielić na dwie główne kategorie, tj. na czujniki pozwalające na wykrycie obu wielkości działające z wykorzystaniem tego samego parametru spektroskopowego lub wykorzystujące odrębny parametr niezależny od temperatury do pomiaru ciśnienia i odwrotnie. Jak można się spodziewać, pierwsza kategoria jest znacznie bardziej powszechna i często opisywana w literaturze, głównie ze względu na prostotę zasady działania oraz wzajemne zależności większości cech luminescencji od ciśnienia i temperatury. Jednak takie czujniki nie zapewniają niezawodnego pomiaru ciśnienia w zmiennych warunkach temperaturowych i odwrotnie. Innymi słowy, jeżeli dokładnie ten sam parametr spektroskopowy zależy od dwóch różnych parametrów fizycznych oznacza to, że wskazania takiego dwufunkcyjnego czujnika mogą być wątpliwe, gdyż nie ma pewności czy obserwowane zmiany jego właściwości spektroskopowych zostały wywołane poprzez zmianę ciśnienia czy temperatury, co negatywnie wpływa na jego wiarygodność. Natomiast w przypadku drugiej kategorii istnieje znacznie mniej doniesień na temat takich prawdziwie dwufunkcyjnych czujników, jednak są one znacznie bardziej niezawodne do pomiarów w skrajnych warunkach zarówno ciśnienia, jak i temperatury.

##### 4.1. SENSORY OPARTE O TEN SAM PARAMETR SPEKTROSKOPOWY

Pierwszym dwufunkcyjnym czujnikiem ciśnienia i temperatury wykorzystującym ten sam parametr spektroskopowy był rubin. Niezależnie w 1999 roku Rekhi i inni [11] oraz Gibson i Chernuschenko [50] wykorzystali zależność temperaturową przesunięć spektralnych linii fluorescencji R1 i R2 jonu  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d\lambda/dT \approx 0,007$  nm/K) w mikrokryształicznych kryształach rubinu jak i w pojedynczych

warstwach rubinowych do zastosowań w pomiarach temperatury. Badacze potwierdzili możliwość pomiaru temperatury do 600°C w warunkach wysokiego ciśnienia wynoszącego 15 GPa w komorze DAC, stosując ten sam sposób co w przypadku pomiarów ciśnienia.

Następnie Romanenko i inni [51] donieśli o użyciu  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$  do pomiaru ciśnienia i temperatury do 7 GPa i 450°C ( $\pm 8$  °C). Autorzy skalibrowali przesunięcia spektralne kilku wąskich linii emisyjnych  $\text{Sm}^{2+}$  w ciśnieniu i temperaturze. Wszystkie zaobserwowane linie emisyjne przesunęły się ku czerwieni wraz z ciśnieniem (przy różnych stałych przesunięcia), a w przypadku temperatury zaobserwowano zarówno przesunięcia ku czerwieni jak i ku niebieskiej części widma.

Wykorzystując emisje jonów  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Sm}^{2+}$  w tej samej matrycy boranu strontu, możliwe jest przeprowadzenie pomiaru ratiometrycznego (przy użyciu stosunków intensywności pasm emisyjnych – LIR) ciśnienia, z maksymalną czułością wynoszącą 13,8 %/GPa [27]. W tym przypadku wykorzystano zintegrowane intensywności pasm  $\text{Eu}^{2+}$  oraz  $\text{Sm}^{2+}$ , a ich stosunek intensywności był skorelowany z ciśnieniem za pomocą dopasowania wielomianowego. Zakres działania tego czujnika mieści się w przedziale od około 10 do 40 GPa. Ponadto, opracowany czujnik ciśnienia umożliwi również optyczne wykrywanie lokalnej temperatury, zarówno w trybie LIR, jak i opartym na czasie zaniku luminescencji.

W kolejnej pracy Zheng i inni [39] opracowali czujnik oparty na tej samej matrycy boranowej ( $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ) domieszkowanej jonami  $\text{Tm}^{2+}$ . Ten materiał ma szerokie pasmo emisji położone przy ok 600 nm, związane z dozwolonym przejściem 5d-4f jonu  $\text{Tm}^{2+}$ . W tym przypadku autorzy wykorzystali przesunięcie pasma i jego FWHM jako parametry manometryczne, oba umożliwiające równoczesne pomiary ciśnienia (do  $\approx 13$  GPa) i temperatury. Maksymalna czułość tego sensora wynosiła  $\approx 0,43$  nm/GPa (w trybie przesunięcia pasma) i  $\approx 0,89$  nm/GPa (w trybie FWHM).

#### 4.2. SENSORY OPARTE O RÓŻNE PARAMETRY SPEKTROSKOPOWE

Pierwszy dwufunkcyjny czujnik ciśnienia i temperatury wykorzystujący różne parametry spektroskopowe został opublikowanych w 2012 roku przez León-Luis i in. [18] Autorzy wykazali możliwość pomiaru ciśnienia i temperatury przy użyciu luminescencji jonów  $\text{Nd}^{3+}$  domieszkowanych w matrycy  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ . Wykorzystano przesunięcia różnych linii emisyjnych  $\text{Nd}^{3+}$  do pomiaru ciśnienia do 12 GPa, o maksymalnej czułości ciśnieniowej przesunięcia wynoszącej 11,3  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Wykorzystując metodę LIR, przeprowadzono optyczne pomiary temperatury w zakresie kriogenicznym od 10 do 300 K, z maksymalną czułością 6,7 %/K. Wykorzystane linie emisyjne  $\text{Nd}^{3+}$  praktycznie nie przesuwają się



w temperaturze, więc monitorowanie ich przesunięcia spektralnego pozwala jednocześnie na wyznaczanie ciśnienia. Jednak względne intensywności pasm emisji  $\text{Nd}^{3+}$  również zmieniają się wraz z ciśnieniem, co utrudnia wyznaczanie temperatury metodą LIR w warunkach wysokiego ciśnienia.

Następnie Runowski i in. [5] wykorzystali nanocząstki up-konwersyjne (wzbudzone laserem NIR o dł. fali w zakresie 975-980 nm) fosforanu lantanu domieszkowane jonami  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Tm}^{3+}$  do pomiaru temperatury (do 773 K) metodą LIR przy użyciu poziomów termalizowanych  $\text{Tm}^{3+}$  (700/800 nm) oraz pomiaru ciśnienia (do 25 GPa) na podstawie przesunięcia pasma emisji  $\text{Tm}^{3+}$  (przy 800 nm) o czułości 0,25 nm/GPa. Obie metody pomiaru skutkowały w dość przybliżonych szacunkach wyznaczonej wartości ciśnienia, w granicach  $\pm 1$  GPa. Ze względu na znaczący wpływ temperatury na oba parametry manometryczne, autorzy nie byli w stanie określić ciśnienia w warunkach podwyższonej temperatury. Niemniej jednak udało im się wykryć zmiany temperatury w warunkach wysokiego ciśnienia z dokładnością  $\pm 4$  K, tj. w komorze DAC, gdzie materiał był jednocześnie ściskany (do  $\approx 5$  GPa) i podgrzewany do  $\approx 475$  K.

Anotniak i in. [9] zsyntetyzowali nanocząstki  $\text{NaBiF}_4$  domieszkowane jonami  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  i wykorzystali je jako czujniki optyczne pracujące w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni (NIR). Do pomiaru ciśnienia autorzy wykorzystali przesunięcie widmowe wąskich pasm emisji  $\text{Er}^{3+}$  w zakresie NIR (przy 1500 nm), związanych z podpoziomami pola krystalicznego jonu  $\text{Er}^{3+}$ , o maksymalnej czułości  $\approx 0,8$  nm/GPa. Wykorzystane pasmo emisyjne prawie nie przesuwa się w temperaturze, co pozwala na optyczne monitorowanie ciśnienia w warunkach podwyższonej temperatury. Natomiast do pomiaru temperatury autorzy wykorzystali powszechnie stosowaną procedurę w termometrii luminescencyjnej, tj. stosunek LIR przejść termalizowanych jonów  $\text{Er}^{3+}$  (525/550 nm). Niestety, wykorzystany parametr temperaturowy LIR wykazywał także zależności ciśnieniowe, utrudniając jednoczesne wykrywanie temperatury w warunkach podwyższonego ciśnienia.

Goderski i in. [31] wykorzystali podobne podejście dla mikrometrycznych, up-konwersyjnych cząstek  $\text{YF}_3$  domieszkowanych jonami  $\text{Yb}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$ . Autorzy także wykorzystali jony  $\text{Er}^{3+}$  i wspomnianą powyżej metodę LIR do wyznaczania temperatury, a do pomiaru ciśnienia użyli jednego z podpoziomów pola krystalicznego jonu  $\text{Er}^{3+}$  (czerwona emisja przy około 660 nm), z czułością rzędu  $\approx 0,2$  nm/GPa, o małej zależności temperaturowej ( $\approx 0,004$  nm/K), co pozwala na optyczne wykrycie ciśnienia w warunkach zmiennych temperatur. Dodatkowo, dzięki stałej wartości wspomnianego parametru LIR w ciśnieniu, wykazano możliwość monitorowania temperatury w warunkach wysokiego ciśnienia w komorze ciśnieniowej DAC. Wykorzystując kryształy rubinu i termoparę jako czuj-

czujniki referencyjne, dokładności pomiarów ciśnienia i temperatury w warunkach ekstremalnych oszacowano na  $\approx 0,2-0,3$  GPa i  $\leq 5$  K.

## UWAGI KOŃCOWE

W niniejszej pracy przeglądowej przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat luminescencyjnych sensorów wysokiego ciśnienia. Omówiono również nowe strategie pozwalające na zwiększenie czułości, rozdzielczości, funkcjonalności i ogólnej sprawności omawianych sensorów. Co więcej, omówiono po krótko istotne, a często pomijane aspekty techniczne, które są ważne przy wykorzystaniu danego czujnika w praktyce, np. intensywność sygnału, precyzję pomiaru, zakres spektralny i ciśnieniowy pracy czujnika, jego stabilność i formę, etc. Materiały wykazujące zjawisko luminescencji używane do zdalnego wykrywania zmian ciśnienia w układzie oparte są głównie na bazie jonów lantanowców, jak również wybranych metali d-elektronowych. Natomiast sam proces zdalnej detekcji ciśnienia polega zwykle na monitorowaniu i analizie wybranych parametrów luminescencyjnych, takich jak przesunięcie linii emisyjnej, stosunek intensywności pasm, czy luminescencyjny czas życia. Ponadto, coraz więcej uwagi przywiązuje się do badania zależności temperaturowych sensorów wysokiego ciśnienia, celem opracowania czujników mogących działać w warunkach ekstremalnych, tj. przy jednoczesnym ściskaniu i ogrzewaniu (lub chłodzeniu) materiału. Opracowanie wielofunkcyjnych, manometrów luminescencyjnych o wysokiej czułości i rozdzielczości, które mogą działać również jako termometry optyczne (używając różnych parametrów spektroskopowych), pozwoli na lepsze zrozumienie fizykochemii układów znajdujących się w warunkach ekstremalnych (np. we wnętrzach planet), jak również umożliwi prowadzenie bezinwazyjnej analizy wspomnianych funkcji stanów podczas syntezy nowych materiałów w makro-, mikro- i nano-skali w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury.

## PODZIĘKOWANIE

Autor wyraża podziękowanie dla PTChem za przyznaną nagrodę za „wyróżniające osiągnięcia naukowe w dziedzinie chemii będące podstawą nadania stopnia doktora habilitowanego w roku 2022”. Wyniki nagrodzonych badań naukowych stały się inspiracją dla niniejszego artykułu.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Runowski, in Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry, ed. C. M. Hussain, Elsevier, 2020, 227.

- [2] T. Tröster, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 33, eds. K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky, Elsevier, North-Holland, 2003, 515.
- [3] K. L. Bray, M. Glasbeek, H. Kunkely, A. Vogler and H. ed. Yersin, *Transition Metal and Rare Earth Compounds Excited States, Transitions, Interactions I*, New York, Springer., 2001.
- [4] M. Runowski, J. Marciniak, T. Grzyb, D. Przybylska, A. Shyichuk, B. Barszcz, A. Katrusiak and S. Lis, *Nanoscale*, 2017, **9**, 16030.
- [5] M. Runowski, A. Shyichuk, A. Tymiński, T. Grzyb, V. Lavín and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 17269.
- [6] M. Runowski, P. Woźny, V. Lavín and S. Lis, *Sensors Actuators B Chem.*, 2018, **273**, 585.
- [7] M. Runowski, P. Woźny, N. Stopikowska, Q. Guo and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 4131.
- [8] T. Zheng, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis and V. Lavín, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 4810.
- [9] M. A. Antoniuk, S. J. Zelewski, R. Oliva, A. Żak, R. Kudrawiec and M. Nyk, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 4209.
- [10] H. K. Mao, J. Xu and P. M. Bell, *J. Geophys. Res.*, 1986, **91**, 4673.
- [11] S. Rekhi, L. S. Dubrovinsky and S. K. Saxena, *High Temp. - High Press.*, 1999, **31**, 299.
- [12] F. Datchi, R. LeToullec and P. Loubeyre, *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**, 3333.
- [13] S. V. Rashchenko, A. Kurnosov, L. Dubrovinsky and K. D. Litasov, *J. Appl. Phys.*, 2015, **117**, 145902.
- [14] P. Woźny, M. Runowski, S. Sobczak, A. Szczeszak, A. Katrusiak and S. Lis, *Ceram. Int.*, 2020, **46**, 26368.
- [15] H. Arashi and M. Ishigame, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**, 1647.
- [16] C. Hernandez, S. K. Gupta, J. P. Zuniga, J. Vidal, R. Galvan, M. Martinez, H. Guzman, L. Chavez, Y. Mao and K. Lozano, *Sensors Actuators A Phys.*, 2019, **298**, 111595.
- [17] J. Barzowska, T. Lesniewski, S. Mahlik, H. J. Seo and M. Grinberg, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2018, **84**, 99.
- [18] S. F. León-Luis, J. E. Muñoz-Santiuste, V. Lavín and U. R. Rodríguez-Mendoza, *Opt. Express*, 2012, **20**, 10393.
- [19] Z. Cao, K. He, W. Xiong, Y. Chen, X. Qiu, D. Yu and X.-L. Guo, *Adv. Mater. Interfaces*, 2020, 1902205.
- [20] T. Zheng, M. Runowski, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, F. J. Manjón, M. Sójka, M. Suta, E. Zych, S. Lis and V. Lavín, *Acta Mater.*, 2022, **231**, 117886.
- [21] Y. Wang, T. Seto, K. Ishigaki, Y. Uwatoko, G. Xiao, B. Zou, G. Li, Z. Tang, Z. Li and Y. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2001384.
- [22] T. Zheng, L. Luo, P. Du, S. Lis, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, I. R. Martín and M. Runowski, *Chem. Eng. J.*, 2022, **443**, 136414.
- [23] T. Zheng, M. Runowski, J. Xue, L. Luo, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, I. R. Martín, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz and P. Du, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33**, 2214663.
- [24] M. Szymczak, M. Runowski, M. G. Brik and L. Marciniak, *Chem. Eng. J.*, 2023, **466**, 143130.
- [25] M. Szymczak, M. Runowski, V. Lavín and L. Marciniak, *Laser Photon. Rev.*, 2023, **17**, 2200801.
- [26] M. Szymczak, P. Woźny, M. Runowski, M. Pieprz, V. Lavín and L. Marciniak, *Chem. Eng. J.*, 2023, **453**, 139632.
- [27] T. Zheng, M. Sójka, P. Woźny, I. R. Martín, V. Lavín, E. Zych, S. Lis, P. Du, L. Luo and M. Runowski, *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 2201055.
- [28] T. Zheng, L. Luo, P. Du, S. Lis, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín and M. Runowski, *Chem. Eng. J.*, 2022, **446**, 136839.
- [29] T. Zheng, M. Sójka, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis and E. Zych, *Adv. Opt. Mater.*, 2021, **2101507**, 2101507.

- [30] M. Sójka, M. Runowski, P. Woźny, L. D. Carlos, E. Zych and S. Lis, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 13818.
- [31] S. Goderski, M. Runowski, P. Woźny, V. Lavín and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 40475.
- [32] K. Su, L. Mei, Q. Guo, P. Shuai, Y. Wang, Y. Liu, Y. Jin, Z. Peng, B. Zou and L. Liao, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 2305359.
- [33] Y. Wang, T. Seto, K. Ishigaki, Y. Uwatoko, G. Xiao, B. Zou, G. Li, Z. Tang, Z. Li and Y. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2001384.
- [34] A. Katrusiak, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2019, **75**, 918.
- [35] U. R. Rodriguez-Mendoza, G. B. Cunningham, Y. Shen and K. L. Bray, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 195112.
- [36] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett and S. Block, *Science (80-. )*, 1972, **176**, 284.
- [37] J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.*, 1973, **44**, 1.
- [38] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre and M. Mezouar, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 104102.
- [39] T. Zheng, M. Sójka, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis and E. Zych, *Adv. Opt. Mater.*, 2021, **9**, 2101507.
- [40] J. M. Leger, C. Chateau and A. Lacam, *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**, 2351.
- [41] T. Zheng, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis and V. Lavín, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 4810.
- [42] B. Lorenz, Y. R. Shen and W. B. Holzapfel, *High Press. Res.*, 1994, **12**, 91.
- [43] Y. R. Shen and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 15752.
- [44] M. Runowski, T. Zheng, P. Woźny and P. Du, *Dalt. Trans.*, 2021, **50**, 14864.
- [45] Y. Masubuchi, S. Nishitani, S. Miyazaki, H. Hua, J. Ueda, M. Higuchi and S. Tanabe, *Appl. Phys. Express*, 2020, **13**, 042009.
- [46] D. Zhang, B. Zheng, Z. Zheng, L. Li, Q. Yang, Y. Song, B. Zou and H. Zou, *Chem. Eng. J.*, 2022, **431**, 133805.
- [47] M. Pieprz, M. Runowski, K. Ledwa, J. J. Carvajal, A. Bednarkiewicz and L. Marciniak, *ACS Appl. Opt. Mater.*, 2023, **1**, 1080.
- [48] K. Su, L. Mei, Q. Guo, P. Shuai, Y. Wang, Y. Liu, Y. Jin, Z. Peng, B. Zou and L. Liao, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 2305359.
- [49] T. Zheng, M. Runowski, I. R. Martín, K. Soler-Carracedo, L. Peng, M. Skwierczyńska, M. Sójka, J. Barzowska, S. Mahlik, H. Hemmerich, F. Rivera-López, P. Kulpiński, V. Lavín, D. Alonso and D. Peng, *Adv. Mater.*, 2023, 2304140.
- [50] U. Gibson and M. Chernuschenko, *Opt. Express*, 1999, **4**, 443.
- [51] A. V. Romanenko, S. V. Rashchenko, A. Kurnosov, L. Dubrovinsky, S. V. Goryainov, A. Y. Likhacheva and K. D. Litasov, *J. Appl. Phys.*, 2018, **124**, 165902.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 września 2023 r.

