

Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

dr inż. Marcin Kaczkan

Spis treści

1. Imię i nazwisko.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania.....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).....	3
a) Tytuł osiągnięcia naukowego.....	3
b) Publikacje w czasopismach indeksowanych w bazie ISI JCR.....	3
c) Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	4
c1. Wprowadzenie.....	5
c2. Opis prac.....	7
c2.1. Właściwości spektroskopowe i analiza intensywności linii widmowych w kryształach YAM:Eu^{3+}	7
c2.2. Analiza wpływu zróżnicowania struktury YAM na właściwości jonów aktywnych na przykładzie Eu^{3+} , Sm^{3+} i Pr^{3+}	9
c2.3. Analiza wpływu temperatury na właściwości emisyjne jonów Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} i Pr^{3+} w kryształach YAM.....	17
c2.4. Konwersja widma promieniowania słonecznego w kryształach $\text{YAM:Pr}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$	25
c2.5. Podsumowanie.....	26
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).....	26
6. Podsumowanie dorobku naukowego.....	30
7. Literatura.....	30

1. Imię i nazwisko: Marcin Piotr Kaczkan

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania:

2004 doktor nauk technicznych, dyscyplina: elektronika, Politechnika Warszawska, Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych, Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki, tytuł pracy: „Warunki wzbudzania promieniowania krótkofalowego w laserowych kryształach SrLaGa₃O₇ i SrLaGaO₄ aktywowanych jonami holmu”.

1998 magister inżynier, specjalność: optoelektronika, Politechnika Warszawska, Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych, Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki, tytuł pracy: „Zagadnienie emisji widzialnej w laserowych kryształach YAlO₃:Ho⁺³”.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

2005 – obecnie, Politechnika Warszawska, Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych, Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki, adiunkt w latach 2005-2018, od 2018 r. asystent naukowo-dydaktyczny.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Cykl publikacji powiązanych tematycznie zatytułowany:

„Właściwości fotoniczne kryształów tlenkowych Y₄Al₂O₉ (YAM) domieszkowanych jonami ziem rzadkich”.

b) publikacje w czasopismach indeksowanych w bazie ISI JCR

- MK1 Kaczkan, M., Turczyński, S., Malinowski, M.
Spectroscopic properties and Judd–Ofelt analysis of Eu³⁺ in Y₄Al₂O₉ crystals
(2018) Journal of Luminescence, 196, pp. 111-115
Indeksy z roku opublikowania: IF: 2.732 IF5: 2.577 MNiSW: 35
udział habilitanta: 65%
- MK2 Kaczkan, M., Pawlak, D.A., Turczyński, S., Malinowski, M.
Site-selective energy upconversion in Pr³⁺:Y₄Al₂O₉
(2017) Journal of Alloys and Compounds, 728, pp. 1009-1015
Indeksy z roku opublikowania: IF: 3.779 IF5: 3.315 MNiSW: 35
udział habilitanta: 60%
- MK3 Kaczkan, M., Turczyński, S., Pawlak, D.A., Wencka, M., Malinowski, M.
Laser site-selective spectroscopy of Eu³⁺ ions doped Y₄Al₂O₉
(2016) Optical Materials, 58, pp. 412-417.
Indeksy z roku opublikowania: IF: 2.238 IF5: 2.209 MNiSW: 30
udział habilitanta: 55%

- MK4 Kaczkan, M., Boruc, Z., Turczyński, S., Pawlak, D., Malinowski, M.
Site-selective laser spectroscopy of Sm³⁺ ions in Y₄Al₂O₉
(2016) Journal of Luminescence, 170, pp. 330-335
Indeksy z roku opublikowania: IF: 2.686 IF5: 2.558 MNiSW: 35
udział habilitanta: 50%
- MK5 Kaczkan, M.
Luminescence from the ⁵D_{1,2,3} excited states of Eu³⁺ in Y₄Al₂O₉ crystal
(2016) Optical Materials, 59, pp. 60-65
Indeksy z roku opublikowania: IF: 2.238 IF5: 2.209 MNiSW: 30
udział habilitanta: 100%
- MK6 Kaczkan, M., Boruc, Z., Turczyński, S., Malinowski, M.
Effect of temperature on the luminescence of Sm³⁺ ions in YAM crystals
(2014) Journal of Alloys and Compounds, 612, pp. 149-153
Indeksy z roku opublikowania: IF: 2.999 IF5: 2.716 MNiSW: 35
udział habilitanta: 50%
- MK7 Kaczkan, M., Boruc, Z., Fetlinski, B., Turczyński, S., Malinowski, M.
Temperature dependence of ³P₀ Pr³⁺ fluorescence dynamics in Y₄Al₂O₉ crystals
(2013) Applied Physics B: Lasers and Optics, 113 (2), pp. 277-283
Indeksy z roku opublikowania: IF: 1.634 IF5: 1.845 MNiSW: 30
udział habilitanta: 55%
- MK8 Boruc, Z., Kaczkan, M., Fetlinski, B., Turczynski, S., Malinowski, M.
Blue emissions in Dy³⁺ doped Y₄Al₂O₉ crystals for temperature sensing
(2012) Optics Letters, 37 (24), pp. 5214-5216
Indeksy z roku opublikowania: IF: 3.385 IF5: 3.300 MNiSW: 40
udział habilitanta: 40%
- MK9 Boruc, Z., Fetlinski, B., Kaczkan, M., Turczynski, S., Pawlak, D., Malinowski, M.
Temperature and concentration quenching of Tb³⁺ emissions in Y₄Al₂O₉ crystals
(2012) Journal of Alloys and Compounds, 532, pp. 92-97
Indeksy z roku opublikowania: IF: 2.39 IF5: 2.161 MNiSW: 35
udział habilitanta: 40%
- MK10 Fetlinski, B., Boruc, Z., Kaczkan, M., Turczynski, S., Pawlak, D., Malinowski, M.
Sensitisation of Pr³⁺ in Y₄Al₂O₉:Ce³⁺+Pr³⁺ system for down-conversion of solar spectrum
(2017) Journal of Luminescence 181 pp. 133–137
Indeksy z roku opublikowania: IF: 2.732 IF5: 2.577 MNiSW: 35
udział habilitanta: 30%

c) omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

c1. Wprowadzenie

Przedstawione osiągnięcie naukowe dotyczy badań spektroskopowych oraz charakteryzacji nowych aktywnych materiałów dielektrycznych na potrzeby optoelektroniki. Badania te zostały skoncentrowane wokół domieszkowanych jonami ziem rzadkich kryształów $Y_4Al_2O_9$ (w skrócie YAM), dotąd mało poznanej fazy krystalicznej z rodziny kryształów tlenkowych.

Materiały optyczne domieszkowane jonami ziem rzadkich, występującymi najczęściej na trzecim stopniu utlenienia (RE^{3+}), znajdują się w centrum zainteresowania zarówno technologów, inżynierów jak i fizyków zajmujących się fotoniką. Silna fotoluminescencja w tego typu ośrodkach związana jest z przejściami elektronowymi w obrębie konfiguracji $4f^n$ ($n = 1-13$) (przejścia wewnątrz-konfiguracyjne $4f-4f$), jak i w obrębie konfiguracji $4f^n-5d$ (przejścia między-konfiguracyjne $4f-5d$) tych jonów i znajduje wiele zastosowań w różnego rodzaju materiałach laserowych, wzmacniaczach i konwerterach światła (w tym również na potrzeby fotowoltaiki), luminoforach, scyntylatorach oraz czujnikach i wyświetlaczach obrazu [1-5]. W związku z tym, w ostatnich latach obserwujemy rosnące zapotrzebowanie na tego typu ośrodki, co z kolei stymuluje rozwój ich badań.

Właściwości fotoniczne materiałów domieszkowanych ziemiami rzadkimi mogą być kształtowane zarówno przez dobór domieszki aktywnej jak i jej najbliższego otoczenia, symetrii sieci krystalicznej matrycy a także geometrii struktury. Ligandy sieci krystalicznej zaburzają chmurę elektronową jonu domieszki, wpływają na energetyczną strukturę jonu, która w dużej mierze decyduje o promienistych i niepromienistych procesach relaksacyjnych układu. Oddziaływanie jonu aktywnego z osnową oraz procesy wielojonowe i wielofotonowe w dużym stopniu determinują spektroskopowe właściwości takich ośrodków, a w konsekwencji również wpływają na ich parametry wzmocnienia czy generacji laserowej. Zjawiska kooperatywnego oddziaływania między jonami mogą być przyczyną koncentracyjnego wygaszania luminescencji i są ważnym czynnikiem jaki trzeba uwzględnić przy ustalaniu optymalnego poziomu domieszkowania. Obecność zjawisk międzyjonowego transferu energii oraz absorpcji ze stanów wzbudzonych może również prowadzić do konwersji wzbudzenia optycznego otwierając nowe kanały promienistej bądź niepromienistej relaksacji energii, umożliwiając tym samym konstrukcję nowego typu przyrządów, jak na przykład laserów z konwersją wzbudzenia generujących promieniowanie o długości fali krótszej niż długość fali promieniowania pompującego.

Optyczna spektroskopia przedstawionych ośrodków ma na celu określenie podstawowych parametrów luminescencyjnych i generacyjnych tych materiałów na drodze analizy ich właściwości spektralnych. Oprócz celów czysto użytkowych, takie badania wnoszą istotny wkład zarówno w poznanie mechanizmów wewnątrz- i między-jonowej relaksacji elektronowej stanów wzbudzonych domieszek jak i przyczyniają się do świadomego doboru, kształtowania i modelowania właściwości nowych materiałów optycznych. W wyniku takich prac odkryto wiele nowych materiałów czynnych o interesujących właściwościach. Dlatego wyniki badań mogą mieć praktyczne znaczenie przy doborze i kształtowaniu ośrodków czynnych ciała stałego na potrzeby optoelektroniki.

Wśród bogatej gamy matryc dielektrycznych można wyróżnić związki krystaliczne takie jak borany (np. $YAl_2(BO_3)_4$), fosforany (np. KH_2PO_4), tlenki (np. $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$), fluorki (np. $LiYF_4$, LF_3), bromki (np. $CsBr_3$) i chlorki (np. $LaCl_3$) oraz ośrodki bezpostaciowe (np. szkło ZBLAN) jak również materiały ceramiczne. Szczególne zainteresowanie z punktu widzenia zastosowań w obszarze optoelektroniki wzbudzają materiały tlenkowe ze względu na ich stosunkowo dobrą jakość optyczną, dużą wytrzymałość mechaniczną, odporność na stropy termiczne, wysoką przewodność cieplną oraz powolną degradację.

Kryształy tlenkowe powstające w układzie $Y_2O_3 - Al_2O_3$ posiadają trzy stabilne, pod ciśnieniem atmosferycznym, fazy: stosunkowo dobrze poznane $YAlO_3$ (YAP) i $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) oraz $Y_4Al_2O_9$ (YAM) [6-9]. Znana jest również heksagonalna modyfikacja $YAlO_3$ - YAH obserwowana wyłącznie w proszkach syntetyzowanych na drodze chemicznej. Wymienione kryształy charakteryzują się symetrią regularną (YAG), rombowa lub heksagonalną (YAP lub YAH) oraz jednoskośną (YAM).

Monokryształy YAG aktywowane jonami ziem rzadkich (RE), wytwarzane metodą wzrostu Czochralskiego, stosowane są z powodzeniem jako ośrodek czynny laserów na ciele stałym, a w postaci proszków są również wykorzystywane w różnego typu luminoforach i wyświetlaczach. Wykazują dobrą stabilność w warunkach bardzo wysokiej radiacji elektronowej i promieniowania przenikliwego co czyni je, w przypadku domieszkowania jonami Ce^{3+} bądź Pr^{3+} , również atrakcyjnymi ośrodkami scyntylacyjnymi. Również właściwości optyczne kryształów YAP są dobrze poznane i opisane. W porównaniu z YAG kryształy YAP charakteryzują się optyczną anizotropią co powoduje, że widma spektralne są silnie spolaryzowane, a wartości spolaryzowanych przekrojów czynnych są najczęściej wyższe niż dla YAG. Udział przejść bezpromienistych w YAP jest znacząco mniejszy niż YAG co prowadzi do dłuższych czasów życia stanów wzbudzonych jonów domieszki. Także faza YAM, ze względu na korzystne właściwości zarówno optyczne jak i termo-mechaniczne, jest materiałem interesującym z punktu widzenia zastosowań w wielu aplikacjach związanych z szeroko pojętą optoelektroniką. Kryształy YAM posiadają złożoną strukturę o symetrii jednoskośnej. Jony domieszki aktywnej, podstawiając jony itru, zajmują cztery różne pozycje krystalograficzne [10], dwie z nich są koordynowane sześcioma a dwie pozostałe siedmioma atomami tlenu. Atomy glinu zajmują dwie różne pozycje sieciowe i są koordynowane czterema atomami tlenu. Z 9 niezależnych węzłów tlenowych, 4 są związane z 3 jonami metalu, a 5 jest związanych z 4 jonami metalu. Symetria punktowa itru wynosi C_1 . Taka różnorodność lokalnych położenia jonów aktywnych może powodować dodatkowe, niejednorodne poszerzenie linii widmowych i czynić tę matrycę znacznie bardziej złożoną od stosunkowo dobrze poznanych YAM i YAG.

Stan wiedzy na temat fazy YAM, a w szczególności kryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich jest jednak bardzo ograniczony. Rozpoznanie literaturowe wskazuje jednoznacznie na znikomą (w porównaniu np. z YAG) liczbę doniesień odnośnie badań ukierunkowanych zarówno na określenie właściwości fizykochemicznych jak i spektroskopowych $YAM:RE^{3+}$. Wynika to z trudności otrzymania tej fazy metodą Czochralskiego ze względu na przejście fazowe występujące w temperaturze około $1400^\circ C$, czyli znacznie poniżej temperatury topnienia wynoszącej około $2020^\circ C$, powodujące pękanie kryształów przy studzeniu. W ostatnich kilku latach natomiast z sukcesem otrzymywano domieszkowane nanoproszki YAM metodami syntezy chemicznej, w tym techniką sol-gel.

W nielicznych pracach na temat właściwości jonów ziem rzadkich w systemie YAM obserwowano efekty związane z luminescencją centrów znajdujących się w odmiennych pozycjach sieciowych, jednak tylko w pracy Rabinovitcha i innych [11] poświęcono temu zagadnieniu bardziej szczegółową uwagę. Badano system $YAM:Pr^{3+}$ w niskich temperaturach wykorzystując technikę wysokorozdzielczej spektroskopii optycznej. Autorom udało się wyizolować spektralnie trzy grupy jonów Pr^{3+} znajdujących się w odmiennych pozycjach sieciowych, zmierzono selektywnie wzbudzone widma luminescencji oraz charakterystyki jej zaniku. Obserwowane cechy spektroskopowe skorelowano z właściwościami strukturalnymi materiału. Przeprowadzona analiza teoretyczna struktury doprowadziła do znalezienia parametrów pola krystalicznego dla czterech jonów Y^{3+} w odmiennych pozycjach krystalograficznych. Zaobserwowano interesujące zjawisko selektywnej wymiany energii wzbudzenia pomiędzy jonami

prazeodymu w odmiennych pozycjach sieciowych. Przedstawiono również argumenty świadczące o tendencji do grupowania się jonów aktywnych tzw. „clusteringu”.

Interesujące wyniki badań optycznych i spektroskopowych dały impuls do podjęcia, uwieńczonych sukcesem, prób otrzymania krystalicznych włókien YAM za pomocą metody mikro-wyciągania. Rozwijana z powodzeniem w ostatnich latach, w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, metoda kierunkowej krystalizacji – mikro wyciągania (z ang. micro-PullingDown) otworzyła drogę do pozyskania dobrej jakości kryształów YAM domieszkowanych jonami ziem rzadkich i metali przejściowych. **W ramach współpracy z Zakładem Materiałów Funkcjonalnych w ITME wytworzono unikalne próbki takich kryształów o różnych koncentracjach domieszki aktywnej, z których wybrana część stanowiła materiał badawczy prezentowanego osiągnięcia naukowego habilitanta.**

Celem prezentowanego osiągnięcia było zbadanie właściwości fotonicznych domieszkowanych jonami ziem rzadkich kryształów YAM uzyskanych metodą mikrowyciągania, a w szczególności zbadaniu wpływu struktury na procesy wzbudzania i relaksacji elektronowej stanów wzbudzonych jonów lantanowców oraz ich wzajemnego oddziaływania. Uzyskane oryginalne wyniki powiększają naszą wiedzę o zjawiskach zachodzących w ośrodkach aktywnych ciała stałego oraz charakteryzują nie badane dotąd pod tym kątem materiały. Wskazują nowe możliwości w poszukiwaniu dielektrycznych ośrodków czynnych dla potrzeb optoelektroniki.

c2. Opis prac

W zaprezentowanym cyklu publikacji dokonano szeroko pojętej charakteryzacji spektroskopowej domieszkowanych jonami ziem rzadkich kryształów YAM zarówno w ujęciu makroskopowym [MK1,6-9] jak i mikrostrukturalnym [MK2-5] wykorzystując jako centra aktywne domieszki: Tb³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ i Dy³⁺. W pracy [MK10] przedstawiono badania matrycy YAM podwójnie aktywowanych jonami Pr³⁺ i Ce³⁺, które mogą zostać wykorzystane na potrzeby konwersji widma światła słonecznego w zastosowaniach fotowoltaicznych.

c2.1. Właściwości spektroskopowe i analiza intensywności linii widmowych w kryształach YAM:Eu³⁺ [MK1]

Trójwartościowe jony europu (Eu³⁺) ze względu na silne właściwości luminescencyjne w zakresie światła pomarańczowego i czerwonego, wynikające z wewnątrz-konfiguracyjnych przejść $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$, są z powodzeniem stosowane w produkcji wydajnych luminoforów na potrzeby wyświetlaczy emisyjnych lub w przemyśle oświetleniowym [12,13], a także znajdują zastosowanie do konwersji promieniowania UV na zakres długofalowy widma [14,15] w białych diodach LED (WLED). Właściwości luminescencyjne materiałów tlenkowych z domieszką europu dostały dobrze poznane i opisane dla kryształów YAG i YAP natomiast informacje na temat YAM:Eu³⁺ ograniczają się jedynie do trzech komunikatów i dotyczą fazy YAM w postaci nanoproszków [16-18]. De Yin Wang and Yu Hua Wang badali YAM: Eu³⁺ po pobudzeniu promieniowaniem o długości fali 147 nm i wykazali możliwości wykorzystania tego materiału na potrzeby paneli plazmowych PDP (Plasma Display Panel). W pracy [18] Dubey i inni wyznaczyli optymalną koncentrację jonów Eu³⁺ jako 1.5mol% i zasugerowali możliwość wykorzystania luminoforu YAM:Eu³⁺ w diodach GaN.

W pracy [MK1] przeprowadzono analizę intensywności przejść optycznych w systemie YAM:Eu³⁺ wykorzystując formalizm Judda_Ofelta, według którego zmiana elektrycznego momentu dipolowego jonów aktywnych w polu krystalicznym może być opisana za pomocą empirycznych parametrów $\Omega_{2,4,6}$

odzwierciedlających wpływ otoczenia jonu na jego własności oraz niezależnych od macierzy elementów macierzowych przejścia $\langle i || U^{(t)} || k \rangle$ (t = 2,4,6) w postaci:

$$\sum_{ik} |\langle i || P || k \rangle|^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \chi \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^N \alpha [SL] J || U^{(t)} || 4f^N \alpha' [S'L] J' \rangle|^2, \tag{1}$$

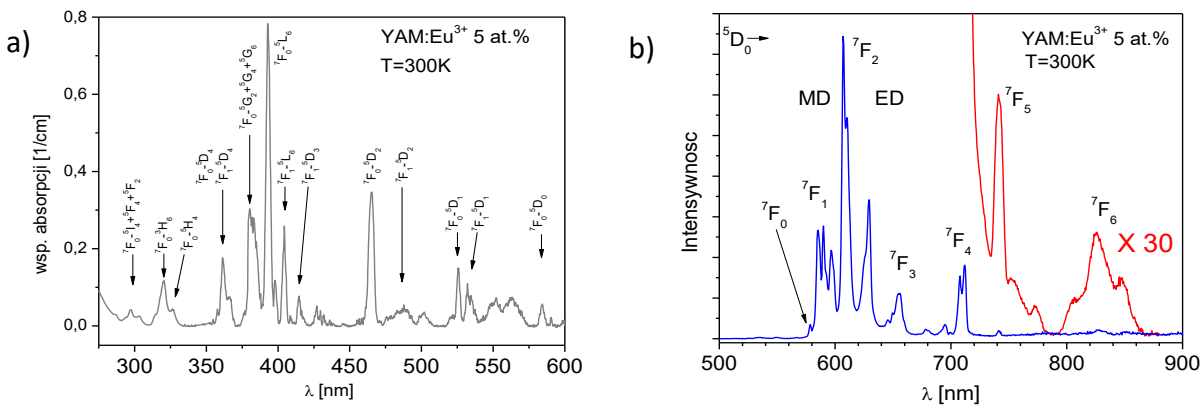
gdzie stan pierwotny charakteryzowany jest przez liczby kwantowe α, S, L, J , a stan końcowy przez α', S', L', J' . Wielkość χ reprezentuje wszystkie inne, oprócz S, L, J , liczby kwantowe potrzebne do opisu danego stanu. Symbol χ jest lokalną korektą pola krystalicznego, tak zwaną korektą Lorentza, zależną od współczynnika załamania osnowy i rodzaju przejścia. Stosując opis Judda i Ofelta wyznacza się teoretyczną wartość siły oscylatora przejścia $i \rightarrow k$ w postaci:

$$f_{teor}(i, k) = \frac{8\pi^2 m_e v_{ik}}{3 h g_i} \chi \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |U_{ik}^{(t)}|^2. \tag{2}$$

Na podstawie porównania zmierzonych f_{exp} i teoretycznych f_{teor} wartości sił oscylatora dla wielu przejść widmowych można wyznaczyć parametry intensywności Ω_t . Na podstawie uzyskanych w ten sposób danych oraz znając elementy macierzowe $|U^{(t)}|$, które zostały wyznaczone i stabilizowane dla większości lantanowców, można łatwo określić intensywność wszystkich przejść optycznych oraz promienistych czasów życia (ze względu na emisję spontaniczną) poziomów wzbudzonych. Prawdopodobieństwo przejścia $i \rightarrow k$ oraz promienisty czas życia jonu w stanie energetycznym i opisują zależności:

$$A_{ik} = \frac{16\pi^3 v_{ik}^3 e^2}{3 h c^3 \epsilon_0 g_i} \chi \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |U_{ik}^{(t)}|^2 \text{ i } \tau_i = \frac{1}{\sum_k A_{ik}}. \tag{3 i 4}$$

W pracy MK1 fenomenologiczne parametry intensywności $\Omega_{2,4,6}$, wyznaczono niezależnie w oparciu o analizę widm emisyjnych i absorpcyjnych. Zmierzone charakterystyki absorpcji i emisji YAM:Eu³⁺ prezentują odpowiednio Rys.1. a i b.



Rys.1. a) Zmierzone widmo absorpcji w zakresie widzialnym i UV oraz b) charakterystyka emisji kryształu YAM:Eu³⁺ (MD – przejście typu dipola magnetycznego, ED – typu dipola elektrycznego)

W przypadku analizy emisji wykorzystano przejścia ze stanu 5D_0 do niżej leżących poziomów 7F_J traktując przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ o charakterze dipola magnetycznego jako referencję. Otrzymano: $\Omega_{2,4,6} = 5.56 \times 10^{-20}, 2.62 \times 10^{-20}, 2.63 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ oraz promienisty czas życia stanu 5D_0 równy 2.63 ms, co jest wartością odpowiadającą zmierzonemu dla próbki o koncentracji 0.1%, czasowi życia tego poziomu: 2.61 ms. Parametry intensywności wyznaczone w oparciu o analizę widm absorpcji wynoszą: $\Omega_{2,4,6} = 7.45 \times 10^{-20}$,

2.51×10^{-20} , 2.71×10^{-20} cm². Istotną różnicę można zauważyć dla parametru Ω_2 , który jest szczególnie wrażliwy na symetrię otoczenia centrów aktywnych. Różne wartości Ω_2 mogą wynikać ze zróżnicowania struktury YAM (*multi-site structure*), w wyniku czego udział zlokalizowanych w różnych pozycjach sieciowych jonów Eu³⁺ w widmach absorpcji i emisji może być różny. Wyznaczone parametry intensywności posłużyły do określenia prawdopodobieństw przejść promienistych. Otrzymane na ich podstawie wartości przekroju czynnego na emisję wymuszoną dla przejść $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ wynoszą odpowiednio 1.15×10^{-21} i 5.61×10^{-21} cm² i są o ok jeden rząd wielkości niższe niż w YAG.

Do analizy lokalnego otoczenia centrum aktywnego i jego symetrii wykorzystano stosunek intensywności przejścia „nadwrażliwego” ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) o charakterze dipola elektrycznego (ED) do przejścia ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) typu magnetycznego (MD), którego prawdopodobieństwo nie zależy od pola krystalicznego matrycy. Współczynnik asymetrii zdefiniowany jako $R_{2-1} = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ jest więc miarą zróżnicowania otoczenia domieszki aktywnej. Im wyższy współczynnik asymetrii, tym mniej jonów Eu³⁺ posiada centrosymetryczne otoczenie w strukturze [19]. Współczynnik R_{2-1} został wyznaczony na ok 1.85, to jest wartość dużo wyższą niż w przypadku sieci regularnej YAG oraz ortorombowej YAP. Wyznaczony współczynnik jest spójny z wartością R_{2-1} dla jednej wyselekcjonowanej pozycji krystalograficznej oznaczonej jako S2 w pracy MK3. Oznacza to, że udział jonów Eu(S2) w widmie emisji jest dominujący. W niniejszej pracy pokazano, że współczynnik asymetrii R_{2-1} oraz parametr Ω_2 praktycznie nie zależą od koncentracji europu w zakresie 0.1-10% co świadczy o zachowaniu stałego otoczenia domieszki w badanym przedziale koncentracji.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK1]:

- wyznaczono parametry intensywności $\Omega_{2,4,6}$ dla systemu YAM:Eu³⁺ dwiema niezależnymi metodami, przez analizę widm emisyjnych jak również charakterystyk absorpcji badanego systemu,
- wyznaczono prawdopodobieństwo przejść promienistych, przekroje czynne na emisję wymuszoną oraz promienisty czas życia stanu 5D_0 jonów Eu³⁺ w YAM,
- wykazano niską symetrię struktury YAM wyznaczając współczynnik asymetrii R_{2-1} na ok 1.85,
- wykazano, że lokalne otoczenie jonów Eu³⁺ w sieci YAM praktycznie nie zmienia się w badanym zakresie koncentracji jonów aktywnych, tj. 0.1-10% .

c2.2. Analiza wpływu zróżnicowania struktury YAM na właściwości jonów aktywnych na przykładzie Eu³⁺, Sm³⁺ i Pr³⁺ [MK2-5]

W pracach [MK2-5] skupiono uwagę na spektralnym wyselekcjonowaniu jonów Eu³⁺, Sm³⁺ i Pr³⁺ zlokalizowanych w pozycjach o różnym otoczeniu sieciowym matrycy YAM, zbadaniu i porównaniu ich właściwości absorpcyjnych, emisyjnych, czasów życia poziomów wzbudzonych oraz sił oddziaływań między jonami zajmującymi zarówno te same jak i różne pozycje. Wybór jonów aktywnych podyktowany został ich interesującą strukturą energetyczną umożliwiającą przejścia optyczne w zakresie widzialnym, które znajdują zastosowanie w urządzeniach fotonicznych ciała stałego. Przez zastosowanie wysokorozdzielczych technik pomiarowych (*time-resolved, site resolved spectroscopy*) bazujących na pomiarach absorpcji, emisji, widm wzbudzenia oraz czasów życia poziomów wzbudzonych habilitant eksperymentalnie wykazał istnienie 4 różnych pozycji zajmowanych przez ziemie rzadkie w strukturze

YAM oraz przeprowadził badania ich właściwości. Uzyskane wyniki są oryginalne. Do tej pory znana była jedna praca na ten temat [11] opisująca właściwości Pr^{3+} w YAM, przy czym autorom udało się zaobserwować tylko 3 z 4 możliwych "siteów". Podczas badań wykryto silne zróżnicowanie symetrii pola krystalicznego dla poszczególnych pozycji jonów domieszki w YAM, które prowadziło do znacznych różnic czasów życia poziomów wzbudzonych oraz prawdopodobieństw przejść promienistych. Dokonano porównania parametrów spektroskopowych jonów RE^{3+} ze względu na ich lokalizację i najbliższe otoczenie w sieci krystalicznej YAM ukazując korelację pomiędzy właściwościami luminescencyjnymi domieszki a strukturą YAM. We wszystkich badanych próbkach nie zaobserwowano transferu energii pomiędzy jonami RE^{3+} w odmiennych pozycjach sieciowych, w zakresie temperatur od 10 do 250K, co świadczy iż są one dobrze izolowane i tworzą własny oddzielny podsystem.

c2.2.1. Konwersja wzbudzenia w kryształach YAM: Pr^{3+} [MK2]

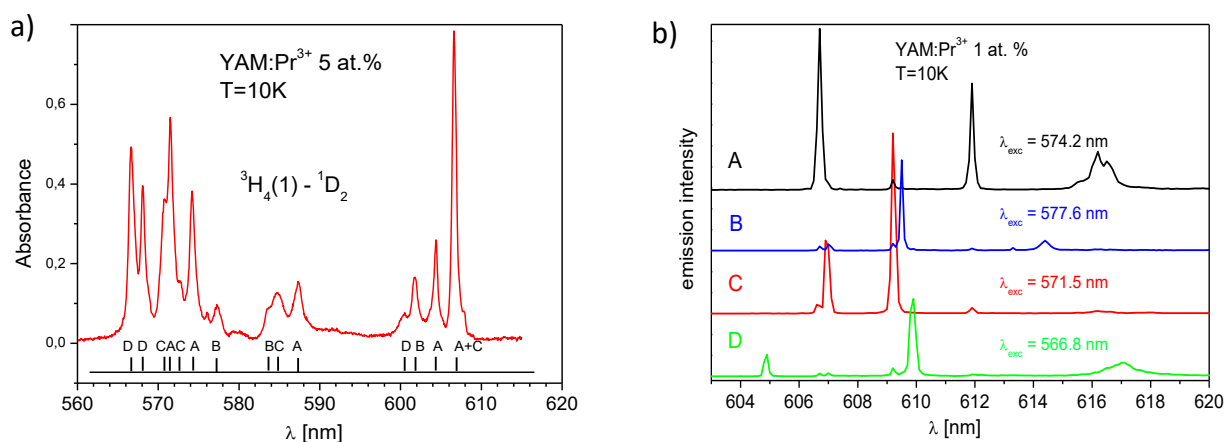
Jony Pr^{3+} umożliwiają uzyskanie szeregu silnych linii emisyjnych związanych z relaksacją elektronową zarówno w obrębie powłoki 4f jak również pomiędzy orbitalami 5d i 4f. Za własności emisyjne w zakresie widzialnym widma odpowiedzialne są przejścia ze stanów wzbudzonych $^3\text{P}_0$ oraz $^1\text{D}_2$, dla których ze względu na dużą przerwę energetyczną do niżej leżących poziomów, o wartościach odpowiednio 4000 i 6500 cm^{-1} , prawdopodobieństwo relaksacji wielofononowej w temperaturze pokojowej jest zanedbywalnie małe. Zanik wzbudzenia z tych poziomów może zachodzić w sposób promienisty lub bezpromienisty tylko na drodze oddziaływań międzyjonowych. Transfer energii pomiędzy jonami domieszki silnie zależy od wzajemnych odległości centrów aktywnych oraz ilości par najbliższych sąsiadów. Jest zatem silnie skorelowany z strukturą krystaliczną matrycy oraz koncentracją domieszki.

Struktura energetyczna jonu Pr^{3+} umożliwia obsadzenie wysokich stanów także w wyniku sumowania się kwantów promieniowania pompującego na drodze procesów wielofotonowych w obrębie jednego jonu, bądź też w wyniku wzajemnych oddziaływań wielu wzbudzonych jonów (konwersja wzbudzenia). W szczególnym przypadku zjawisko to prowadzi do emisji anty-stokesowskiej, to jest emisji światła o długości fali krótszej niż długość fali pompy optycznej. Wśród znanych mechanizmów konwersji wzbudzenia największą rolę odgrywają dwa, to jest absorpcja ze stanów wzbudzonych (ang. *Excited State Absorption - ESA*) oraz transfer energii (ang. *Energy Transfer - ET*). Motywacja do badań nad tego typu zjawiskami oprócz wartości czysto poznawczych wynika z rozwoju krótkofalowych źródeł promieniowania ciała stałego nie wymagających pompowania w zakresie UV. W materiałach domieszkowanych prazeodymem z powodzeniem obserwuje się emisję anty-stokesowską w wyniku przejść z poziomu $^3\text{P}_0$ na skutek bezpośredniego pobudzenia stanu $^1\text{D}_2$ (ang. *orange-blue upconversion*) [20,21], ponadto znane są doniesienia o generacji laserowej w matrycach niskofononowych, takich jak na przykład ZBLAN, z wykorzystaniem konwersji wzbudzenia przy pompowaniu IR [22].

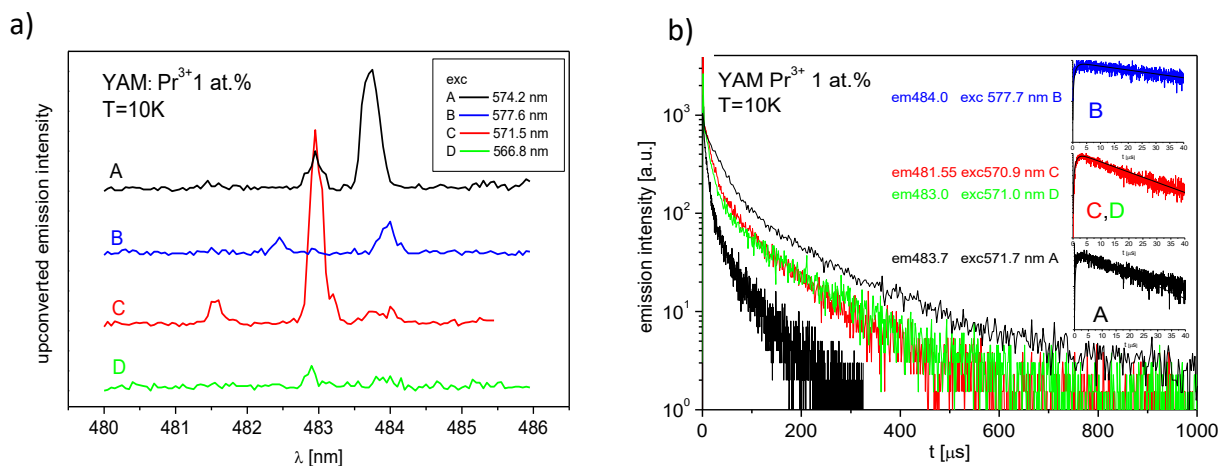
W pracy [MK2] skupiono uwagę na zbadaniu procesów konwersji wzbudzenia dla wyselekcjonowanych grup jonów Pr^{3+} w sieci YAM. Zjawisko konwersji wzbudzenia zachodzące na drodze transferu energii jest bardzo wrażliwe zarówno na dopasowanie energetyczne jak i wzajemne odległości oddziałujących jonów, zatem technika ta została wykorzystana do zbadania różnic właściwości domieszki w poszczególnych pozycjach krystalograficznych struktury YAM. Porównanie intensywności linii widmowych i czasów życia poziomów wzbudzonych posłużyło do określenia zróżnicowania lokalnego otoczenia jonów aktywnych w matrycy YAM. Czas życia poziomów $^3\text{P}_0$ i $^1\text{D}_2$ jest podyktowany prawdopodobieństwem przejść promienistych (dla małej koncentracji domieszki) i dla przejść

elektrycznych dipolowych silnie zależy od symetrii otoczenia domieszki. Długie czasy życia są związane z pozycjami sieciowymi o wysokiej symetrii, dla których zgodnie z regułami wyboru Laporte'a, przejścia promieniste są zabronione. Efekt skrócenia promienistych czasów życia i wzrost intensywności linii emisyjnych jest miarą odstępstwa od pozycji centrosymetrycznej domieszki.

W pracy [MK2] przeprowadzono kompleksową charakteryzację spektroskopową, bazującą na wysokorozdzielczych pomiarach widm absorpcji, selektywnie wzbudzonej emisji, charakterystyk wzbudzenia oraz czasów zaniku luminescencji. Przykładowe charakterystyki ukazujące wyselekcjonowane 4 różne grupy jonów Pr^{3+} w YAM ilustruje rys.2. Sprawność konwersji wzbudzenia była silnie zależna od pozycji sieciowej jonów domieszki, z których A i C odgrywały dominującą rolę w uzyskaniu emisji anty-stokesowskiej.



Rys. 2. a) Częściowe widmo absorpcji z identyfikacją domieszki w odmiennych pozycjach w sieci YAM (A,B,C,D) oraz b) charakterystyki emisji z poziomu 1D_2 dla spektralnie wyselekcjonowanych jonów Pr^{3+}



Rys. 3. a) Widma oraz b) charakterystyki zaniku emisji anty-stokesowskiej dla poszczególnych pozycji jonów Pr^{3+} w YAM (A,B,C,D)

Na Rys. 3 pokazano zmierzone widma oraz krzywe zaniku emisji anty-stokesowskiej dla poszczególnych pozycji jonów Pr^{3+} w YAM.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK2]:

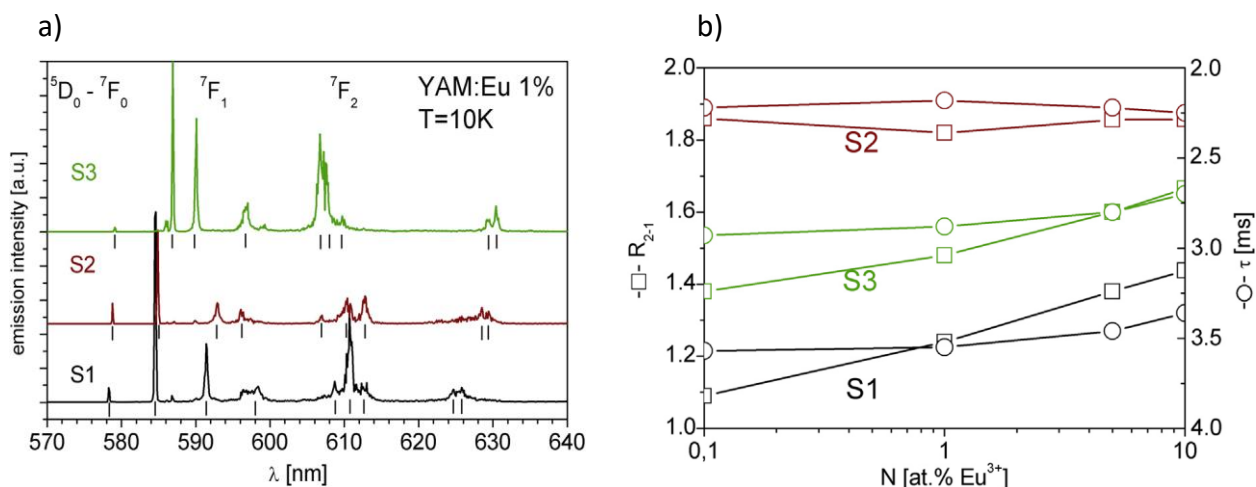
- doświadczalnie wyselekcjonowano 4 różne grupy jonów Pr^{3+} w strukturze YAM opisane w pracy jako A, B, C, D,
- wyznaczono rozszczepienia poziomów energetycznych ${}^3\text{P}_1$, ${}^3\text{P}_0$, ${}^1\text{D}_2$, ${}^3\text{H}_4$ dla 4 różnych pozycji jonu Pr^{3+} ,
- wyznaczono czasy życia stanów ${}^3\text{P}_0$ i ${}^1\text{D}_2$ jonu Pr^{3+} dla 4 różnych pozycji w strukturze YAM, czasy życia ${}^1\text{D}_2$ okazały się dłuższe niż w YAG (180 μs) i YAP (82 μs),
- opisano proces konwersji wzbudzenia prowadzący do emisji anty-stokesowskiej z poziomu ${}^3\text{P}_0$ po pobudzeniu ${}^1\text{D}_2$ w rozbiu na poszczególne grupy jonów Pr^{3+} ,
- wykryto silne zróżnicowanie właściwości jonu Pr^{3+} dla poszczególnych pozycji sieci YAM, świadczące o zdecydowanym zróżnicowaniu lokalnej symetrii pola, np. czas życia stanu ${}^1\text{D}_2(\text{B})$ równy 575 μs jest ponad dwukrotnie większy niż dla ${}^1\text{D}_2(\text{A})$ (220 μs) i zbliżony jest do jonów Pr^{3+} zlokalizowanych w strukturze regularnej, np. w węźle o symetrii kubicznej w Y_2O_3 (820 μs), dla pozycji A i C obserwowano wyraźnie silniejsze intensywności linii widmowych niż dla B i D,
- wykazano, że konwersja wzbudzenia zachodzi na drodze transferu energii w obrębie tej samej grupy jonów Pr^{3+} ; nie obserwowano wymiany energii pomiędzy różnymi pozycjami sieciowymi jonów Pr^{3+} .

c2.2.2. Właściwości jonów Eu^{3+} w różnych pozycjach sieciowych YAM [MK3, 5]

Prace [MK3] i [MK5] dotyczą badań wpływu zróżnicowania otoczenia jonów Eu^{3+} w matrycy YAM. Oprócz interesujących właściwości opisanych w punkcie 2.1, jony Eu^{3+} zostały wybrane jako „sondę” pola krystalicznego ze względu na niezdegenerowany stan ${}^5\text{D}_0$. Analiza przejść optycznych z udziałem tego poziomu do niższych stanów ${}^7\text{F}_{0-6}$, a w szczególności do singletowego stanu podstawowego ${}^7\text{F}_0$ daje możliwość bezpośredniego pomiaru zróżnicowania sieciowego matrycy YAM. Rozszczepienie linii emisyjnych ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ lub absorpcyjnych ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ w zakresie 580 nm można wprost przyporządkować różnym pozycjom krystalograficznym jonów Eu^{3+} w YAM. Ponadto, ze względu na dużą przerwę energetyczną pomiędzy poziomem ${}^5\text{D}_0$ a niżej leżącym ${}^7\text{F}_6$, wynoszącą ok 12000 cm^{-1} , relaksacja wielofononowa z tego poziomu jest zaniechwalna. Poziom ten może być opróżniany tylko na drodze przejść promienistych lub przez oddziaływania z innymi jonami Eu^{3+} . Wśród obserwowanych przejść Eu^{3+} , przejście o charakterze elektryczno-dipolowym ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ zachodzące w zakresie promieniowania czerwonego jest najsilniejsze oraz wykazuje nadczułość (ang. hypersensitive), co oznacza, że prawdopodobieństwo tego przejścia jest silnie uzależnione od sieci osnowy, a szczególnie jego kowalencyjności oraz punktowej symetrii węzła sieci. Porównanie intensywności tego przejścia oraz ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, które ze względu na naturę magnetyczno-dipolową jest niezależne od lokalnego pola krystalicznego zostało wykorzystane do określenia zróżnicowania otoczenia jonów aktywnych.

W pracy [MK3] wyselekcjonowane zostały 3 różne grupy jonów Eu^{3+} w matrycy YAM opisane jako S1, S2, S3. Dla każdej z nich określono strukturę energetyczną stanów ${}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_2$ i ${}^7\text{F}_1$, zmierzono czasy życia poziomu ${}^5\text{D}_0$ w funkcji temperatury (10-300K) i koncentracji domieszki (0.1 – 10%) oraz przeanalizowano różnicę intensywności poszczególnych linii emisyjnych. Rysunek 4 przedstawia zmierzone widma emisyjne

dla wyselekcjonowanych trzech różnych grup jonów Eu^{3+} w sieci YAM oraz odpowiadające im wartości współczynnika asymetrii dla różnej koncentracji domieszki.



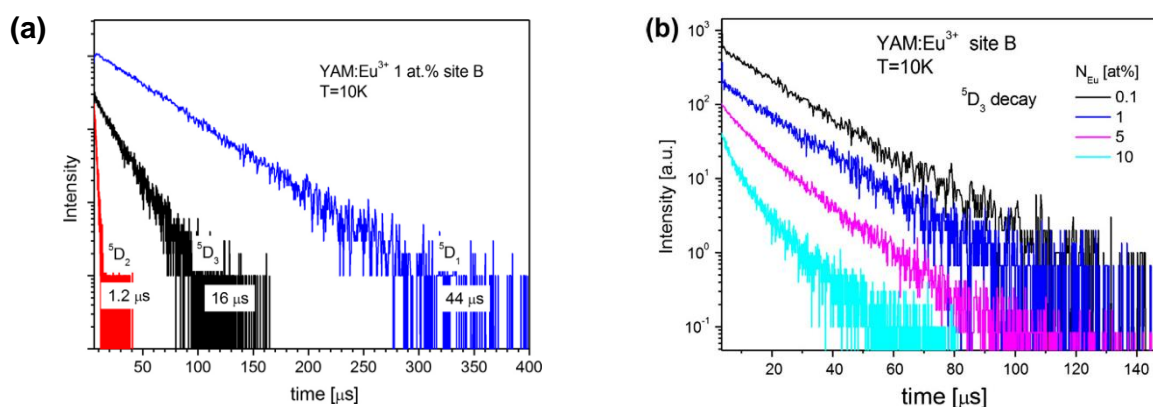
Rys.4. a) Charakterystyka emisji selektywnie wzbudzonych grup jonów Eu^{3+} w sieci YAM, b) zależność współczynnika asymetrii R_{2-1} w funkcji koncentracji domieszki dla YAM:Eu³⁺

Jako miarę asymetrii pola krystalicznego domieszki wykorzystano współczynnik R_{2-1} zdefiniowany jak w punkcie 2.1. Dla każdej pozycji (S1, S2, S3) uzyskano odmienne wartości R_{2-1} , ukazujące największą asymetrię dla S2 a najmniejszą dla S1. Ponadto zaobserwowano zależność współczynnika R_{2-1} od koncentracji domieszki jedynie dla S1 i S3. Jony Eu^{3+} w pozycji S2 nie wykazywały zróżnicowania zarówno pod względem R_{2-1} jak i czasu życia ${}^5\text{D}_0$ w badanym zakresie koncentracji domieszki.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK3]:

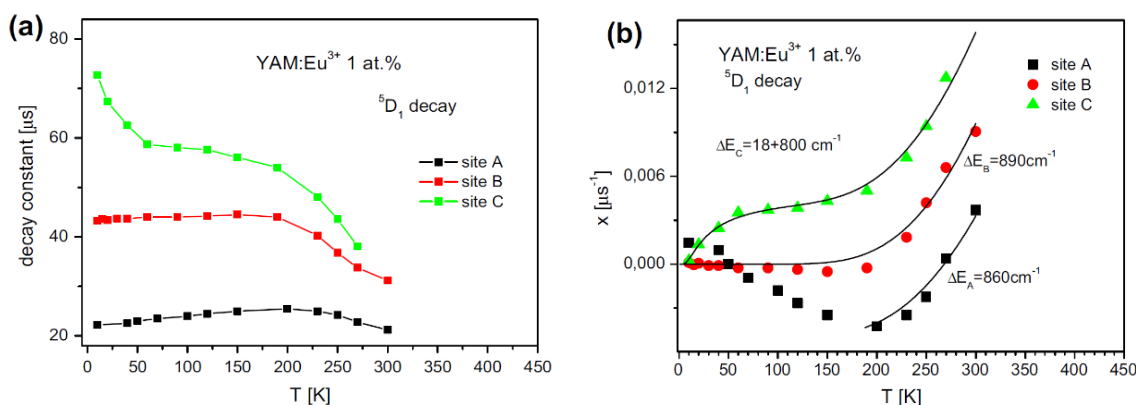
- wyznaczono rozszczepienie Starkowskie grupy poziomów energetycznych ${}^7\text{F}_{0,1,2}$ oraz ${}^5\text{D}_0$ dla 3 różnych pozycji jonu Eu^{3+} w kryształ YAM,
- wyznaczono czasy życia stanu ${}^5\text{D}_0$ jonów Eu^{3+} w YAM dla 3 różnych pozycji krystalograficznych,
- przez porównanie intensywności przejść: „nadczułego” o charakterze elektryczno-dipolowym ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ oraz magnetyczno-dipolowym ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, wykazano zróżnicowanie siły symetrii pola krystalicznego dla 3 wyselekcjonowanych spektralnie grup jonów Eu^{3+} w YAM,
- zbadano wpływ stężenia jonów domieszki na lokalne otoczenie jonów Eu^{3+} w YAM, wykazano doświadczalnie, że pozycja S2, zapewnia wysoką stabilność pola krystalicznego w szerokim zakresie koncentracji jonów aktywnych, tj. 0.1-10% at. ,
- dokonano analizy właściwości spektroskopowych jonów Eu^{3+} pod kątem ich lokalizacji i najbliższego otoczenia w sieci krystalicznej YAM,
- wykazano brak transferu energii pomiędzy różnymi "sitami" jonów Eu^{3+} w YAM w zakresie 10-250K.

Praca [MK5] dotyczy analizy warunków wzbudzenia i relaksacji elektronowej z poziomów ${}^5D_{1,2,3}$ dla różnych pozycji jonu Eu^{3+} w kryształach YAM. Zdecydowana większość publikacji na temat luminescencji ośrodków domieszkowanych europem dotyczy najsilniejszych linii emisyjnych z zakresu czerwonego uzyskanych w wyniku przejść optycznych z poziomu 5D_0 . Wynika to z niskiego prawdopodobieństwa przejść niepromienistych z tego stanu i w konsekwencji łatwości uzyskania wydajnej emisji promieniowania. Natomiast stan wiedzy na temat właściwości emisyjnych jonów Eu^{3+} w zakresie 400 – 580 nm związanych z wyżej leżącymi poziomami ${}^5D_{1,2,3}$ jest bardzo ograniczony. Z często tylko pobieżnych doniesień na ten temat wynikało jednoznacznie, że taka luminescencja podlega silnemu wygaszaniu na drodze oddziaływań międzyjonowych co prowadzi do krótkich stałych zaniku oraz niskiej wydajności obserwowanych emisji. Np. Gross i inni [23] wyznaczyli czas życia stanów 5D_1 i 5D_2 dla niskiej koncentracji jonów Eu^{3+} w YAG odpowiednio na 19 μs i 2 μs . Weber [24] obserwował większe wartości w kryształach Y_2O_3 , to jest 120 μs i ok. 95 μs . Natomiast w pracy [25] Williams i inni wykazali zróżnicowanie otoczenia jonów Eu^{3+} w strukturze Y_2O_3 i zmierzili czas życia poziomu 5D_1 jako 71 μs , 112 μs i 138 μs dla trzech różnych pozycji sieciowych domieszki. Obecność silnego transferu energii z udziałem stanów ${}^5D_{1,2,3}$ oraz ubogi stan wiedzy na temat luminescencji z tych poziomów w materiałach domieszkowanych europem był motywacją do podjęcia badań w tym zakresie. W pracy [MK5] analizowano emisję z poziomów ${}^5D_{1,2,3}$ dla trzech wyselekcjonowanych spektralnie grup jonów Eu^{3+} w strukturze YAM oznaczonych w pracy jako A, B i C. W oparciu o zmierzone niskotemperaturowe widma absorpcji i emisji wyznaczono położenie i rozszczepienie stanów ${}^5F_{1,2,3,4}$ i ${}^5D_{0,1,2,3}$. Przeanalizowano wpływ koncentracji domieszki i temperatury na czasy życia poziomów ${}^5D_{1,2,3}$. Przykładowe zmierzone charakterystyki zaniku luminescencji dla pozycji B jonów Eu^{3+} pokazano na rys. 5.



Rys. 5. a) Zmierzone zaniki luminescencji z poziomów ${}^5D_{1,2,3}$ jonów Eu^{3+} (B) w YAM, b) zmierzone krzywe zaniku luminescencji z poziomu 5D_3 jonów Eu^{3+} (B) w YAM dla różnych koncentracji domieszki.

Na podstawie wyników eksperymentalnych zaproponowane zostały mechanizmy odpowiedzialne za proces wygaszania luminescencji z poziomu 5D_1 dla każdej z trzech wyselekcjonowanych pozycji krystalograficznych centrum aktywnego. Rysunek 6 ilustruje zależność czasu życia stanu 5D_1 oraz wyznaczonych stałych relaksacji krzyżowej dla tego poziomu w funkcji temperatury.



Rys. 6. a) Zmierzone czasy życia poziomu 5D_1 jonów Eu^{3+} w YAM oraz b) wyznaczone stałe relaksacji krzyżowej z udziałem tego poziomu w funkcji temperatury dla trzech wyselekcjonowanych pozycji jonów aktywnych (A,B,C).

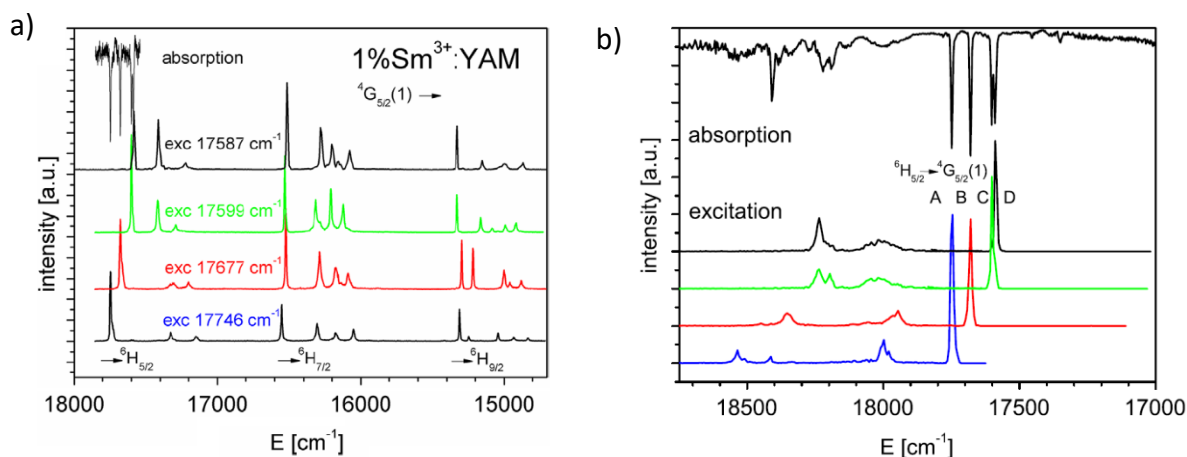
Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK5]:

- wyznaczono rozszczepienie Starkowskie grup poziomów energetycznych ${}^5F_{1,2,3,4}$ i ${}^5D_{0,1,2,3}$ dla 3 różnych pozycji jonu Eu^{3+} w kryształach YAM,
- wyznaczono czasy życia stanów ${}^5D_{1,2,3}$ jonów Eu^{3+} w YAM dla 3 różnych pozycji krystalograficznych w funkcji temperatury (10-250 K) i koncentracji domieszki (0.1-10%),
- analiza procesów odpowiedzialnych za koncentracyjne wygaszanie luminescencji z poziomów 5D_3 i 5D_1 wykazała aktywowany termicznie charakter relaksacji krzyżowej o różnych energiach aktywacji dla poszczególnych pozycji jonów Eu^{3+} w YAM,
- bazując na wyznaczonej strukturze energetycznej zostały zidentyfikowane 3 możliwe ścieżki transferu energii odpowiedzialne za wygaszanie luminescencji poziomu 5D_1 jako ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4 = {}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$; ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0 = {}^7F_2 \rightarrow {}^7F_4$ and ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3 = {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$,
- wykazano brak transferu energii pomiędzy różnymi pozycjami jonów Eu^{3+} w YAM w zakresie 10-250K.

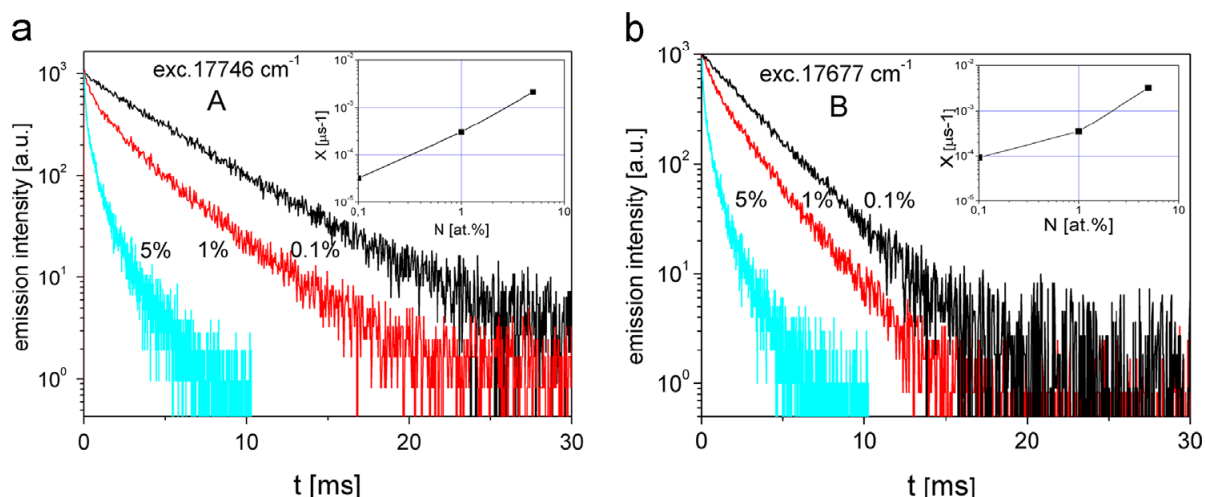
c2.2.3. Właściwości jonów Sm^{3+} w różnych pozycjach sieciowych YAM [MK4]

W pracy MK4 do zbadania zróżnicowania sieci krystalicznej YAM i jego wpływu na właściwości luminescencyjne domieszek ziem rzadkich użyto jonu Sm^{3+} . Zainteresowanie ośrodkami dielektrycznymi aktywowanymi jonami Sm^{3+} wynika z ich wysokich zdolności luminescencyjnych w zakresie widzialnym (550 - 700 nm). Znane są doniesienia o generacji laserowej na jonach Sm^{3+} np. w $\text{TbF}_3:\text{Sm}^{3+}$ [26], $\text{LTbF}_4:\text{Sm}^{3+}$ [27] czy domieszkowanych jonami samaru światłowodach włóknowych [28]. Właściwości luminescencyjne jonów Sm^{3+} zdominowane są przejściami elektronowymi ze stanu ${}^4G_{5/2}$, o energii ok 18000 cm^{-1} , do niżej leżącej grupy poziomów ${}^6H_{9/2,7/2,5/2}$. Szeroka przerwa energetyczna pomiędzy stanem ${}^4G_{5/2}$ a ${}^6F_{11/2}$ (ok 7000 cm^{-1}) zapewnia niskie prawdopodobieństwo relaksacji wielofononowej z tego poziomu. Energia wzbudzenia może zatem zniknąć tylko na drodze promienistej lub przez oddziaływania międzyjonowe. Te dwie ścieżki relaksacji są silnie zależne od lokalnej symetrii centrum aktywnego oraz odległości i ilości najbliższych sąsiadów w jego otoczeniu. Ponadto specyficzna struktura jonów Sm^{3+} zapewnia jednocześnie występowanie przejść magnetycznych (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$), niezależnych od symetrii

węzła sieci domieszki oraz przejść typu dipola elektrycznego wykazujących nadczułość (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$), których intensywność silnie zależy od lokalnego pola krystalicznego. Porównanie intensywności tych dwóch linii widmowych, opisane przez współczynnik asymetrii nazwany w pracy A21, zostało wykorzystane do oceny stopnia zróżnicowania lokalnej symetrii centrów aktywnych w kryształach YAM. W pracy [MK4] z powodzeniem wyselekcjonowane zostały 4 różne grupy jonów Sm^{3+} opisane jako A, B, C i D. W oparciu o zmierzone niskotemperaturowe widma absorpcji, wzbudzenia oraz emisji wyznaczono położenie i rozszczepienie stanów ${}^4G_{5/2}$ i ${}^6H_{9/2,7/2,5/2}$ dla 4 pozycji jonów Sm^{3+} w YAM. W porównaniu z kryształem YAG matryca YAM zapewnia wyższe położenie stanów energetycznych jonu Sm^{3+} . Rys. 7 ukazuje charakterystyki emisji i wzbudzenia odpowiadające czterem grupom jonów Sm^{3+} w YAM. Zmierzone krzywe zaniku luminescencji z poziomu ${}^4G_{5/2}$ wykazywały eksponencjalny charakter dla próbek o najniższej koncentracji domieszki (0,1%) i wynosiły 4,36 ms, 2,87 ms, 4,17 ms i 4,13 ms odpowiednio dla pozycji A, B, C i D. Uzyskane wartości są wyższe w porównaniu ze zmierzonymi dla YAG: Sm^{3+} (1.96 ms) i YAP (2.4 ms). Dla wyższych koncentracji domieszki, tj. 1% i 5%, czasy życia poziomu ${}^4G_{5/2}$ ulegały skróceniu i wykazywały nieeksponencjalny charakter co świadczy o występowaniu procesów relaksacji krzyżowej w parach jonów Sm^{3+} . W pracy wyznaczono stałe koncentracyjnego wygaszania luminescencji dla poszczególnych grup jonów Sm^{3+} . Na rys. 8 przedstawione zostały charakterystyki zaniku luminescencji dla jonów Sm^{3+} w pozycjach A i B oraz wyznaczone współczynniki relaksacji krzyżowej dla różnych koncentracji jonów aktywnych. Na podstawie wyznaczonego współczynnika asymetrii A21, zmierzonych czasów życia stanu ${}^4G_{5/2}$ oraz siły oddziaływania międzyjonowego podjęto próbę skorelowania wyznaczonych metodami spektroskopowymi grup jonów Sm^{3+} z pozycjami Y^{3+} znanymi z rozwinięcia krystalograficznego struktury YAM. Grupa $Sm^{3+}(B)$ została przypisana pozycji Y3, grupa $Sm^{3+}(A)$ pozycji Y1 a $Sm^{3+}(C,D)$ pozycjom Y2,3.



Rys. 7. a) Selektynie wzbudzone widma emisyjne oraz b) wzbudzeniowe dla czterech grup jonów Sm^{3+} w YAM. Dla porównania została zamieszczona charakterystyka absorpcji.



Rys. 8. Charakterystyki zaniku luminescencji dla jonów Sm^{3+} (A) i Sm^{3+} (B) w YAM oraz stałe relaksacji krzyżowej (wstawki) w funkcji koncentracji domieszki.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK4]:

- wyznaczono rozszczepienie Starkowskie poziomów energetycznych ${}^4G_{5/2}$, ${}^6H_{9/2,7/2,5/2}$ dla 4 różnych pozycji jonów Sm^{3+} w kryształach YAM,
- zmierzono czas życia stanu ${}^4G_{5/2}$ jonu Sm^{3+} dla 4 różnych pozycji w strukturze YAM w funkcji koncentracji jonów aktywnych (czasy życia okazały się dłuższe niż w YAG i YAP),
- przez porównanie intensywności przejść: „nadczułego” ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{9/2}$ o charakterze elektryczno-dipolowym oraz magnetyczno-dipolowym ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{5/2}$, wykazano zróżnicowanie siły symetrii pola krystalicznego dla 4 wyselekcjonowanych spektralnie grup jonów Sm^{3+} w YAM,
- wyznaczono stałe wygaszania luminescencji z poziomu ${}^4G_{5/2}$ jonu Sm^{3+} , wykazano eksperymentalnie, że procesy relaksacji krzyżowej zależą od zajmowanej pozycji jonów domieszki w kryształach YAM,
- dokonano porównania właściwości spektroskopowych jonów Sm^{3+} z ich lokalizacją i najbliższym otoczeniem w sieci krystalicznej YAM,
- wykazano brak transferu energii pomiędzy różnymi pozycjami jonów Sm^{3+} w YAM w niskiej temperaturze.

c2.3. Analiza wpływu temperatury na właściwości emisyjne jonów Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} i Pr^{3+} w kryształach YAM [MK6-9]

Prace [MK6-9] opisują właściwości trójwartościowych jonów Sm, Pr, Dy i Tb w matrycy YAM w ujęciu makroskopowym, w szczególności pod względem zmiany ich parametrów luminescencyjnych w funkcji temperatury. Zainteresowanie niniejszą tematyką spowodowane jest rozwojem i ciągłym poszukiwaniem nowych materiałów na potrzeby fotonicznych czujników różnych wielkości fizycznych, szczególnie czujników i mierników temperatury. Jedną z rozwijanych technik jest bezkontaktowa metoda pomiaru

temperatury - termometria fluorescencyjna. Metoda ta wykorzystuje temperaturowe zależności właściwości spektroskopowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich ośrodków w postaci amorficznej, monokrystalicznej, ceramicznej bądź proszkowej będących w kontakcie z badanym obiektem. Do zależnych od temperatury i wykorzystywanych do jej pomiaru właściwości spektroskopowych zaliczyć należy; czas zaniku fluorescencji, czas narastania fluorescencji, przesunięcie i poszerzenie linii widmowych oraz stosunek natężeń linii emisyjnych. Najbardziej znane odmiany termometrii luminescencyjnej wykorzystują pomiar stosunku natężenia linii widmowych (ang. *fluorescence intensity ratio (FIR)*) oraz pomiar czasu zaniku luminescencji. Technika bazująca na analizie dynamiki zaniku luminescencji, pomimo większego stopnia skomplikowania systemu, wykazuje szereg zalet w stosunku do FIR. Jest niewrażliwa na fluktuacje promieniowania pobudzającego, niejednorodności luminoforu, zmiany kształtu obiektu oraz pozwala na pomiar przy wysokim poziomie światła rozproszonego i przeważnie cechuje się wyższą czułością. Maksymalna temperatura pomiaru jest ograniczona przez fizyko-chemiczną stabilność ośrodka aktywnego, w przypadku niektórych związków tlenkowych jest to ich temperatura topnienia sięgająca ok. 2500 K.

W pracach [MK6-9] scharakteryzowano ośrodek YAM:RE³⁺ pod kątem wykorzystania w termometrii luminescencyjnej biorąc pod uwagę zarówno technikę FIR jak również analizę zaniku luminescencji. Na potrzeby prac zostało zaprojektowane i wykonane stanowisko pomiarowe umożliwiające badania spektroskopowe w zakresie temperatur od 10 do 1500K.

c2.3.1. Wpływ temperatury na właściwości luminescencyjne jonów Sm³⁺ w YAM [MK6]

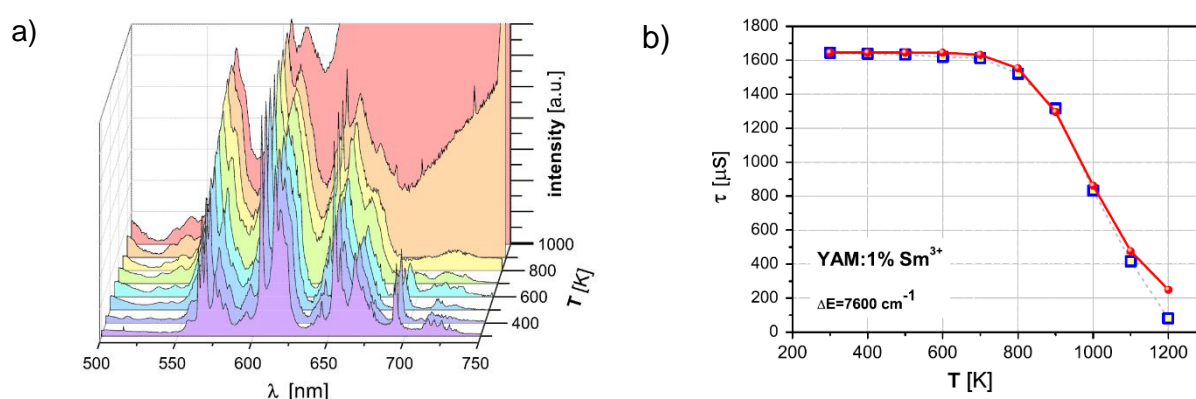
Ze względu na silną luminescencję materiały dielektryczne domieszkowanych jonami Sm³⁺ są intensywnie badane pod kątem wykorzystania w przyrządach fotonicznych. Studia literaturowe ukazują także potencjał w wykorzystaniu takich ośrodków na konwertery widma w fotowoltaice [29,30] czy na czujniki wysokich ciśnień w szerokim zakresie temperatury [31,32]. W ostatnich latach zwrócono uwagę na możliwość zastosowania jonów Sm³⁺ w termometrii luminescencyjnej wykorzystując zarówno technikę FIR jak również pomiar czasów życia poziomów wzbudzonych [33-35]. Nikolic i inni [35] badając luminofor GdVO₄:Sm³⁺ wykazali możliwość wykorzystania jonów Sm³⁺ w technice FIR, przy czym największą czułość, $4.5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, uzyskano w zakresie 750 K dla stężenia molowego 2% centrów aktywnych.

W pracy [MK6] zbadano po raz pierwszy właściwości spektroskopowe YAM:Sm³⁺ w zakresie temperatur od 300K do 1200K i koncentracji jonów Sm³⁺ od 0.1% do 10%. Zmierzone widma emisyjne, pokazane na Rys.8a, zdominowane są przez przejścia z poziomu ⁴G_{5/2} do niżej leżącej grupy ⁶H_{11/2, 9/2, 7/2, 5/2}, którym odpowiada szereg linii widmowych z zakresu 568 nm – 720 nm. Ponadto zaobserwowano słabą emisję z poziomu ⁴F_{3/2}, której intensywność znacząco wzrastała w funkcji temperatury. Wzajemne relacje intensywności obserwowanych linii widmowych zależą od stopnia obsadzenia poziomów energetycznych, które w układach sprzężonych, np. ze względu na silną relaksację wielofononową, można opisać rozkładem Boltzmanna. Do analizy pomiaru temperatury metodą FIR, ze względu na konieczność odizolowania się od tła świecenia termicznego, wybrano linie o najkrótszych długościach fali tj. 540 nm (⁴F_{3/2} → ⁶H_{5/2}) oraz 568 nm i 595 nm pochodzące z przejść z wyższych poziomów Starkowskich stanu ⁴G_{5/2}. Jako linię odniesienia wybrano najsilniejszą emisję na długości fali 615 nm. Badania wykazały możliwość zastosowania YAM:Sm³⁺ do pomiaru temperatury techniką FIR w zakresie 300 K – 1200 K, przy czym największą czułość uzyskano monitorując intensywność linii 540 nm względem 615 nm. Wynika to wprost

z szerokiej przerwy energetycznej (ok. 1000 cm^{-1}) pomiędzy poziomami $^4F_{3/2}$ i $^4G_{5/2}$ przez to lepszego dopasowania do pomiaru wysokich temperatur (dla temperatury 1200 K $kT = 830 \text{ cm}^{-1}$).

W pracy zbadano również możliwość pomiaru temperatury przez analizę czasu życia stanu $^4G_{5/2}$. Badania dla próbek o różnej koncentracji domieszki ujawniły proces relaksacji krzyżowej z udziałem tego poziomu, zostały zidentyfikowane kanały transferu energii odpowiedzialne za to zjawisko. Proces transferu energii pomiędzy jonami jest zjawiskiem rezonansowym i wymaga dopasowania energetycznej struktury pary jonowej. W przypadku odstrojenia od rezonansu lub braku obsadzenia poziomów rezonansowych jego siła znacząco maleje i silnie zależy od temperatury.

Wyniki badań wykazały silną zależność czasu życia (Rys.9b) oraz stałych relaksacji krzyżowej poziomu stanu $^4G_{5/2}$ od temperatury dopiero powyżej 700 K .



Rys. 9. Charakterystyki emisji kryształu YAM:Sm³⁺ 1% at. po pobudzeniu promieniowaniem fioletowym (403 nm) (a) oraz czas życia poziomu $^4G_{5/2}$ jonów Sm³⁺ w YAM (b) w funkcji temperatury.

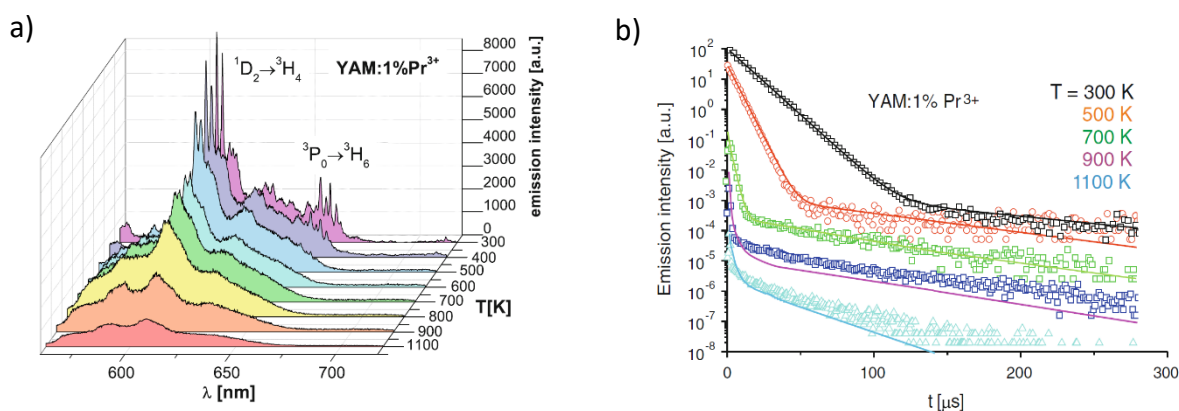
Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK6]:

- po raz pierwszy syntezowano i charakteryzowano spektroskopowo kryształ YAM:Sm³⁺,
- przeprowadzono badania wpływu wysokiej temperatury oraz koncentracji jonów aktywnych na intensywność przejść emisyjnych oraz czasy życia stanów wzbudzonych jonów Sm³⁺ w YAM,
- zbadano wpływ temperatury na relacje intensywności linii widmowych pod względem wykorzystania YAM:Sm³⁺ w termometrii luminescencyjnej, największą czułość metody FIR uzyskano dla porównania intensywności linii 540 nm względem 615 nm,
- wyznaczono czasy życia poziomu $^4G_{5/2}$ jonów Sm³⁺ w YAM w funkcji temperatury i koncentracji domieszki,
- zbadano procesy relaksacji bezpromienistej stanu $^4G_{5/2}$ w funkcji temperatury i koncentracji jonów aktywnych, zidentyfikowano kanały relaksacji krzyżowej odpowiedzialne za koncentracyjne wygaszanie luminescencji ze stanu $^4G_{5/2}$,
- wykazano silną zależność parametrów spektroskopowych badanego kryształu od temperatury i wskazano możliwości jego wykorzystania w wysokotemperaturowej termometrii

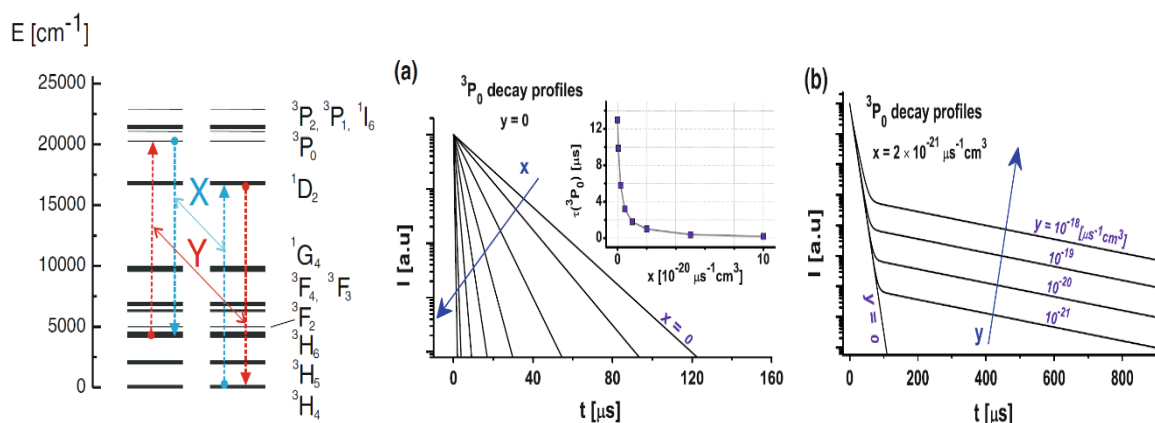
luminescencyjnej bazującej zarówno na analizie względnej intensywności linii widmowych w zakresie 300K – 1200K jak również czasu życia poziomu $^4G_{5/2}$ dla $T > 700K$.

c2.3.2. Wpływ temperatury na właściwości luminescencyjne a w szczególności dynamikę stanu 3P_0 jonów Pr^{3+} w YAM [MK7]

W pracy [MK7] zaprezentowano badania właściwości spektroskopowych kryształów YAM:Pr³⁺ w funkcji temperatury od 10K do 1100K. Materiały domieszkowane prazeodymem charakteryzują się silną emisją w zakresie widzialnym związaną z przejściami z poziomów 3P_0 i 1D_2 oraz wysokim udziałem procesów międzyjonowego transferu energii w relaksacji z tych stanów. Siła oddziaływania międzyjonowego, bezpośrednio wpływa na intensywność linii widmowych oraz czasy życia stanów wzbudzonych i może być silnie zależna od temperatury. Wśród bogatej literatury na temat ośrodków prazeodymowych można znaleźć nieliczne doniesienia wskazujące potencjał wykorzystania jonów Pr^{3+} w termometrii luminescencyjnej [36-38]. Celem pracy MK7 było poznanie procesów relaksacji bezpromienistej na drodze transferu energii między jonami Pr^{3+} w systemie YAM ze szczególnym uwzględnieniem ich zależności od temperatury i wpływu na intensywność oraz charakterystyki zaniku luminescencji obserwowanych linii widmowych. Przykładowe zmierzone widma emisyjne i stałe zaniku luminescencji ze stanu 3P_0 jonów Pr^{3+} w YAM w funkcji temperatury przedstawia Rys. 10. Badania wykazały, że intensywność emisji z poziomu 3P_0 ulega dużo silniejszemu wygaszaniu w stosunku do emisji z 1D_2 w funkcji temperatury. Do zastosowań w technice FIR wybrano linie na 660 nm ($^3P_0 - ^3H_6$) oraz 605 nm ($^1D_2 - ^3H_4$), których wzajemne proporcje mogą być miarą temperatury. W pracy skupiono uwagę na identyfikacji ścieżek transferu odpowiedzialnego za wygaszanie obserwowanej luminescencji. Na podstawie analizy struktury energetycznej, zmierzonych czasów życia stanów 3P_0 i 1D_2 w funkcji koncentracji domieszki i temperatury zaproponowano i opisano za pomocą układu równań obsadzeń poziomów energetycznych, schemat transferu międzyjonowego w badanym materiale. Przeprowadzono symulacje numeryczne zaproponowanego modelu, wyniki których, przez porównanie z zmierzonymi charakterystykami zaniku luminescencji, pozwoliły wyznaczyć stałe transferu opisane w pracy jako Y (transfer bezpośredni) i X (transfer zwrotny).



Rys. 10. Zmierzone charakterystyki emisji (a) oraz krzywe zaniku luminescencji stanu 3P_0 jonów Pr^{3+} w YAM w funkcji temperatury. Punkty – dane eksperymentalne, linia ciągła – wyniki symulacji.



Rys. 11. Schemat procesów relaksacji krzyżowej (X, Y) w jonach Pr^{3+} oraz wyniki symulacji ukazujące wpływ transferu X (a) i transferu zwrotnego Y (b) na charakterystyki zaniku luminescencji bezpośrednio wzbudzonego stanu ${}^3\text{P}_0$.

Ścieżki transferu i wyniki symulacji ukazujące wpływ X i Y na charakterystyki zaniku luminescencji stanu ${}^3\text{P}_0$ ilustruje Rys. 11. Wykazano, że w badanym systemie zarówno Y i X silnie zależą od temperatury oraz, że transfer zwrotny X pełni istotną rolę w obsadzeniu stanu ${}^3\text{P}_0$ i nie może być pomijalny. Ponadto, po raz pierwszy, udowodniono eksperymentalnie udział transferu zwrotnego X w charakterystykach zaniku poziomu ${}^3\text{P}_0$.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK7]:

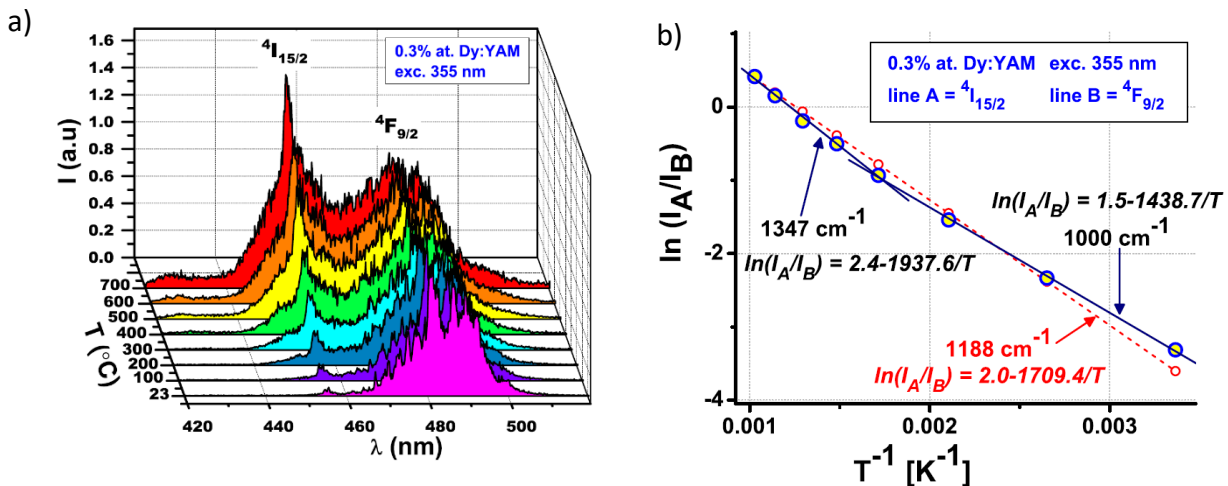
- przeprowadzono analizę widm emisyjnych i czasów życia stanów ${}^3\text{P}_0$ i ${}^1\text{D}_2$ jonu Pr^{3+} w YAM w funkcji temperatury i koncentracji domieszki,
- obserwowane wyraźne osłabienie intensywności linii emisyjnych oraz skrócenie czasów życia poziomów ${}^1\text{D}_2$ i ${}^3\text{P}_0$ w funkcji temperatury i koncentracji domieszki zostało wyjaśnione na gruncie niezrezonansowego procesu relaksacji krzyżowej pomiędzy jonami Pr^{3+} ,
- wyznaczono kanały relaksacji krzyżowej oraz stałe wygaszania luminescencji z poziomu ${}^3\text{P}_0$ w szerokim zakresie temperatury (10-1000K),
- zaproponowany schemat przepływu energii wzbudzenia został wykorzystany do stworzenia modelu obsadzeń poziomów wzbudzonych dla jonów Pr^{3+} w YAM, przy użyciu którego wyznaczono stałe transferu energii opisane w pracy jako Y i X,
- wykazano istotny wpływ procesu zwrotnego relaksacji krzyżowej X na obsadzenie poziomu ${}^3\text{P}_0$, co wyjaśniło obserwowaną wolną składową zaników luminescencji z tego stanu,
- badania wykazały możliwość wykorzystania kryształu YAM: Pr^{3+} w termometrii luminescencyjnej bazującej zarówno na analizie względnej intensywności linii widmowych z poziomów ${}^1\text{D}_2$ i ${}^3\text{P}_0$ jak również na pomiarze czasu życia poziomu ${}^3\text{P}_0$.

c2.3.3. Badanie kryształów YAM: Dy^{3+} do zastosowań w termometrii luminescencyjnej [MK8]

Materiały dielektryczne oparte na jonach Dy^{3+} wykazują silną luminescencję w zakresie widzialnym i IR i są stosowane jako ośrodki czynne laserów i wzmacniaczy optycznych. Akcję laserową na liniach z zakresu 3 – 5 μm uzyskano w wyniku przejść z poziomu ${}^6\text{H}_{13/2}$ w takich matrycach jak ZBLAN

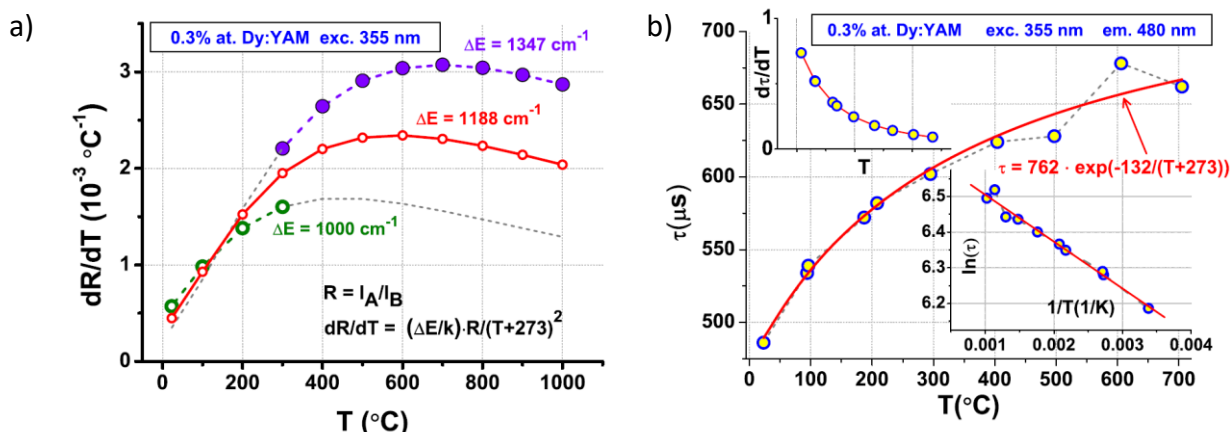
[39,40], BaY₂F₈ [41], LiYF₄ [42] i RbPb₂Cl₅ [43]. Natomiast za linie widmowe w zakresie widzialnym odpowiadają przejścia optyczne z poziomu ⁴F_{9/2}, które wykorzystywane są w laserach z zakresu światła żółtego [44,45]. Znane są również doniesienia na temat wykorzystania kryształów dielektrycznych domieszkowanych dysprozem do pomiaru temperatury w technikach termometrii luminescencyjnej w szczególności metodą FIR [46-48].

W pracy [MK8] dokonano analizy zmian właściwości luminescencyjnych kryształów YAM:Dy³⁺ w funkcji temperatury w zakresie 300K – 1300K pod kątem zastosowań w czujnikach wysokich temperatur. Zaobserwowano silną zależność stosunku intensywności linii widmowych 481 nm i 455 nm, pochodzących odpowiednio z poziomów ⁴F_{9/2} i ⁴I_{15/2}, które zaproponowano do pomiaru temperatury metodą FIR. Zmierzone charakterystyki ilustruje rysunek 12a. Wzrost intensywności linii 455 nm względem 481 nm dość dobrze daje się opisać przyjmując klasyczny rozkład boltzmannowski obsadzenia sprzężonych termicznie multipletów ⁴I_{15/2} i ⁴F_{9/2} przyjmując ich odseparowanie energetyczne na poziomie 1200 cm⁻¹. Natomiast szczegółowa analiza zmian względnych intensywności tych linii w funkcji temperatury wykazała dwa zakresy temperatury o różnych energiach aktywacji procesu wygaszania luminescencji, tj. 1350 cm⁻¹ dla T>600K i 1000 cm⁻¹ dla T<600K (Rys. 12b) Zróznicowanie takie wskazuje na udział indukowanych termicznie procesów bezpromienistej relaksacji z udziałem poziomów ⁴F_{9/2} i/lub ⁴I_{15/2}. Zmierzony czas życia poziomu ⁴F_{9/2} wyraźnie zależy od temperatury i, co jest nietypowe dla dielektrycznych ośrodków aktywnych, wzrasta od 490 ns dla 300K do 660 μs dla 1000K, przy czym największa wrażliwość na zmianę temperatury przypada dla T<600K.



Rys. 12. Zmierzone charakterystyki ukazujące zmianę intensywności linii emisyjnych z poziomów ⁴I_{15/2} i ⁴F_{9/2} jonów Dy³⁺ w YAM dla różnych temperatur a) oraz ich względne zmiany przedstawione w skali logarytmicznej w funkcji 1/T b).

W pracy wykazano możliwość wykorzystania kryształów YAM:Dy³⁺ w termometrii luminescencyjnej. Wykazano, że metoda FIR bazująca na porównaniu intensywności przejść z poziomów ⁴F_{9/2} i ⁴I_{15/2} jonów Dy³⁺ w YAM osiąga maksymalną czułość rzędu 3x10⁻³ K⁻¹ dla T > 600K, natomiast techniki analizujące czas życia stanów wzbudzonych najlepiej sprawdzają się dla T<600K, co pokazuje Rys. 13.



Rys. 13. a) Wyznaczone czułości metody FIR w YAM:Dy³⁺ oraz b) zmierzony czas życia poziomu ⁴F_{9/2} w funkcji temperatury. Górne lewe okienko na rys. b) pokazuje charakterystykę czułości pomiaru temperatury przez pomiar czasu życia poziomu ⁴F_{9/2}.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK8]:

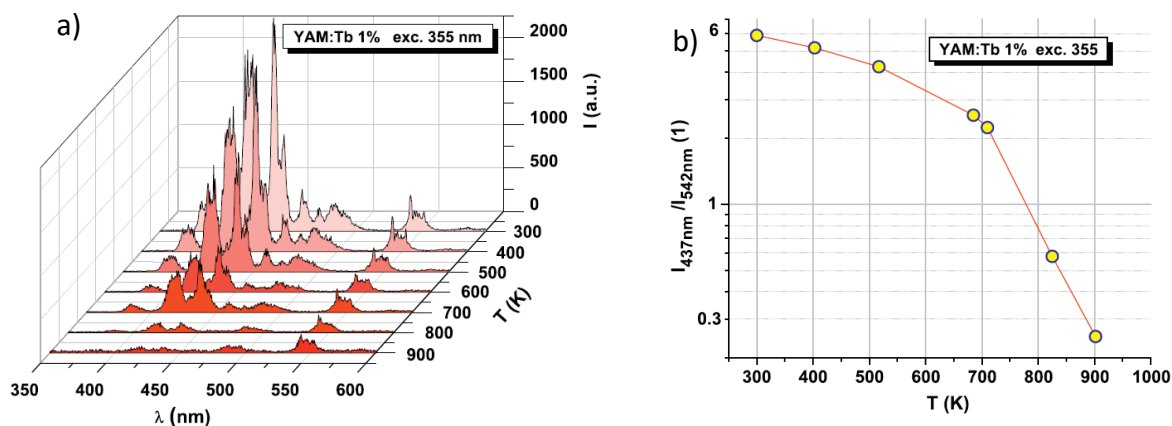
- dokonano analizy intensywności przejść optycznych z poziomów ⁴I_{15/2} i ⁴F_{9/2} oraz stałych zaniku luminescencji jonów Dy³⁺ w YAM w funkcji temperatury w zakresie 300 - 1300K,
- wykazano istnienie 2 procesów nierezonansowych o energiach aktywacji 1000 cm⁻¹ dla T<600K oraz 1347 cm⁻¹ dla T>600K odpowiedzialnych za zmianę proporcji linii widmowych z poziomów ⁴I_{15/2} i ⁴F_{9/2} w funkcji temperatury,
- zbadano możliwości wykorzystania ośrodka YAM:Dy³⁺ w termometrii luminescencyjnej porównując technikę FIR oraz metodę pomiaru czasu życia stanów wzbudzonych,
- wyznaczono charakterystykę czułości pomiaru temperatury za pomocą badanego kryształu, najwyższe wartości uzyskano dla metody FIR na poziomie $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ w zakresie 900-1100K,
- wykazano, że użyteczny zakres pomiaru temperatury na podstawie analizy czasu życia stanów wzbudzonych w YAM:Dy³⁺ jest ograniczony do dwóch przedziałów T<600K oraz T>1300K.

c2.3.4. Termiczne i koncentracyjne wygaszanie luminescencji w kryształach YAM:Tb³⁺ [MK9]

Zainteresowanie trójwartymi jonami terbu w optoelektronice wynika z ich silnej luminescencji w zakresie zielonym będącej skutkiem przejść elektronowych z poziomu ⁵D₄. Wysoka wydajność emisji z tego stanu wynika ze znacznej przerwy energetycznej do niżej leżącego poziomu ⁷F₀ (ok 15000 cm⁻¹) dzięki czemu udział wielofononowych procesów bezpromienistych jest zaniedbywalny. Ponadto struktura energetyczna jonu Tb³⁺ nie wykazuje rezonansów sprzyjających procesom transferu energii w parach jonowych, co faworyzuje wyłącznie kanał promienistej relaksacji z poziomu ⁵D₄. Materiały bazujące na jonach Tb³⁺ są proponowane w różnych zastosowaniach technologicznych takich jak luminofory w lampach oświetleniowych, diodach LED, wyświetlaczach obrazu, scyntylatory i ekrany promieniowania rentgenowskiego oraz próbniki w zastosowaniach biomedycznych. Istnieją doniesienia o analizie właściwości luminescencyjnych a dokładnie ich zmian w funkcji temperatury na potrzeby termometrii luminescencyjnej [49-51], w których badano zmianę, zarówno intensywności linii emisyjnych jak również

czasu życia poziomu 5D_4 . Np. Chambers i inni [50] badając $GdAlO_3:Tb$ w zakresie temperatur do 1250C pokazali, że powyżej 900C, na skutek uaktywnienia kanału wielofononowej relaksacji ze stanu 5D_4 , najlepszą czułość wykazuje metoda analizy czasów życia tego poziomu. Natomiast, Brites i inni [51] analizując zmianę intensywności luminescencji Tb^{3+} w niskich temperaturach, do 300K, wyznaczyli użyteczny zakres pomiarowy na 80-190K do zastosowań w nanoskali.

W pracy [MK9] po raz pierwszy zbadano kryształ YAM : Tb^{3+} pod kątem zastosowania w termometrii luminescencyjnej, przy czym, odmiennie do innych prac, zaproponowano wykorzystanie przejść elektronowych z poziomu 5D_3 jonów Tb^{3+} leżącego ok 5000 cm^{-1} bezpośrednio powyżej 5D_4 . Przykładowe widma emisyjne i odpowiadające im wzajemne relacje intensywności linii ze stanów 5D_3 i 5D_4 pokazano na Rys. 14. Wykazano, że intensywność emisji ze stanu 5D_3 jest znacznie silniej zależna od temperatury niż z poziomu 5D_4 co umożliwia pomiar temperatury techniką FIR przez analizę wzajemnych relacji linii widmowych pochodzących z tych poziomów. Zmierzony czas życia poziomu 5D_3 okazał się także parametrem silnie zależnym od temperatury w zakresie $300K < T < 500K$. W pracy zaproponowano i opisano mechanizmy odpowiedzialne za obsadzenie i wygaszanie luminescencji ze stanu 5D_3 w YAM: Tb^{3+} przeprowadzając kompleksową charakteryzację spektroskopową badanego materiału w funkcji temperatury (10 – 900K) i koncentracji domieszki aktywnej (0.1 – 10%). Na podstawie analizy zmierzonych widm emisyjnych oraz czasów życia stanów 5D_3 i 5D_4 , wykazano współistnienie 3 niezależnych procesów odpowiedzialnych za przepływ energii wzbudzenia pomiędzy poziomami 5D_3 i 5D_4 jonów Tb^{3+} w YAM, to jest absorpcji ze stanów wzbudzonych, konwersji wzbudzenia na drodze transferu energii oraz relaksacji krzyżowej.



Rys. 14. Zmierzone charakterystyki emisji kryształu YAM: Tb^{3+} (a) oraz stosunek intensywności linii widmowych ze stanów 5D_3 i 5D_4 jonów Tb^{3+} w YAM (b) w funkcji temperatury.

Wygaszanie luminescencji z poziomu 5D_3 zostało wyjaśnione na drodze dwóch procesów nierezonansowych o znacząco różnych energiach aktywacji: 2 cm^{-1} dla $T < 300K$ oraz 386 cm^{-1} dla $T > 300K$. Przeprowadzona analiza wykazała charakter elektryczno-dipolowy procesów transferu energii i umożliwiła wyznaczenie podstawowych parametrów spektroskopowych opisujących kryształ YAM: Tb^{3+} , takich jak czas życia izolowanych jonów Tb^{3+} , $\tau_0 = 1.6\text{ ms}$, stałą oddziaływania donor-akceptor $X_{01} = 3 \times 10^5\text{ s}^{-1}$, czy odległość krytyczną oddziaływania międzyjonowego $R_0 = 10.12\text{ \AA}$.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK9]:

- zbadano wzajemne relacje intensywności linii emisyjnych z poziomów 5D_3 i 5D_4 w funkcji koncentracji (0.1-10%) i temperatury (10-900K),
- wykazano współistnienie 3 procesów odpowiedzialnych za przepływ energii wzbudzenia pomiędzy poziomami 5D_3 i 5D_4 jonów Tb^{3+} w YAM: absorpcja ze stanów wzbudzonych, konwersja wzbudzenia na drodze transferu energii oraz relaksacja krzyżowa,
- wykazano, że za zmianę właściwości badanego systemu w funkcji temperatury odpowiedzialne są nierezonansowe procesy oddziaływań międzyjonowych o energiach aktywacji poniżej 2cm^{-1} dla $T < 300\text{K}$ i 392cm^{-1} dla $T > 300\text{K}$,
- wykazano dominujący udział przejść elektryczno-dipolowych w wymianie energii pomiędzy jonami aktywnymi,
- wyznaczono charakterystyczne parametry spektroskopowe: czas życia izolowanych jonów Tb^{3+} $\tau_0 = 1.6\text{ms}$, stałą oddziaływania donor-akceptor $X_{01} = 3 \times 10^5\text{s}^{-1}$, oraz odległość krytyczną oddziaływania na $R_0 = 10.12\text{Å}$,
- wykazano liniową zmianę proporcji linii widmowych w funkcji temperatury powyżej 700K co świadczy o możliwości wykorzystania YAM: Tb^{3+} do pomiaru wysokich temperatur przy użyciu metody FIR.

c2.4. Konwersja widma promieniowania słonecznego w kryształach YAM:Pr³⁺+Ce³⁺ [MK10].

Główne ograniczenie wydajności współczesnych ogniw fotowoltaicznych wynika z braku dopasowania ich charakterystyki czułości do zakresu widma promieniowania słonecznego. Dlatego obecne ogniwa słoneczne, w szczególności najbardziej popularne ogniwa krzemowe, wykorzystują tylko część energii słonecznej docierającej na Ziemię. Dla przezwyciężenia tego problemu proponowane są luminescencyjne metody modyfikacji widma promieniowania słonecznego. W szczególności procesy *down-conversion* i *down-shifting* umożliwiają konwersję fotonów o wysokiej energii, z zakresu UV-fiolet, do zakresu energii, który odpowiada maksymalnej czułości ogniw słonecznych, to jest około 1 μm . Praca MK10 skupia się na zjawisku tak zwanej „down-konwersji” (z ang. *down-conversion*), czyli uzyskiwaniu z jednego fotonu o dużej energii więcej niż jednego fotonu o mniejszej energii. W pracy przeprowadzono badania procesów transferu energii w systemie YAM:Ce³⁺+Pr³⁺ prowadzących do sensybilizacji emisji z poziomu 3P_0 jonu Pr³⁺ jonami Ce³⁺ absorbującymi wydajnie promieniowanie krótkofalowe z zakresu 300–400 nm. Zbadano widma emisji, absorpcji, wzbudzenia oraz stałe zaniku luminescencji w serii kryształów YAM o różnych koncentracjach domieszek wskazujące na występowanie transferu energii Ce³⁺→Pr³⁺. Maksymalną wydajność transferu, wynoszącą 16.86%, uzyskano w próbce zawierającej 0.5% Ce³⁺ i 1% Pr³⁺.

Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy [MK10]:

- wyznaczono wartości energii stanu 5d jonu Ce³⁺ w YAM,
- wykazano wysokie dopasowanie linii emisyjnych jonów Ce³⁺ z charakterystyką wzbudzenia poziomu 3P_0 jonu Pr³⁺ w YAM i przez to możliwość „down-konwersji” promieniowania 300-400 nm na zakres użyteczny w fotowoltaice,

- zbadano procesy transferu energii w systemie $\text{YAM}:\text{Ce}^{3+}+\text{Pr}^{3+}$ i wyznaczono optymalne stężenie jonów Ce^{3+} i Pr^{3+} w konwerterach widma odpowiednio na 0.5% i 1%.

c2.5. Podsumowanie

Przedstawione osiągnięcie dotyczy szeroko pojętej charakteryzacji właściwości fotonicznych kryształów YAM domieszkowanych jonami lantanowców, zarówno w ujęciu makroskopowym, w szczególności pod względem zmiany ich parametrów luminescencyjnych w funkcji temperatury, jak i mikrostrukturalnym. Zastosowanie przez autora zaawansowanych technik wysokorozdzielczej spektroskopii laserowej rozdzielczej w czasie (*time-resolved, site-resolved spectroscopy*) umożliwiło skuteczne wyselekcjonowanie spektralne grup jonów aktywnych zajmujących różne pozycje krystalograficzne w monokryształach YAM i wyznaczenie charakterystycznych parametrów opisujących ich cechy luminescencyjne. Uzyskane w ten sposób oryginalne wyniki powiększają naszą wiedzę o zjawiskach zachodzących w ośrodkach aktywnych ciała stałego oraz charakteryzują nie badane dotąd pod tym kątem materiały. Badania spektroskopowe pokazują możliwość zastosowania tych materiałów do postulowanych zastosowań fotonicznych takich jak termometria luminescencyjna oraz konwertery widma słonecznego na potrzeby fotowoltaiki.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

Wskazane w punkcie 4 osiągnięcie, zawierające się w 9 publikacjach, stanowią tylko fragment obszernego dorobku naukowego habilitanta obejmującego badania dielektrycznych ośrodków czynnych domieszkowanych jonami lantanowców. Pozostały dorobek zawiera 31 publikacji, w tym 25 znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Zostały one wyszczególnione w załączniku nr 7 jako I10-34 (baza JCR) oraz P35-40.

Pozostałe osiągnięcia habilitanta dotyczą badań właściwości luminescencyjnych jonów lantanowców w kryształach dielektrycznych, takich jak **YAG** [I27, I31, I33-34], **Yb₃Al₅O₁₂ (YbAG)** [I18, I21, P38], **YAP** [I11, I27, I31], **LaAlO₃** [I15], **YAM** [I12], **SrLaGa₃O₇ (SLG)** [I25-26, I28, I31], **SrLaGaO₄ (SLO)** [I25-26, I31], **Gd₂O₃** [I13], **KGd(WO₄)₂ (KGW)** [I17], **δ-BiB₃O₆ (BiBO)** [I10], **YLF** [I31], planarnych strukturach falowodowych **YAG** [I29, I32], dwufazowych eutektykach **Tb₃Sc₂Al₃O₁₂-Tb₃ScO₃ (TSAG-TSP)** [I24, I35-37], **PrAlO₃-PrAl₁₁O₁₈** [I22], **PrAlO₃-Pr₂O₃** [I23], **SrTiO₃-TiO₂** [I14, I16], oraz szkłe fluorocykrkonowym **ZBLAN** [I19-20, I30-31, P39].

Przeprowadzony obszerny cykl badań dostarczył oryginalnych wyników na temat:

- położenia poziomów wzbudzonych, określenia prawdopodobieństw przejść promienistych i bezpromienistych szerokiej gamy monokryształów domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich,
- mechanizmów oddziaływania między jonami aktywnymi prowadzącymi do wygaszania luminescencji w różnych matrycach krystalicznych,

- procesów sumowania fotonów (konwersji wzbudzenia) zarówno w obrębie jednego jonu (excited state absorption -ESA) jak również międzyjonowego transferu energii wzbudzenia w dielektrykach,
- charakteryzacji układów niejednorodnych, w postaci monokryształów nieuporządkowanych jak również eutektycznych związków wielofazowych,
- właściwości aktywowanych jonami ziem rzadkich struktur falowodowych, w postaci warstw epitaksjalnych YAG/YAG i planarnych falowodów oraz światłowodów włóknowych ZBLAN.

Ze względu na obszerny zakres prac poniżej zostały opisane tylko wybrane oryginalne osiągnięcia.

W pracach nad charakteryzacją kryształów dielektrycznych ważnym etapem było poznanie podstawowych parametrów badanych ośrodków, takich jak prawdopodobieństwo przejść promienistych ze stanów wzbudzonych, położenie poziomów energetycznych, promieniste czasy życia czy współczynniki rozgałęzienia luminescencji. W celu scharakteryzowania parametrów przejść promienistych wykorzystano formalizm Judda i Ofelta, pokrótce opisany w punkcie 2.1. Na podstawie zmierzonych widm absorpcyjnych i/lub emisyjnych wyznaczone zostały parametry intensywności $\Omega_{2,4,6}$ dla YAG:Ho³⁺ [I34], SLG:Ho³⁺ [I28], YbAG:Er³⁺ [I21], ZBLAN:Ho³⁺ [I20] i BiBO:Pr³⁺, które wraz z dostępnymi w literaturze elementami macierzowymi $|U^{(t)}|$, stabilizowanymi dla większości lantanowców, pozwoliły określić właściwości promieniste badanych materiałów. Wysokorozdzielcze niskotemperaturowe charakterystyki absorpcji i emisji posłużyły do wyznaczenia struktury energetycznej oraz rozszczepienia Starkowskiego poziomów wzbudzonych w kryształach YbAG:Er³⁺ [I18, P38] oraz YAP:Sm³⁺ [I11]. Znajomość tych danych pozwoliła w dalszym etapie badań na analizę udziału przejść wielofononowych oraz mechanizmów i siły transferu międzyjonowego w badanych kryształach.

Jednym z istotnych czynników obniżającym sprawność emisji w aktywnych materiałach ciała stałego jest wzajemne oddziaływanie centrów aktywnych. W przypadku pierwiastków ziem rzadkich wymiana energii między jonami następuje na gruncie słabych oddziaływań elektrycznych, które w niewielkim tylko stopniu modyfikują własności domieszki i praktycznie nie wpływają na jej strukturę energetyczną. Oddziaływanie międzyjonowe często prowadzi do wygaszania luminescencji ze stanów wzbudzonych (relaksacja krzyżowa) będąc głównym czynnikiem ograniczającym poziom domieszkowania ziemiami rzadkimi materiałów dielektrycznych. Procesy relaksacji krzyżowej mają charakter przejść rezonansowych lub quasi-rezonansowych z udziałem fononów. Są zatem silnie zależne zarówno od struktury energetycznej jonu, ze względu na wymagane rezonanse energetyczne, jak również od wzajemnych odległości oraz koncentracji jonów aktywnych w strukturze.

W ramach przeprowadzonych badań zidentyfikowano i opisano procesy relaksacji krzyżowej odpowiedzialne za wygaszanie luminescencji z poziomów ⁵S₂, ³D₃ jonu Ho³⁺ w YAP i YAG [I27], ⁵S₂, ⁵F₃, ⁵G₅ jonu Ho³⁺ w KGW [I17], ³P₀, ¹D₂ jonu Pr³⁺ w LaAlO₃ [I15], ⁴G_{5/2} jonu Sm³⁺ w YAP [I11] oraz ⁵D₄ jonu Tb³⁺ w eutektyku TSAG-TSP [P36, 37]. Na podstawie znajomości struktury energetycznej oraz pomiarów czasów życia stanów wzbudzonych w funkcji temperatury i koncentracji domieszki zaproponowane zostały mechanizmy oraz stałe transferu energii, oznaczone w pracach jako X, dla poszczególnych poziomów. Przeprowadzona analiza umożliwiła także wyznaczenie charakterystycznych parametrów relaksacji krzyżowych takich jak siła oddziaływania jonów w odległości najbliższych sąsiadów (X₀₁) czy odległość krytyczna pary jonowej (R₀), dla której prawdopodobieństwo relaksacji krzyżowej i promienistego zaniku

są równe. Badania ujawniły szereg ścieżek nierezonansowych, silnie zależnych od temperatury, dla których wyznaczono charakterystyczne energie aktywacji. Uzyskane wyniki pozwoliły sparametryzować procesy niepromieniste w badanych materiałach. Wzbogaciły naszą wiedzę na temat niepromienistej relaksacji energii na drodze wzajemnych oddziaływań jonów lantanowców w dielektrykach.

Znaczna część dorobku habilitanta dotyczy badań procesów konwersji wzbudzenia w materiałach dielektrycznych domieszkowanych jonach lantanowców. Szczególną uwagę zwrócono na opisanie mechanizmów prowadzących do emisji antystokesowskiej z wysokich stanów energetycznych jonów RE³⁺ po pobudzeniu w zakresie IR. Scharakteryzowano pod tym kątem systemy domieszkowane jonami Ho³⁺, Er³⁺, Sm³⁺, Yb³⁺, Nd³⁺ w różnych matrycach dielektrycznych. Najbardziej rozbudowany cykl badań, zawierający 6 publikacji, dotyczył materiałów holmowych takich jak KGW:Ho³⁺ [I17], ZBLAN:Ho³⁺ [I19, 20, 30-31], SLG:Ho³⁺ [I26], SLO:Ho³⁺ [I26], YAG:Ho³⁺ [I31], YAP:Ho³⁺ [I31] oraz YLF:Ho³⁺ [I31]. Eksperymentalnie wykazano możliwość obsadzenia poziomów ³D₃, ⁵F₃ i ⁵S₂ jonów holmu na drodze procesów dwu i trój fotonowych po pompowaniu promieniowaniem IR (970 nm, 890 nm, 750 nm) oraz VIS (650 nm), przy czym wzbudzenie jonu Ho³⁺ do poziomu ³D₃ o energii około 33000 cm⁻¹, odpowiedzialnego za emisję w zakresie 300 – 570 nm, na drodze konwersji wzbudzenia nie było wcześniej obserwowane i stanowi ważny wkład w poznaniu właściwości jonów Ho³⁺ w dielektrycznych ośrodkach laserowych. Zidentyfikowano i opisano ścieżki przepływu energii wzbudzenia zakładając zarówno procesy absorpcji ze stanów wzbudzonych jak i transferu międzyjonowego. Wykazano, że współistnienie tych dwóch mechanizmów może prowadzić do uzyskania emisji antystokesowskiej na drodze wydajnego procesu lawinowego. Badania doprowadziły do stworzenia modelu zjawiska konwersji wzbudzenia w jonach Ho³⁺ w postaci układu równań obsadzeń stanów wzbudzonych. Wyniki przeprowadzonych symulacji przez porównanie z danymi eksperymentalnymi pozwoliły na wyznaczenie istotnych parametrów badanych materiałów takich jak przekroje czynne na absorpcje ze stanów wzbudzonych czy sił międzyjonowego transferu energii.

W przypadku jonów Sm³⁺ zbadano mechanizmy uzyskania emisji antystokesowskiej na długości fali 617 nm (przejścia z poziomu ⁴G_{5/2}) przez bezpośrednie pompowanie poziomu ⁶F_{11/2} promieniowaniem 940 nm w kryształach YAG [I33] i YAP [I11]. Analiza zmierzonych charakterystyk wzbudzenia, absorpcji i czasów życia poziomów wzbudzonych jonów Sm³⁺ wskazała na proces transferu energii odpowiedzialny za konwersje wzbudzenia. Podobnie, w w kryształach YbAG:Er³⁺ [I18, P38], gdzie uzyskano obsadzenie poziomów ⁴G_{9/2}, ⁴S_{3/2} i ⁴F_{9/2} po pompowaniu promieniowaniem 943 nm, dokonano analizy konwersji wzbudzenia na drodze wymiany energii wzbudzenia pomiędzy jonami Er³⁺. W pracy [I19] pokazano możliwość wzbudzenia emisji UV z poziomów ⁴S_{3/2} i ²P_{3/2} jonów Nd³⁺ w ZBLAN po pobudzeniu promieniowaniem 585 nm i 796 nm na drodze ESA. Podczas badań materiałów zawierających jony Yb³⁺ (YAG [I32] i YbAG [I18]) zaobserwowano emisję kooperatywną na długości fali 484 nm po pobudzeniu 940 nm.

Podczas prac nad doktoratem habilitant zajmował się spektroskopią kryształów z rodziny ABC₃O₇ i ABCO₄ o znaczącym "nieuporządkowaniu" struktury. Wiedza i doświadczenie zdobyte podczas tych badań, [I26, 28, 31], skłoniły habilitanta do skupienia uwagi na zjawiskach związanych z wpływem niejednorodności otoczenia centrów aktywnych na właściwości spektroskopowe jonów ziem rzadkich w kryształach tlenkowych. Jako naturalne rozwinięcie badań prowadzonych podczas doktoratu powstała praca [I25], w której zbadano naturę zjawiska poszerzenia linii widmowych w kryształach SLG:Ho³⁺ i SLO:Ho³⁺ za pomocą techniki FLN (*fluorescence line narrowing*), z powodzeniem stosowanej wcześniej w przypadku szkieł optycznych. Uzyskano trzykrotne zawężenie linii widmowych w stosunku do

"standardowego" pobudzenia szerokopasmowego, potwierdzając eksperymentalnie niejednorodny charakter poszerzenia. Na podstawie porównania wyników dla SLG i SLO oraz analizy struktury tych kryształów wykazano, że za poszerzenie niejednorodne odpowiada zróżnicowanie drugiej strefy koordynacyjnej jonów aktywnych, wynikające ze statystycznej dystrybucji jonów Sr^{2+} i La^{3+} w tego typu kryształach.

Ważnym etapem dorobku habilitanta jest charakteryzacja eutektycznych związków dwufazowych, w których jedna monokrystaliczna faza o rozmiarach w skali mikro i nano „zanurzona” jest w innej fazie monokrystalicznej o znacząco różnych właściwościach. Dla TSAG-TSP [P35] o regularnej strukturze włóknowej, na podstawie analizy geometrii oraz zmierzonych współczynników załamania kryształów tworzących poszczególne fazy składowe, dokonano analizy właściwości fotonicznych. Wyniki wykazały, że do zaobserwowania fotonicznej przerwy zabronionej wymagany jest znacznie większy kontrast współczynników załamania poszczególnych faz. Zastąpienie jednej fazy powietrzem powinno skutkować przerwą fotoniczną w zakresie długości fal 4 – 9 μm , w zależności od geometrii próbki. Dokonano także szeregu symulacji, które wskazały jakie powinny być minimalne współczynniki załamania drugiej fazy przy zachowaniu pierwszej (TSAG) by badana struktura posiadała fotoniczną przerwę zabronioną i w jakim zakresie spektralnym, co może być wykorzystane przy dalszych pracach technologicznych w tym kierunku.

Charakteryzacja spektroskopowa badanych materiałów miała na celu poznanie właściwości jonów ziem rzadkich w poszczególnych fazach składowych eutektyków w porównaniu z materiałami jednorodnymi. Zbadano właściwości jonów Tb^{3+} w TSAG-TSP [P36, 37], Pr^{3+} w TSAG-TSP [I24], $\text{PrAlO}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ [I23], $\text{PrAlO}_3\text{-PrAl}_{11}\text{O}_{18}$ [I22], $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$ [I14] oraz Er^{3+} w YbAG [P38]. Przy użyciu wysokorozdzielczej spektroskopii laserowej zostały wyselekcjonowane i zbadane grupy jonów należące do różnych faz. Podczas prac nad strukturami eutektycznymi wnioskodawca nawiązał współpracę z Uniwersytetem w Madrycie, gdzie wykonano część badań eksperymentalnych. Analiza procesów wzbudzenia i depopulacji poziomów wzbudzonych wykazała różnice w prawdopodobieństwie przejść elektronowych w fazach eutektycznych w stosunku do kryształów jednolitych objętościowo o takiej samej strukturze. W szczególności zaobserwowano:

- wydłużenie czasów życia poziomów wzbudzonych jonów aktywnych, np. dla fazy TSP eutektyka czas życia stanu $^5\text{D}_4$ w niskiej temperaturze wzrósł ośmiokrotnie w porównaniu z jednorodnym kryształem TSP,
- wydłużenie promienistych czasów życia oraz zmniejszenie szybkości depopulacji poziomu $^5\text{D}_4$ jonu Tb^{3+} na drodze relaksacji krzyżowej w eutektyku TSAG-TSP,
- zwiększenie sprawności transferu energii Yb – Er w eutektyku YbAG:Er $^{3+}$, szczególnie w niskiej temperaturze.

Wyniki badań spektroskopowych ujawniły nieznanne dotąd właściwości badanych materiałów oraz poszerzyły naszą wiedzę na temat jonów ziem rzadkich w złożonych ośrodkach dielektrycznych.

Wśród pozostałych osiągnięć należy wymienić badania struktur falowodowych w postaci warstw epitaksjalnych YAG/YAG:Yb $^{3+}$, światłowodów włóknistych ZBLAN domieszkowanych Ho $^{3+}$ [I19, 30], Er $^{3+}$, Tm $^{3+}$, Nd $^{3+}$ [I19] oraz implantowanych kanałów w YAG:Nd $^{3+}$ [I29]. Ostatnia praca powstała podczas stażu habilitanta na Uniwersytecie w Lyon (stypendium rządu Francji) i dotyczyła optymalizacji procesu wytwarzania światłowodów planarnych przez implantację jonów wodoru i helu do podłoża YAG.

6. Podsumowanie dorobku naukowego

Dane bibliometryczne na dzień 04.03.2019 r.

Baza naukowa	Liczba prac	Liczba cytowań	bez autocytowań	Indeks h
ISI Web of Science	38	523	460	14
Scopus	39	558	517	15
Google Scholar	50	649		16

Sumaryczny Impact Factor wszystkich prac: 75.389

Sumaryczny IF publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe : 26,813

Ważony IF publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe: 14,383

Inne

- stypendysta Rządu Republiki Francuskiej; 2 miesiące w Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents w Lyonie w 2001 r.,
- udział w 17 projektach naukowo-badawczych, w tym w trzech jako kierownik, udział w 2 projektach międzynarodowych,
- wypromowanie 9 magistrów i 10 inżynierów,
- 7 recenzji dla czasopism naukowych z listy JCR (J. Lumin, J.Alloys Comp., Opt. Materials, ...)
- 2 recenzje dla NCBIr,

7. Literatura

1. *Rare-Earth Doping of Advanced Materials for Photonic Applications*: editors V. Dierolf, Y. Fujiwara, U. Hommerich, P. Ruterana, J. Zavada Volume 1111 (MRS Proceedings), 2009: Boston, MA
2. Bryce Samson, Adrian Carter & Kanishka Tankala, "Doped fibres: Rare-earth fibres power up" *Nature Photonics* 5 (2011) 466–467
3. Wilfried G.J.H.M. van Sark et al, „Luminescent Solar Concentrators – A review of recent results”, *Optics Express* 16 (2008) 21773 - 21792
4. L.G. Jacobsohn, C.L. McPherson, K.B. Sprinkle, E.G. Yukihara, T.A. DeVol, J. Ballato, "Scintillation of rare earth doped fluoride nanoparticles" *Applied Physics Letters* 99 (2011) 113111 - 113111-3
5. *Doped Nanomaterials and Nanodevices* Edited by Wei Chen, ASP American Scientific Publishers 2010
6. L. Lipinska, A. Rzepka, R.Ryba-Romanowski, D.Klimm, S.Ganschow, R.Diduszko, *Cryst. Res. Technol.* 44, No. 2, 146-152 (2009)
7. W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, A. Rzepka, L.Lipinska, A. Pajczkowska, *Optical Materials* 31 (2009) 1155-1162
8. S. Liu and Q. Su, *Journal of Alloys and Compounds* 255, (1997), 102-105.
9. Y. Huang, K. Jang, X. Wang, G. Xian, E. Cho, H.S. Lee, S.H. Kim, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 4102–4107
10. C.D. Brandle, H. Steinfink, The crystal structure of Eu₄Al₂O₉, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1320–1324.
11. Rabinovitch, Y., Moune, O.K., Tétard, D., Faucher, M.D. Synthesis, optical absorption, and site-selective excitation of the 3P₀ levels in Y₄Al₂O₉:Pr³⁺ (2004) *Journal of Physical Chemistry A*, 108 (40), pp. 8244-8255 doi: 10.1021/jp048123j
12. S. Shionoga, W.M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boston, 1999, pp. 204–206.
13. A.A. Setlur, H.A. Comanzo, A.M. Srivastava, W.W. Beers, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) H205–H208.
14. Y. Chang, C. Liang, S. Yan, Y. Chang, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 3645–3652.
15. L. Zhou, J. Wei, F. Gong, J. Huang, L. Yi, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1337–1341.
16. Guodong Xia, Shengming Zhou, Junji Zhang, Sumei Wang, Hong Wang, Jun Xu, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2979–2982.
17. De. Yin Wang, Yu. Hua Wang, *J. Alloy. Compd.* 425 (2006) L5–L7.
18. Vikas Dubey, Sadhana Agrawal, Jagjeet Kaur, *Indian J. Mater. Sci.* (2014) (Article ID 367378).
19. P.A. Tanner, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5090–5101.

20. D.J. Zalucha, J.C. Wright, F.K. Fong, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 997e1001.
21. R. Buisson, J.C. Vial, *J. Phys. Lett.* 42 (1981). L-115e118.
22. R.G. Smart, D.C. Hanna, A.C. Tropper, S.T. Davey, S.F. Carter, D. Szebesta, *Electron. Lett.* 27 (1991) 1307e1309.
23. H. Gross, J. Neukum, J. Heber, D. Mateika, T. Xiao, Crystal-field analysis of Eu⁺-doped yttrium aluminum garnet by site-selective polarized spectroscopy, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 9264–9272.
24. M.J. Weber, Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in Y₂O₃, *Phys. Rev.* 171 (2) (1968) 283–291.
25. D.K. Williams, B. Bihari, B.M. Tissue, J.M. McHale, Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic Eu³⁺:Y₂O₃ and comparison to Eu³⁺:Y₂O₃ nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 916–920.
26. B.N. Kazakov, M.S. Orlov, M.V. Petrov, A.L. Stolov, A.M. Tkachuk, Induced emission of Sm³⁺ ions in the visible region of the spectrum, *Opt. Spectrosc.* 47 (1979) 676–677.
27. H. Jenssen, J. Eichenholz, M. Richardson, Visible (orange) laser emission from Sm doped LiTbF₄, *Adv. Solid State Lasers Tech. Dig.* (1995). ME2-1/73–75.
28. M.C. Farries, P.R. Morkel, J.E. Townsend, Samarium³⁺-doped glass laser operating at 651 nm, *Electron. Lett.* 24 (1988) 709–711.
29. Q. Li, J. Lin, J. Wu, Z. Lan, Y. Wang, F. Peng, et al., Improving photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell by downshift luminescence and pdoping effect of Gd₂O₃:Sm³⁺, *J. Lumin.* 134 (2013) 59–62.
30. M. Dyrba, P.T. Miclea, S. Schweizer, Spectral down-conversion in Sm-doped borate glasses for photovoltaic applications, *Proc. SPIE.* 7725 (2010) 77251D.
31. J. Liu, Y.K. Vohra, Sm:YAG optical pressure sensor to 180 GPa: calibration and structural disorder, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3386–3388.
32. Y. Zhao, W. Barvosa-Carter, S.D. Theiss, S. Mitha, M.J. Aziz, D. Schiferl, Pressure measurement at high temperature using ten Sm:YAG fluorescence peaks, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4049–4059.
33. J.P. Feist, A.L. Heyes, The characterization of Y₂O₂S:Sm powder as a thermographic phosphor for high temperature applications, *Meas. Sci. Technol.* 11 (2000) 942–947.
34. V.K. Rai, Sm³⁺ as a fluorescence lifetime temperature sensing, *IEEE Sens. J.* 7 (2007) 1110–1111.
35. M.G. Nikolic´, D.J. Jovanovic´, V. Đord-ević´, Z´. Antić´, R.M. Krsmanovic´, M.D. Dramić´anin, Thermographic properties of Sm³⁺-doped GdVO₄ phosphor, *Phys. Scr.* T149 (2012) 014063.
36. I.R. Mitchell, P.M. Farrell, G.W. Baxter, S.F. Collins, K.T.V. Grattan, T. Su, *Rev. Sci. Instrum.* 71, 100 (2000)
37. I. Kamma, P. Kommidi, B.R. Reddy, *Phys. Status Solidi C* 6, S187 (2009)
38. J. Jordan, D.A. Rothamer, Thermographic phosphor based planar thermometry using the trivalent praseodymium ion (Pr³⁺) doped into a yttrium aluminum garnet (YAG) crystal, Spring Technical Meeting of the Central States Section of the Combustion Institute (April 22–24, 2012)
39. Y.H. Tsang, A.E. El-Taher, T.A. King, S.D. Jackson, Efficient 2.96 μm dysprosium doped fluoride fibre laser pumped with a Nd:YAG laser operating at 1.3 μm, *Opt. Express* 14 (2006) 678–685.
40. S.D. Jackson, Continuous wave 2.9 μm dysprosium-doped fluoride fiber laser, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1316–1318.
41. L.F. Johnson, H.J. Guggenheim, Laser emission at 3 μm from Dy³⁺ in BaY₂F₈, *Appl. Phys. Lett.* 23 (1973) 96–98.
42. N.P. Barnes, R.E. Allen, Room temperature Dy:YLF laser operation at 4.34 μm, *IEEE J.Q.E.* 27 (1991) 277–282.
43. A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, E.M. Dianov, I.A. Shestakova, N.V. Lichkova, V.N. Zagorodnev, A.V. Shestakov, Optical spectroscopy of the RbPb₂Cl₅:Dy³⁺ laser crystal and oscillation at 5.5 μm at room temperature, *J. Opt. Soc. Amer. B* 24 (2007) 2690–2695.
44. J. Limpert, H. Zellmer, P. Riedel, G. Maze, A. Tunnermann, Laser oscillation in yellow and blue spectral range in Dy³⁺: ZBLAN, *Electron. Lett.* 36 (2000) 1386–1387.
45. Y. Fujimoto, O. Ishii, M. Yamazaki, Yellow laser oscillation in Dy³⁺-doped waterproof fluoro-aluminate glass fibre pumped by 398.8 nm GaN laser diodes, *Electron. Lett.* 46 (2010) 586–587.
46. S. W. Allison and G. T. Gillies, *Rev. Sci. Instrum.* 68, 2615 (1997).
47. A. R. Bugos, S. W. Allison, L. J. Dowell, and G. T. Gillies, in *Conference Proceedings—IEEE SOUTHEASTCON* (IEEE, 1990), Vol. 3, p. 877.
48. N. Rakov, L. R. A. Bispo, and G. S. Maclel, *Opt. Commun.* 285, 1882 (2012).
49. S.A. Allison, G.T. Gillies, *Review of Scientific Instruments* 68 (1997) 2615–2650.
50. M.D. Chambers, D.R. Clarke, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 688–692.
51. C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millan, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, *Journal of Luminescence* (2011), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.12.050>.