

AUTOREFERAT

dr Łukasz Marciniak

**Nanorozmiarowe matryce nieorganiczne domieszkowane jonami
lantanowców i metali przejściowych do zastosowań w termometrii
luminescencyjnej**

**Zakład Spektroskopii Stanów Wzbudzonych
Instytut Niskich Temperatur i Badaw Strukturalnych im. Włodzimierza
Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu
Wrocław, 17 stycznia 2017**

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko **Łukasz Marciniak**
Miejsce pracy Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk, Zakład Spektroskopii Stanów Wzbudzonych, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław
tel. 71 39 54 188, 889284399
e-mail: l.marciniak@int.pan.wroc.pl

2. Stopnie naukowe i dyplomy

Magister fotoniki - 2009 r., *Synteza i zbadanie właściwości luminescencyjnych nanokrystalicznych krzemianów itru domieszkowanych jonami ceru*, promotor dr Dariusz Hreniak Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław.

Doktor nauk fizycznych - 2014 r., *Synthesis and luminescent properties of nanocrystalline, stoichiometric phosphors of rare earth ions*, promotor Prof. Wiesław Stręk, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław.

3. Informacje o zatrudnieniu

20 listopada 2014 do obecnie - adiunkt, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, im. W. Trzebiatowskiego, Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

4. Tytuł osiągnięcia naukowego

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

Nanorozmiarowe matryce nieorganiczne domieszkowane jonami lantanowców i metali przejściowych do zastosowań w termometrii luminescencyjnej

4.1. Wykaz publikacji będących osiągnięciem naukowym

- H1.** Tytuł: *Water dispersible LiNdP₄O₁₂ nanocrystals: new multifunctional NIR-NIR luminescent materials for bio-applications*
Autorzy: **L. Marciniak**, K. Prorok, A. Bednarkiewicz, A. Kowalczyk, D. Hreniak, W. Stręk
Czasopismo: Journal of Luminescence- 176 (2016) 144-148
DOI: 10.1016/j.jlum.2016.03.034, Cytowań: 5 (z Google Scholar), IF=2,693
- H2.** Tytuł: *The influence of Nd³⁺ concentration and alkali ions on the sensitivity of non-contact temperature measurements in ALaP₄O₁₂:Nd³⁺ (A = Li, K, Na, Rb) nanocrystalline luminescent thermometers*
Autorzy: **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, W. Stręk
Czasopismo: Journal of Material Chemistry C- 4 (2016) 11284-11290
DOI: 10.1016/j.optmat.2016.07.016, Cytowań: 0 (z Google Scholar), IF=5,066
- H3.** Tytuł: *Near infrared absorbing near infrared emitting highly -sensitive luminescent nanothermometer based on Nd³⁺ to Yb³⁺ energy transfer*
Autorzy: **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak, W. Stręk
Czasopismo: Physical Chemistry Chemical Physics - 17 (2015), 24315-24321
DOI: 10.1039/C5CP03861H, Cytowań: 15 (z Google Scholar), IF=4,449

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

- H4.** Tytuł: *A broadening temperature sensitivity range with core-shell YbEr@YbNd double ratiometric optical nanothermometer*
Autorzy: **L. Marciniak**, K. Prorok, L. Frances-Soriano, J. Perez-Prieto, A. Bednarkiewicz
Czasopismo: *Nanoscale*- 8 (2016) 5037-5042
DOI: 10.1039/C5NR08223D, Cytowań: 14 (z Google Scholar), IF=7,760
- H5.** Tytuł: *Sensitivity of Nanocrystalline Luminescent Thermometer in High and Low Excitation Density Regimes*
Autorzy: **L. Marciniak**, K. Waszniewska, A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, W. Strek
Czasopismo: *Journal of Physical Chemistry C* - 120 (2016) 8878-8882
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01636, Cytowań: 8 (z Google Scholar), IF=4,509
- H6.** Tytuł: *The influence of dopant concentration on temperature dependent emission spectra in $\text{LiLa}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{P}_4\text{O}_{12}$ nanocrystals: toward rational designing of highly-sensitive luminescent nanothermometer*
Autorzy: **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz
Czasopismo: *Physical Chemistry Chemical Physics* - 18 (2016) 15584 – 15592
DOI: 10.1039/C6CP00898D, Cytowań: 4 (z Google Scholar), IF=4,449
- H7.** Tytuł: *Tuning of the up-conversion emission and sensitivity of luminescent thermometer in $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Tm},\text{Yb}$ nanocrystals via Eu^{3+} dopants*
Autorzy: **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, W. Strek
Czasopismo: *Journal of Luminescence*- 184 (2017) 179-184
DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.12.041, Cytowań: 0 (z Google Scholar), IF=2,693
- H8.** Tytuł: *Nanocrystalline NIR-to-NIR luminescent thermometer based on $\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ emission*
Autorzy: **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz
Czasopismo: *Sensors and Actuators B*- 243 (2017) 388-393
DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.006, Cytowań: 0 (z Google Scholar), IF=4,758
- H9.** Tytuł: *A new generation of highly sensitive luminescent thermometers operating in optical window of biological tissues*
Autorzy: **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, D. Kowalska, W. Strek
Czasopismo: *Journal of Material Chemistry C* - 4 (2016) 5559-5563
DOI: 10.1039/C6TC01484D, Cytowań: 4 (z Google Scholar), IF=5,066
- H10.** Tytuł: *The impact of nanocrystals size on luminescent properties and thermometry capabilities of Cr, Nd doped nanophosphors*
Autorzy: **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, W. Strek
Czasopismo: *Sensors and Actuators B* – 238 (2017) 381-386
DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.080, Cytowań: 1 (z Google Scholar), IF=4,758

H = 11 (Web of Science)

Oświadczenia Habilitanta oraz współautorów dotyczące ich wkładu w powstanie powyższych prac zostały umieszczone w **Załączniku nr 4**.

4.2. Omówienie prac będących osiągnięciem naukowym

Nanorozmiarowe matryce nieorganiczne domieszkowane jonami lantanowców i metali przejściowych do zastosowań w termometrii luminescencyjnej

4.2.1. Wprowadzenie

Temperatura jest jednym z fundamentalnych termodynamicznych parametrów stanu wpływających zarówno na tempo jak i charakter procesów fizycznych i reakcji chemicznych. Nawet stosunkowo niewielkie fluktuacje jej wartości mogą decydować o wystąpieniu szerokiego spektrum efektów mikro- i makroskopowych, dlatego tak ważna jest możliwość dokładnego wyznaczenia temperatury. Z pośród wielu technik wyznaczania temperatury jako najczęściej stosowane warto wymienić: termometry rozszerzalnościowe, termometry ciśnieniowe, termoelementy elektroniczne, termometry pirometryczne i kamery termowizyjne. Niestety; w przypadku większości aktualnych zastosowań wymienione techniki nie mogą zostać z powodzeniem wykorzystane ze względu na niewielką rozdzielczość i niewystarczającą dokładność odczytu temperatury, niewielką rozdzielczość przestrzenną mapowania temperatury, bądź też na konieczność elektrycznego połączenia sensora temperatury z układem rejestrującym. Alternatywą dla wyżej wymienionych technik odczytu temperatury, która nie jest obciążona wspomnianymi wadami, jest termometria luminescencyjna [1-3]. Metoda ta bazuje na pomiarze temperatury poprzez bezdotykowy pomiar fotoluminescencji i analizę jej zmian za pomocą dedykowanych fosforów. W termometrii luminescencyjnej luminofor, który ma kontakt z badanym obiektem, jest oświetlany wiązką wzbudzącą, a w ten sposób uzyskana temperaturowo zależna emisja jest rejestrowana przez spektrofotometryczny układ detekcyjny. Ze względu na rodzaj obserwowanych zmian można wyszczególnić następujące typy termometrów luminescencyjnych: termometry, w przypadku których zmiana temperatury powoduje zmianę bezwzględnej intensywności pasma emisyjnego, zmianę spektralnego położenia pasma emisyjnego, zmianę jego szerokości połówkowej, zmianę długości czasu życia poziomu wzbudzonego, zmianę polaryzacji widma emisyjnego lub zmianę względnej intensywności pasm [4-5]. Ponieważ intensywność pojedynczego pasma emisyjnego zależy od bardzo wielu parametrów, takich jak odległość oraz orientacja detektora względem luminoforu, a także koncentracji luminoforu, stopnia jego rozdrobnienia, rozmiaru ziarna, konfiguracji układu pomiarowego, mocy optycznej wiązki wzbudzającej itd., taki termometr jest stosunkowo rzadko wykorzystywany. Odczyt temperatury w przypadku termometrów bazujących na zmianie polaryzacji pasma, bądź jego szerokości połówkowej wiąże się z zapewnieniem możliwości rozróżniania polaryzacji oraz wysoką rozdzielczością spektralną układu detekcyjnego, co znacząco podnosi koszt tego typu rozwiązań. Jednym z najczęściej wykorzystywanych termometrów luminescencyjnych jest termometr dla którego zmiana temperatury objawia się jako zmiana względnej intensywności pasm. Parametrem zależnym od temperatury jest w tym przypadku stosunek intensywności tych pasm (ang. Luminescence Intensity Ratio, LIR albo Fluorescence Intensity Ratio, FIR) [7-11].

Kluczowym parametrem weryfikującym przydatność danego termometru luminescencyjnego do określonego typu zastosowań jest jego względna czułość (S_R) na zmiany temperatury definiowana w następujący sposób [12]:

$$S_R = \frac{1}{\Omega} \frac{\Delta\Omega}{\Delta T} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie Ω jest parametrem temperaturowo zależnym, a $\Delta\Omega$ określa jego zmianę odpowiadającą zmianie temperatury o ΔT . Znaczenie względnej czułości termometru luminescencyjnego wynika z jej korelacji z rozdzielczością odczytu temperatury (δT), czyli minimalną możliwą zmianą temperatury, jaka może być rozróżniona przy wykorzystaniu danego typu termometru, wyrażana w następujący sposób:

$$\delta T = \frac{1}{S_R} \frac{\delta\Omega}{\Omega} \quad (2)$$

gdzie $\delta\Omega / \Omega$ jest względną niepewnością odczytu wartości parametru Ω . Dlatego istotny nacisk w badaniach wielu grup badawczych kładziony jest na znalezienie możliwości zwiększenia względnej czułości termometrów luminescencyjnych do maksimum. Odbywa się to poprzez optymalizację metod syntezy, wybór odpowiedniej matrycy luminescencyjnej jak również kontrolę zachodzących procesów fizycznych poprzez odpowiedni dobór jonów aktywnych optycznie i ich stężenia. Istotnym parametrem charakteryzującym termometr luminescencyjny jest także użyteczny zakres temperatur, w którym może on być wykorzystany. Zwykle, ograniczenie zakresu związane jest ze stabilnością termiczną matrycy, z której zbudowany jest luminofor bądź z ograniczonym zakresem zmian temperaturowo zależnego parametru. Ponadto zakres spektralny wykorzystywany zarówno do wzbudzenia emisji jak również odczytu temperatury (zakres emisyjny) definiuje obszar potencjalnych zastosowań danego termometru luminescencyjnego. W przypadku zastosowań przemysłowych, gdzie termometr luminescencyjny pracuje w warunkach atmosferycznych najbardziej korzystnym zakresem spektralnym jest zakres promieniowania widzialnego ze względu na łatwość i niski koszt odczytu temperatury wynikający z możliwości zastosowania tanich spektrometrów rejestrujących ten zakres promieniowania elektromagnetycznego. Natomiast w przypadku zastosowań biologicznych, dla których luminofor znajduje się w medium silnie rozpraszającym i absorbującym promieniowanie widzialne (np. tkanka), preferowanym zakresem spektralnym jest bliska podczerwień, dla którego oba te efekty fizyczne są zredukowane [13,14].

Wykorzystanie luminoforów do pomiaru temperatury pozwala na stworzenie szybkiego i bezkontaktowego termometru o małej bezwładności i rozmiarze, regulowanym poprzez metodę syntezy - od makroskopowych kryształów do nanokrystalitów. Dlatego też, termometria luminescencyjna oferuje możliwość mapowania temperatury małych obiektów z bezprecedensową - submikronową rozdzielczością przestrzenną.

Możliwość szybkiego i bezkontaktowego odczytu temperatury jest kluczowa w przypadku monitorowania elementów mechanicznych, układów mikro-elektronicznych oraz w przypadku układów biologicznych (zarówno w badaniach *in vitro* jak również *in vivo*).

W pierwszym z wymienionych zastosowań szybki i zdalny odczyt temperatury takich elementów umożliwia szybką detekcję obszarów z nienaturalnie podniesioną temperaturą, pozwalając na uniknięcie uszkodzeń termicznych tych elementów, bez konieczności przerywania ich pracy [15-17]. Ma to istotne znaczenia zarówno dla wydajności pracy jak również na bezpieczeństwa osób obsługujących tego typu urządzenia. W drugim przypadku, zastosowanie termometrów luminescencyjnych pozwala wyeliminować wzajemną interferencję między napięciami na ścieżkach układów elektronicznych oraz wpływem pola elektromagnetycznego na odczyt temperatury. Nie bez znaczenia jest też tutaj możliwość wizualizacji rozkładu temperatury z rozdzielczością submilimetrową [17].

W ostatnim z wspomnianych przypadków, dzięki możliwościom oferowanym przez nanorozmiarowe obiekty istnieje możliwość wykorzystania termometrów luminescencyjnych na zupełnie nowym polu. Wykorzystując znacznie zredukowany rozmiar nanoluminoforów (rzędu 5-40 nm) istnieje, po odpowiedniej biofunkcjonalizacji, możliwość wprowadzenia ich do układów biologicznych w postaci biokompatybilnych roztworów koloidalnych [18]. Poprzez biofunkcjonalizację powierzchni nanokryształów luminescencyjnych można stworzyć całą gamę znaczników luminescencyjnych specyficznych dla określonego rodzaju komórek. Dodatkowo, rosnące zainteresowanie jakim cieszą się tego typu nanocząstki w przypadku zastosowań biologicznych wynika z możliwości stworzenia wielofunkcyjnych platform, które mogą posłużyć zarówno jako znaczniki luminescencyjne, jak również jako konwertery promieniowania elektromagnetycznego na ciepło, dając możliwość kontrolowanego lokalnego przegrzewania komórek. Przykładem zastosowania takich hybrydowych nanomateriałów jest hipertermia komórek nowotworowych [19-20]. Takie zastosowania termometrów luminescencyjnych pozwalają nie tylko na obrazowanie termiczne komórek i tkanek dostarczając szeregu informacji o procesach komórkowych (np. metabolizmie), ale także pozwala na precyzyjny odczyt temperatury i kontrolę procesu indukowanej światłem hipertermii, redukując tym samym negatywne skutki przegrzewania zdrowych komórek w pobliżu miejsca poddanego terapii. Wśród wielu materiałów luminescencyjnych, które mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w termometrii luminescencyjnej, szczególnie istotne, ze względu na swoje liczne zalety (wysoka intensywność emisji, wysoka stabilność termiczna i chemiczna oraz niska toksyczność), wydają się być nieorganiczne materiały domieszkowane jonami luminescencyjnymi.

Literatura:

1. Brites, C. D. S.; Lima, P. P.; Silva, N. J. O.; Millan, A.; Amaral, V. S.; Palacio, F.; Carlos, L. D., *Nanoscale* **2012**, 4, (16), 4799-4829.
2. Wang, S. P.; Westcott, S.; Chen, W., *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (43), 11203-11209.
3. Childs, P. R. N., *Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications*, The Royal Society of Chemistry: 2016; pp 1-22.
4. Jaque, D.; Vetrone, F., *Nanoscale* **2012**, 4, (15), 4301-4326.
5. Savchuk, O. A.; Haro-Gonzalez, P.; Carvajal, J. J.; Jaque, D.; Massons, J.; Aguilo, M.; Diaz, F., *Nanoscale* **2014**, 6, (16), 9727-9733.
6. Sedlmeier, A.; Achatz, D. E.; Fischer, L. H.; Gorris, H. H.; Wolfbeis, O. S., *Nanoscale* **2012**, 4, (22), 7090-7096.
7. Cui, Y. J.; Zhu, F. L.; Chen, B. L.; Qian, G. D., *Chemical Communications* **2015**, 51, (35), 7420-7431.
8. Peng, H. S.; Huang, S. H.; Wolfbeis, O. S., *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, 12, (8), 2729-2733.
9. Benayas, A.; del Rosal, B.; Perez-Delgado, A.; Santacruz-Gomez, K.; Jaque, D.; Hirata, G. A.; Vetrone, F., *Advanced Optical Materials* **2015**, 3, (5), 687-694.

10. Peng, H. S.; Stich, M. I. J.; Yu, J. B.; Sun, L. N.; Fischer, L. H.; Wolfbeis, O. S., *Advanced Materials* **2010**, 22, (6), 716-+.
11. McLaurin, E. J.; Bradshaw, L. R.; Gamelin, D. R., *Chemistry of Materials* **2013**, 25, (8), 1283-1292.
12. Brites, C. D. S.; Millán, A.; Carlos, L. D., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bünzli, J.-C.; Pecharsky Vitalij, K., Eds. Elsevier: 2016; Vol. Volume 49, pp 339-427.
13. Luo, S. L.; Zhang, E. L.; Su, Y. P.; Cheng, T. M.; Shi, C. M., *Biomaterials* **2011**, 32, (29), 7127-7138.
14. Naczynski, D. J.; Tan, M. C.; Zevon, M.; Wall, B.; Kohl, J.; Kulesa, A.; Chen, S.; Roth, C. M.; Riman, R. E.; Moghe, P. V., *Nature Communications* **2013**, 4, 10.
15. L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier and B. Charlot, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 3.
16. G. Tessier, M. Bardoux, C. Boue and D. Fournier, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 3.
17. W. J. Liu and B. Z. Yang, *Sens. Rev.*, 2007, 27, 298-309.
18. Gnach, A.; Lipinski, T.; Bednarkiewicz, A.; Rybka, J.; Capobianco, J. A., *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, (6), 1561-1584.
19. Huang, X. H.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A., *Photochemistry and Photobiology* **2006**, 82, (2), 412-417.
20. Qin, Z. P.; Bischof, J. C., *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, (3), 1191-1217.

4.2.2. Cel naukowy

Głównym celem naukowym zaprezentowanym w dorobku Habilitanta, którym jest przedmiotem osiągnięcia naukowego (**H1-H10**) była synteza, eksperymentalna charakteryzacja, zrozumienie oraz opisanie temperaturowo zależnych procesów transferów energii zachodzących pomiędzy jonami domieszek w nanorozmiarowych nieorganicznych matrycach domieszkowanych jonami lantanowców i metali przejściowych. Prowadzone badania były ukierunkowane na możliwość wykorzystania uzyskanej wiedzy do intencjonalnego projektowania nanokrystalicznych termometrów luminescencyjnych do zastosowań biologicznych. W ramach prowadzonych prac, analizowany był wpływ stężenia jonów domieszek, składu pierwiastkowego matrycy luminescencyjnej jak również rozmiaru ziarna luminoforów na intensywność zmian właściwości spektroskopowych badanych luminoforów, ze szczególnym naciskiem na zmiany względnej intensywności pasm. Przeprowadzone rozważania miały na celu poprawę czułości zaprojektowanych termometrów luminescencyjnych. W wyniku prowadzonych badań zaproponowano nowe luminofory mogące służyć jako termometry luminescencyjne o wysokiej czułości.

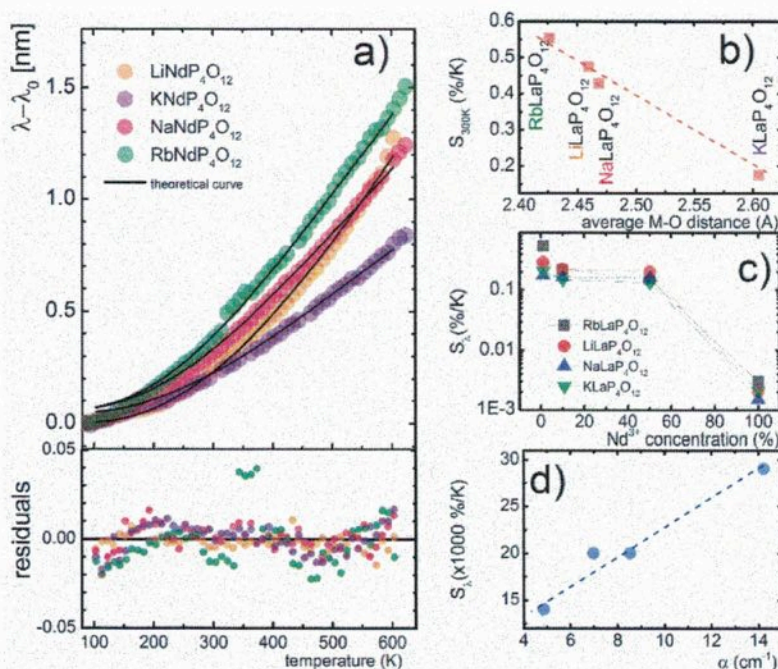
4.2.3. Wyniki badań

Wpływ matrycy na czułość termometrów luminescencyjnych

Projektując termometr luminescencyjny do zastosowań biologicznych *in vivo* należy wziąć pod uwagę nie tylko właściwości i parametry samego termometru luminescencyjnego. Równie istotny jest spektralny zakres pracy, dla którego absorpcja jak i rozpraszanie przez tkanki biologiczne jest najmniejsze. Znajomość właściwości spektroskopowych i optycznych tkanek (μ_a , μ_s , g) pozwala zmaksymalizować głębokość, na jakiej można wzbudzić luminofor znajdujący się w układzie biologicznym. Ze względu na obecność pasm absorpcji wody, wyróżnia się pierwsze (650-1000 nm) i drugie (1050 nm - 1400 nm) okno optyczne tkanek biologicznych. Jednym z najpopularniejszych jonów lantanowców, spełniającym powyższe

wymagania i wykorzystywanym w tym celu, jest jon Nd^{3+} . Istnieje możliwość wzbudzenia optycznego jonu Nd^{3+} promieniowaniem o długości fali 808 nm (przejście elektronowe $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$), które w następstwie procesów niepromienistych prowadzi do obsadzenia poziomu $^4\text{F}_{3/2}$. Poziom ten jest rozszczepiony przez pole krystaliczne na dwa poziomy Starkowskie R_1 (o niższej energii) i R_2 (o wyższej energii), które są odseparowane od siebie o ok $70\text{--}100\text{ cm}^{-1}$. Stosunek intensywności emisji pochodzącej z depopulacji promienistej tych poziomów na poziom podstawowy $^4\text{I}_{9/2}$ może być wykorzystany do bezkontaktowego pomiaru temperatury. Pomimo, że maksymalna możliwa do osiągnięcia czułość tego typu termometru jest ograniczona przez relację Boltzmanna, wartość względnej czułości termometru w wielu przypadkach jest niższa niż wartość teoretyczna. Mechanizmy wpływające na czułość termometru wykorzystującego emisję jonów Nd^{3+} nie są do końca znane, a mimo iż różnica energii między poziomów R_1 i R_2 jest bardzo zbliżona dla różnych matryc, uzyskiwane fenomenologiczne czułości mogą się drastycznie różnić. Dlatego w pracy **H1** i **H2** Habilitant analizował wpływ matrycy na względną czułość termometrów luminescencyjnych. W przedstawionych rozważaniach wzięto pod uwagę trzy rodzaje temperaturowo zależnych parametrów spektroskopowych: stosunek intensywności pasm $\text{R}_1 \rightarrow \text{Z}_5$ i $\text{R}_2 \rightarrow \text{Z}_5$, ich poszerzenie oraz przesunięcie spektralne. Jak przedstawiono w pracy **H2**, najważniejszym parametrem decydującym o czułości termometru luminescencyjnego bazującego na przesunięciu spektralnym linii emisyjnych jest siła sprzężenia elektron-fonon (Rys. 1). Udowodniono, że względna czułość tego typu termometru rośnie liniowo wraz ze wzrostem sprzężenia, co w przypadku szeregu lantanowców $\text{ALaP}_4\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) jest odwrotnie proporcjonalnie skorelowane ze średnią odległością pomiędzy jonem Nd^{3+} a jonami O^{2-} w pierwszej strefie koordynacyjnej. Zaobserwowano obniżenie czułości termometru luminescencyjnego o dwa rzędy wielkości wraz ze wzrostem stężenia jonów Nd^{3+} (dla przykładu $S_R=0.47\%/K$ dla $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:1\%\text{Nd}^{3+}$ i $S_R=0.0029\%/K$ dla $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$). Podobnie w przypadku termometru luminescencyjnego bazującego na poszerzeniu spektralnym linii emisyjnych Nd^{3+} , względna czułość silnie skorelowana jest ze sprzężeniem elektron-fonon i wartości otrzymane dla $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Nd}$ są najwyższe spośród analizowanych matryc (odpowiednie zestawienie wartości przedstawiono w Tabeli 1 pracy **H2**). Warto wspomnieć, że pomimo iż najwyższe czułości obserwowane były dla termometrów bazujących na pozycji spektralnej pasma i jego szerokości połówkowej, konieczność zastosowania układów detekcyjnych zapewniających tak wysoką rozdzielczość spektralną jest kosztowne, dlatego możliwości praktycznego zastosowania tych termometrów są ograniczone. Dla termometrów luminescencyjnych opartych na względnej zmianie intensywności pasm zauważono, że czułość spada liniowo ze stężeniem jonów Nd^{3+} co związane było z obniżeniem siły pola krystalicznego rozszczepiającego poziom $^4\text{F}_{3/2}$ na składowe Starkowskie. Efekt ten objawiał się poprzez liniowe zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy tymi poziomami w funkcji stężenia jonów domieszki. Zauważono również, że czułość tego typu termometru jest liniowo zależna od wielkości komórki elementarnej w kierunku b, wzdłuż którego biegają łańcuchy tetraedrów $(\text{PO}_4)^{3-}$. Mechanizm odpowiedzialny za to zjawisko nie został do końca poznany. Przeprowadzone badania pozwoliły wskazanie parametrów matrycy wpływających na czułość termometru luminescencyjnego skonstruowanego na bazie emisji jonów Nd^{3+} . Uzyskane wyniki wskazują

jakie warunki powinna spełniać matryca termometru luminescencyjnego w celu maksymalizacji jego względnej czułości.

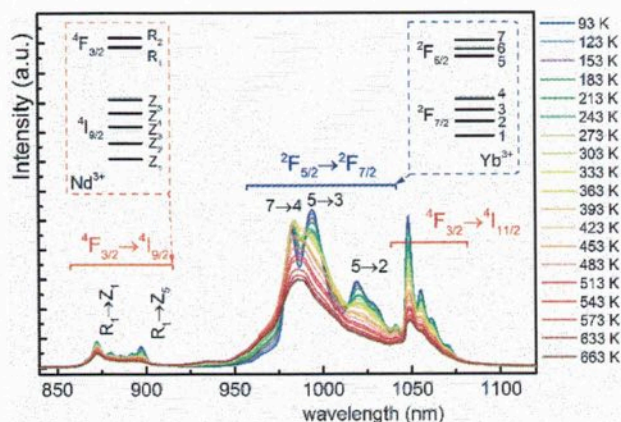


Rysunek 1. Wpływ temperatury na przesunięcie spektralne pasma związanego z przejściem elektronowym $R_2 \rightarrow Z_1$ dla nanokryształów $\text{ALaP}_4\text{O}_{12}$ 1% Nd (A=Li, Na, K, Rb)-a; zależność względnej czułości termometru luminescencyjnego a średnią odległością metal-tlen -b; zależność czułości termometrów luminescencyjnych na bazie $\text{ALaP}_4\text{O}_{12}$: x% Nd od stężenia jonów Nd^{3+} wyznaczone dla 50°C-c; korelacja pomiędzy siłą sprzężenia elektron-fonon a czułością termometru luminescencyjnego -d. [Rysunek 3 z pracy H2]

Wpływ międzyjonowego transferu energii na względną czułość i użyteczny zakres temperatur termometrów luminescencyjnych na przykładach układów współdomieszkowanych jonami Nd^{3+} i Yb^{3+} , Eu^{3+} i Tb^{3+} oraz Yb^{3+} , Tm^{3+} i Eu^{3+}

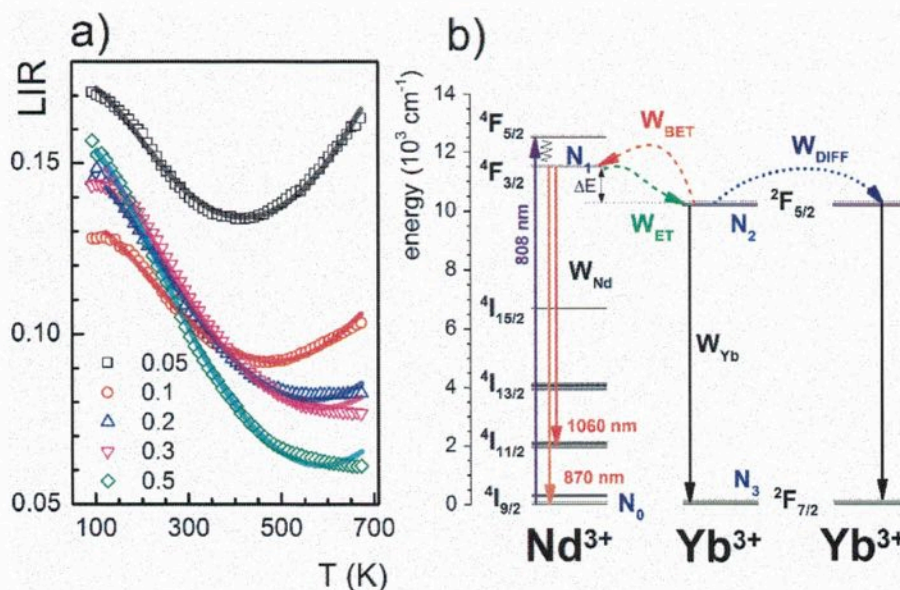
Maksymalna możliwa względna czułość termometru luminescencyjnego wykorzystującego zmiany w populacji poziomów energetycznych jednego jonu zgodnie z dystrybucją Boltzmann jest determinowana poprzez różnicę energetyczną pomiędzy nimi. W przypadku opisanych powyżej jonów Nd^{3+} rozszczepienie poziomu $^4F_{3/2}$ przez pole krystaliczne jest na tyle niewielkie, że nie jest możliwym wytworzenie termometru luminescencyjnego pracującego w zakresie spektralnym okien optycznych tkanek biologicznych o wysokiej czułości bazując na emisji tego jonu. Niemniej jednak możliwe jest zwiększenie czułości termometru wykorzystując temperaturowo zależną prędkość transferu energii pomiędzy jonami domieszek. Stąd też Habilitant w pracy H3, po raz pierwszy, zaproponował konstrukcję nanokrystalicznego termometru luminescencyjnego na bazie jonów Nd^{3+} i Yb^{3+} . Przykładowe widma luminescencyjne takiego układu $\text{LiLa}_{0.8}\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ zarejestrowane przy wzbudzeniu 808 nm dla różnych temperatur zaprezentowano na Rys. 2.

act



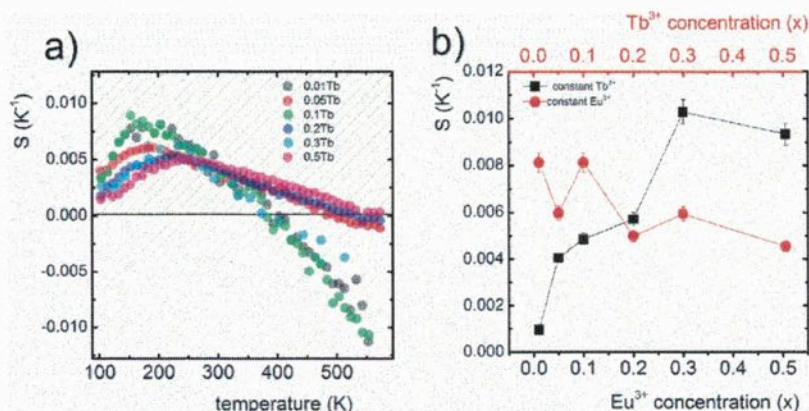
Rysunek 2. Ewolucja termiczna widma emisji nanokryształów $\text{LiLa}_{0.8}\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ przy wzbudzeniu wiązką 808 nm. [Rysunek 2 z pracy **H3**]

Pod wpływem wzbudzenia 808 nm uzyskano emisję Nd^{3+} i Yb^{3+} których względna intensywność była analizowana w szerokim zakresie temperatur (100-700 K). Ze względu na fakt, iż prawdopodobieństwo transferu energii pomiędzy jonami jest uzależnione od ich względnej odległości w matrycy, w pracy **H3** analizowano właściwości spektroskopowe luminoforów w funkcji stężenia jonów Yb^{3+} ($y=0.05$ do $y=0.5$) (Rys. 3a). Warto zwrócić uwagę, że zaproponowany termometr może emitować zarówno w zakresie pierwszego (650-1000 nm) i drugiego (1050-1400 nm) okna optycznego, bądź wyłącznie w zakresie drugiego okna optycznego, w zależności czy wykorzystane do analizy zostanie rezonansowe pasmo Nd^{3+} (przejście elektronowe $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) czy tzn. pasmo „laserowe” ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$). W pracy **H3** LIR zdefiniowany został jako stosunek pasma Nd^{3+} $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ do pasma Yb^{3+} $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$. Jak zaprezentowano na Rys. 3 termiczna ewolucja LIR silnie zależy od stężenia jonów Yb^{3+} . W przypadku niższych stężeń zaobserwowany punkt przegięcia charakterystyki temperaturowej LIR dla ok. 400 K związany jest z rosnącym udziałem wstecznego transferu energii (Rys. 3b, W_{BET}) $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ zwiększającego swoje prawdopodobieństwo dla temperatur umożliwiających transfer energii z absorpcją fononu. Wzrost stężenia jonów Yb^{3+} ułatwia dyfuzję energii pomiędzy nimi (Rys. 3b, W_{DIF}) prowadząc do wygaszania luminescencji na defektach powierzchniowych. Ze względu na rezonansowe dopasowanie energetyczne pomiędzy poziomami Yb^{3+} , prawdopodobieństwo dyfuzji energii pomiędzy jonami Yb^{3+} jest zdecydowanie większe w porównaniu z procesami transferu energii z absorpcją fononu. Dlatego też, dla wysokich stężeń jonów Yb^{3+} obserwowano sukcesywne obniżanie wartości LIR nawet dla wysokich temperatur. Obecność procesu dyfuzji energii pomiędzy jonami został dodatkowo potwierdzony poprzez analizę kinetyki luminescencji poziomu $^2\text{F}_{5/2}$ jonów Yb^{3+} w funkcji temperatury [**H3**]. Wykorzystując zaproponowany przez Habilitanta układ jonów domieszek możliwe było podwyższenie czułości względnej termometrów luminescencyjnych wykorzystujących emisję Stokesowską do 0.4 %/K (dla nanokryształów $\text{LiLa}_{0.8}\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$).



Rysunek 3. Stosunek intensywności pasm Nd^{3+} do Yb^{3+} (LIR) w funkcji temperatury dla różnych stężeń jonów Yb^{3+} w nanokryształach $\text{LiLa}_{0.9-x}\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ –a; oraz diagram energetyczny jonów Nd^{3+} i Yb^{3+} przedstawiający transfery energii zachodzące pomiędzy jonami domieszek –b. [Rysunek 3 z pracy H3]

Jak pokazano w pracy H6 również w przypadku termometru luminescencyjnego na bazie luminescencji Tb^{3+} i Eu^{3+} ($\text{LIR} = {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (Tb^{3+})/ ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (Eu^{3+})), stężenie domieszek silnie wpływa zarówno na czułość termometru jak również na użyteczny zakres temperatur. Jak zaprezentowano na Rys. 4a, dla stałej wartości stężenia jonów Eu^{3+} $x=0.1$ wzrost stężenia jonów Tb^{3+} powoduje obniżenie maksymalnej wartości względnej czułości, podczas gdy użyteczny zakres temperatur ulega poszerzeniu (ujemne wartości względnej czułości oznaczają zmianę znaku LIR). Po uwzględnieniu wszystkich możliwych transferów energii pomiędzy jonami domieszek zauważono, że decydujący wpływ na zmianę LIR w funkcji temperatury, a zatem na wartość czułości, ma, podobnie do układu Nd^{3+} i Yb^{3+} , prawdopodobieństwo transferu energii $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ i prawdopodobieństwo wstecznego transferu energii $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$. Procesy te wpływają na obniżenie względnej czułości wraz ze wzrostem stężenia jonów Tb^{3+} (dla stałego stężenia jonów Eu^{3+} $x=0.1$) oraz na jej wzrost wraz ze wzrostem stężenia jonów Eu^{3+} (dla stałego stężenia jonów Tb^{3+} $y=0.1$). Na podstawie modelowania zachodzących procesów przewidziano, że najwyższe czułości termometru luminescencyjnego można osiągnąć wybierając matrycę o najniższej możliwej energii fononów oraz obniżając tempo depopulacji promienistej poziomu ${}^5\text{D}_4$ jonów Tb^{3+} względem depopulacji promienistej poziomu ${}^5\text{D}_0$ jonu Eu^{3+} .



Rysunek 4. Wpływ stężenia jonów Tb^{3+} na temperaturową zależność względnej czułości termometru luminescencyjnego na bazie nanokryształów $LiLa_{1-y}Eu_{0.1}Tb_yP_4O_{12}$ dla różnych stężeń jonów Tb^{3+} -a; wpływ stężenia jonów Eu^{3+} i Tb^{3+} na względną czułość tego termometru luminescencyjnego wyznaczone dla 303 K-b.
[Rysunek 6 z pracy **H6**]

Możliwość wytworzenia znaczników luminescencyjnych na bazie danej matrycy luminescencyjnego wykazujących różną charakterystykę spektralną pod wpływem wzbudzenia wiązką 975 nm jest szczególnie istotne z punktu widzenia jednoczesnego znakowania różnego typu komórek. Może być to osiągnięte poprzez wprowadzenie dodatkowego jonu aktywnego optycznie do matrycy luminescencyjnej, który w zależności od swojego stężenia zmienia odpowiedź spektralną analizowane luminoforu. Przykładem takiego rozwiązania jest układ współdomieszkowany jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} , który wykazuje maksymalną intensywność emisji w zakresie promieniowania niebieskiego (przejście elektronowe $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ok. 480 nm) w wyniku trójfotonowego procesu. Jak zademonstrowano w pracy **H7**, współdomieszkując analizowany układ jonami Eu^{3+} można modyfikować kolor uzyskanej emisji od zakresu niebieskiego (współrzędne chromatyczne CIE 1931 [0,2;0,11] do światła pomarańczowego [0,4;0,3]. Układ ten dodatkowo można wykorzystać jako termometr luminescencyjny, dla którego $LIR = ^1D_2 \rightarrow ^3F_4 / ^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ zmienia się proporcjonalnie do temperatury. Jak zauważono w pracy **H7**, stężenie jonów Eu^{3+} ma wpływ nie tylko na odpowiedź spektralną przy wzbudzeniu 975 nm, ale również obniża czułość tak zdefiniowanego termometru luminescencyjnego. Obserwowany spadek wartości czułości jest spowodowany transferem energii pomiędzy jonami Tm^{3+} a Eu^{3+} . Wzrost stężenia jonów Eu^{3+} ułatwiał transfer energii z poziomu 1G_4 Tm^{3+} do 5D_0 Eu^{3+} , a transfer ten obniżał populację poziomu 1G_4 prowadząc do zmniejszenia tempa zmian LIR w funkcji temperatury. W wyniku tego procesu względna czułość termometru luminescencyjnego zmniejszyła się z 0.34%/K dla układu nie domieszkowanego Eu^{3+} do 0.2%/K dla stężenia jonów Eu^{3+} $x=0.5$ (50%) dla temperatury 35°C.

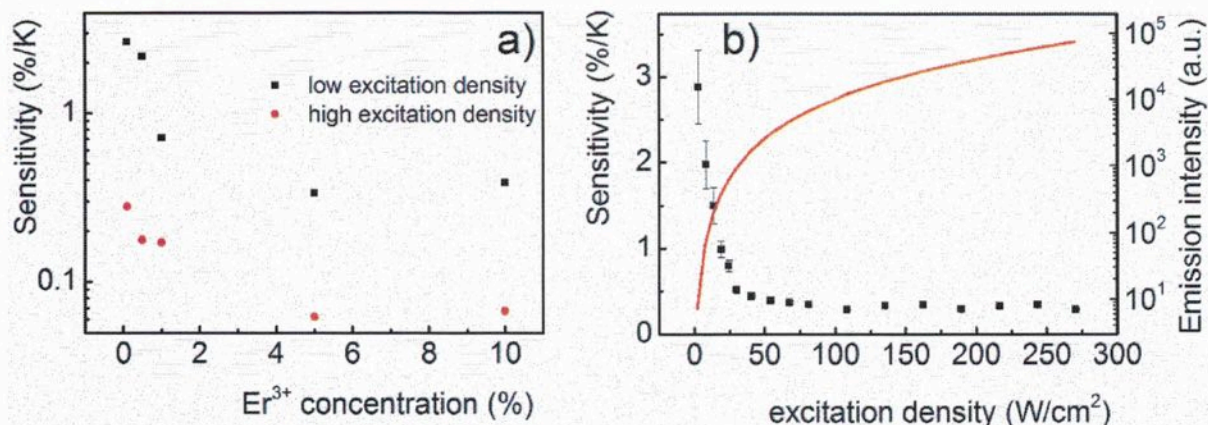
Wpływ gęstości mocy wzbudzenia na czułość termometrów luminescencyjnych wykorzystujących zjawisko konwersji energii w górę

Pomimo wykorzystania zakresu spektralnego bliskiej podczerwieni (zakres pierwszego okna optycznego tkanek biologicznych) do wzbudzenia układów jonów wykazujących zjawisko konwersji promieniowania w górę, w których jon Yb^{3+} pełni rolę uczulacza, możliwość zastosowania tego typu luminoforów do obrazowania termicznego

act

w badaniach *in vivo* jest silnie ograniczona. Wynika to przede wszystkim z faktu, że tak uzyskana emisja w zakresie widzialnym pokrywa się z zakresem widma, dla którego rozpraszanie i absorpcja przez komponenty tkanek jest silna, znacząco zmniejszając tym samym głębokość na jakiej sygnał z termometru luminescencyjnego może zostać zarejestrowany. Niemniej jednak trwają prace badawcze związane z wykorzystywaniem termometrów konwertujących promieniowanie w górę w pomiarach *in vitro*. Jedną z najbardziej popularnych i znanych par jonów wykorzystywanych do tego celu jest $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ gdzie jon Yb^{3+} po zaabsorbowaniu wiązki o długości fali 975 nm transferuje energię do jonów Er^{3+} . W wyniku transferu energii dwóch fotonów wzbudzających populowany jest poziom $^4\text{F}_{7/2}$, którego niepromienista depopulacja pozwala na obsadzenie poziomu metastabilnego $^4\text{S}_{3/2}$. Poziom ten jest odseparowany od wyżej leżącego poziomu $^2\text{H}_{11/2}$ o ok 700 cm^{-1} , dlatego istnieje możliwość obsadzenia poziomu $^2\text{H}_{11/2}$ poprzez populację termiczną zgodnie z dystrybucją Boltzmanna. Stąd stosunek intensywności pasm emisyjnych związanych z promienistą depopulacją tych poziomów na poziom podstawowy $^4\text{I}_{15/2}$ może zostać wykorzystany jako termometr luminescencyjny. Wiele badań zostało przeprowadzonych w celu optymalizacji składu pierwiastkowego matrycy luminescencyjnej. W pracy **H5**, po raz pierwszy udowodniono, że względna czułość termometru luminescencyjnego na bazie Yb^{3+} i Er^{3+} ($\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}:\text{Er}$) jest silnie zależna od gęstości mocy wzbudzenia niezależnie od stężenia jonów domieszek. Rys 5a przedstawia względną czułość termometru luminescencyjnego w funkcji stężenia jonów Er^{3+} dla warunków małej (2.7 W/cm^2) i dużej (270 W/cm^2) gęstości optycznej wzbudzenia 975 nm. Wykazano, że wzrost stężenia jonów Er^{3+} powoduje obniżenie względnej czułości termometru luminescencyjnego, co związane jest ze wzrostem prawdopodobieństwa wystąpienia procesów relaksacji krzyżowej pomiędzy tymi jonami. Relaksacja krzyżowa ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2}$) $\rightarrow$ ($^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{I}_{13/2}$) powoduje obniżenie populacji poziomu $^2\text{H}_{11/2}$ zmniejszając intensywność tego pasma dla wyższych stężeń jonów Er^{3+} . Jest to proces konkurencyjny względem termicznej populacji powodujący zmniejszanie czułości tego typu termometrów luminescencyjnych. Dodatkowo po raz pierwszy wykazano, że czułość tego typu termometru jest silnie zależna od gęstości mocy wzbudzenia i maleje drastycznie wraz ze wzrostem mocy optycznej (Rys. 5 b). W przypadku $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}:0.1\%\text{Er}$ zaobserwowano obniżenie czułości z $2.66\%/K$ dla 2.7 W/cm^2 do $0.28\%/K$ dla gęstości mocy powyżej 100 W/cm^2 . Efekt ten związany jest z nasyceniem populacji poziomów emitujących $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$ obserwowanym dla dużych gęstości mocy wzbudzenia. W takim przypadku, dominującym procesem jest ich wielofononowa depopulacja. Ponieważ tempo relaksacji niepromienistej jest uzależnione od odległości energetycznej pomiędzy poziomem depopulowanym, a pierwszym niżej leżącym poziomem, wydajniej opróżniany będzie poziom $^2\text{H}_{11/2}$ niż poziom $^4\text{S}_{3/2}$, tym samym obniżając tempo zmian LIR w funkcji temperatury. Jak przedstawiono na Rys. 6b stopniowy wzrost gęstości mocy powoduje wzrost roli procesów depopulacji niepromienistej względem procesu termicznego obsadzania poziomu stopniowo obniżając względną czułość termometru luminescencyjnego. Jest to szczególnie istotne w przypadku luminoforów wykazujących konwersję promieniowania w górę, dla których proces populacji poziomów emitujących jest procesem wielofotonowym (dwufotonowym w przypadku Er^{3+}) i intensywność emisji jest funkcją potęgową mocy optycznej wzbudzenia. Dlatego, wzrost mocy optycznej wzbudzenia jest preferowany z punktu widzenia detekcji

emisji, ale jak wykazano, prowadzi to do znacznego obniżenia czułości odczytu temperatury. Fakt ten nie był brany wcześniej pod uwagę przed publikacją pracy **H5**.

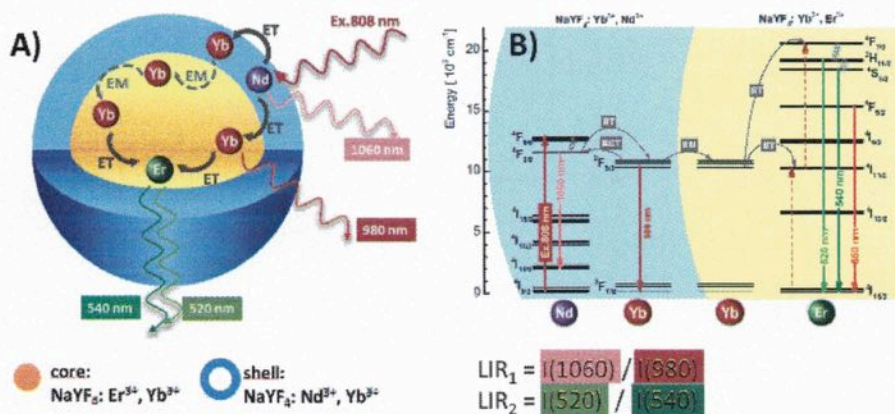


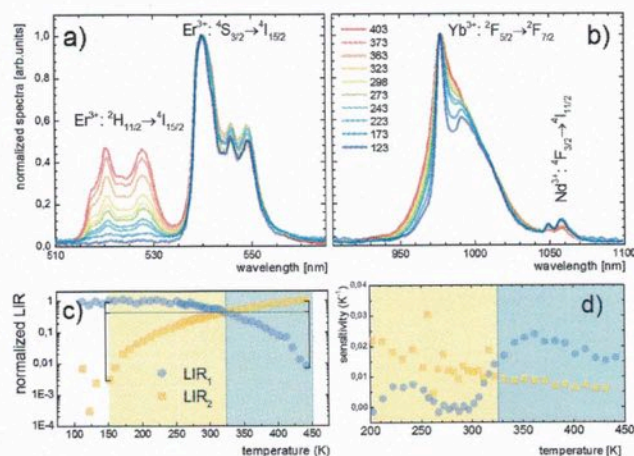
Rysunek 5. Wpływ stężenia jonów Er^{3+} na względną czułość termometru luminescencyjnego otrzymany dla wzbudzenia o niskiej i wysokiej gęstości mocy wzbudzenia dla zakresu temperatur 273-323 K-a; porównanie względnej czułości termometru luminescencyjnego (czarne punkty) z intensywności emisji (czerwona linia) w funkcji gęstości mocy wzbudzenia-b [Rysunek 5 z pracy **H5**]

Rozszerzanie użytecznego zakresu temperatur poprzez wykorzystanie architektury typu rdzeń-płaszcz

Jak udowodniono w pracach **H3**, **H4**, **H7** użyteczny zakres temperatur jest determinowany zarówno przez rodzaj jonów aktywnych optycznie jak również poprzez ich stężenie. Pomimo, że zakres ten jest stosunkowo szeroki, w szczególnych przypadkach, ze względu na silną zależność czułości termometru luminescencyjnego od temperatury, przedział temperatur, dla których jej wyznaczanie może być wykonane z wysoką rozdzielczością jest istotnie zredukowany. Dlatego w pracy **H6**, zaproponowano nowatorskie rozwiązanie polegające na 'konstrukcji' podwójnego termometru w pojedynczym nanokryształ (NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺ -rdzeń i NaYF₄:Nd³⁺,Yb³⁺ płaszcz). W celu uniknięcia transferów energii pomiędzy jonami domieszek mogących prowadzić do wygaszenia luminescencji zdecydowano o odseparowaniu par jonowych Yb³⁺ i Er³⁺ oraz Nd³⁺ i Yb³⁺ w osobnych warstwach nanocząstki wykorzystując architekturę typu rdzeń-płaszcz (Rys 6a). W takim przypadku jony Nd³⁺ pełniły rolę uczulacza (Rys. 6b) absorbując wiązkę wzbudzającą 808 nm (przejście elektronowe $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$) i po niepromienistej depopulacji poziomu wzbudzonego obsadzany był poziom $^4\text{F}_{3/2}$, z którego część energii wypromieniowana została w postaci luminescencji na 870 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) oraz 1060 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) podczas gdy pozostała część energii była transferowana do jonów Yb³⁺. Jony Yb³⁺ pełniły dwójaką rolę w opisywanym układzie: emitera promieniowania na 1030 nm oraz jonu umożliwiającego dyfuzję energii pomiędzy rdzeniem a płaszczem. W konsekwencji transferu energii pomiędzy jonami Yb³⁺ w płaszczu i w rdzeniu zachodził proces populacji poziomu $^4\text{F}_{7/2}$ jonów Er³⁺ na drodze procesu dwufotonowego. Następnie depopulacja niepromienista tego stanu prowadziła do populacji poziomu metastabilnego $^4\text{S}_{3/2}$, względem którego wraz ze wzrostem temperatury budowała się populacja poziomu $^2\text{H}_{11/2}$.

Handwritten signature



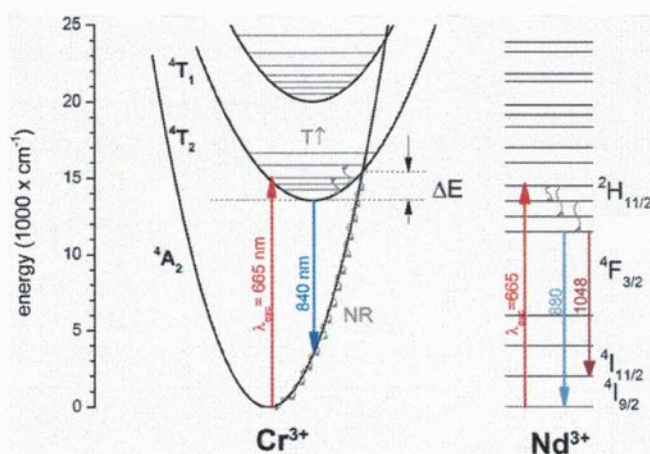


Rysunek 7. Przykładowe widma emisji w funkcji temperatury dla jonów znajdujących się w rdzeniu- a i płaszczu b; normalizowana ewolucja termiczna LIR1 i LIR2 –c oraz wpływ temperatury na względną czułość termometru bazującego na LIR1 i LIR2-d. [Rysunek 2 z pracy **H4**]

Termometry luminescencyjne o wysokiej czułości wytworzone na bazie matryc współdomieszkowanych jonami lantanowców i metali przejściowych

O ile w przypadku przejść wewnątrz-konfiguracyjnych w ramach orbitali f jonów lantanowców Ln^{3+} dominującym procesem wygaszania temperaturowego luminescencji jest depopulacja wielofononowa, w przypadku jonów metali przejściowych, ze względu na przesunięcie parabol poziomu wzbudzonego względem parabol poziomu podstawowego w dziedzinie współrzędnych konfiguracyjnych, istotną rolę odgrywa wygaszanie temperaturowe wynikające z przecinania się parabol tych poziomów. Dlatego, obserwowane efekty wygaszania temperaturowego luminescencji są silniejsze w przypadku jonów metali przejściowych niż w przypadku lantanowców, a ich tempo może być kontrolowane poprzez siłę pola krystalicznego. Dlatego Habilitant w serii prac **H8-H10** zaproponował, po raz pierwszy, konstrukcję nanokrystalicznego termometru luminescencyjnego bazującego na matrycach nieorganicznych współdomieszkowanych jonami lantanowców i jonami metali przejściowych. W tego typu termometrach intensywność emisji jonu lantanowca traktowana jest jako słabo zależna od temperatury (sygnał odniesienia). W celu zastosowania termometrów do celów biologicznych konieczny jest dobór emisji obu jonów pokrywający się z zakresem spektralnym okien optycznych tkanek biologicznych. Dlatego w badaniach uwzględniono dwa jony lantanowców: Yb^{3+} i Nd^{3+} . Diagram energetyczny pierwszego z tych jonów ogranicza się do dwóch poziomów energetycznych: podstawowego $^2\text{F}_{7/2}$ i wzbudzonego $^2\text{F}_{5/2}$ odseparowanych od siebie o ok 10 000 cm^{-1} . Tak duża przerwa energetyczna powinna zapewniać stosunkowo niskie tempo bezpromienistego wygaszania temperaturowego luminescencji. Jak wykazał Habilitant w pracy **H7** dla układu $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ uzyskano względną czułość termometru luminescencyjnego na poziomie ok 0.3%/K dla fizjologicznego zakresu temperatur. W przypadku analizowanego czterofosforanu jon Cr^{3+} wykazywał szerokopasmową luminescencję charakterystyczną dla słabego pola krystalicznego, a stosunkowo niska wartość czułości otrzymana dla analizowanego termometru wynikała z transferu energii pomiędzy jonami domieszek.

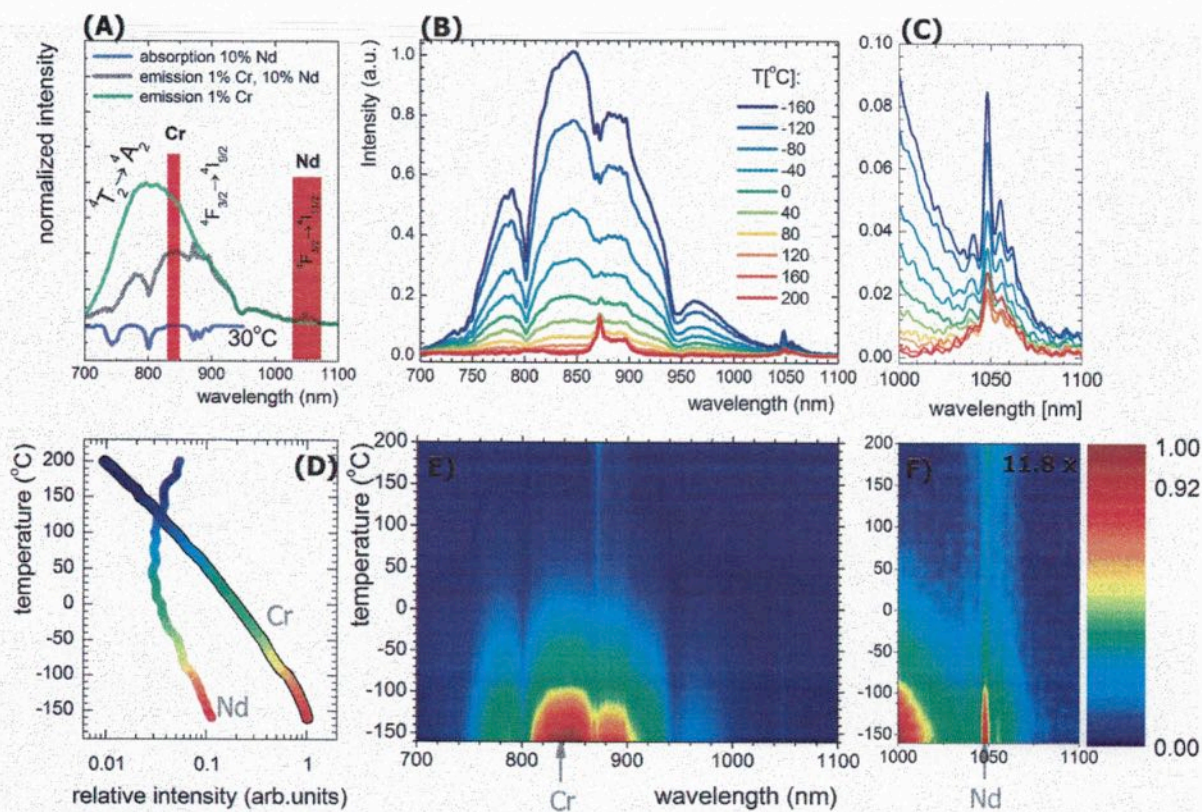
Wykorzystanie wiązki lasera wzbudającego o długości fali 665 nm pozwoliło na wzbudzenie jonów Cr^{3+} do poziomu wzbudzonego ${}^4\text{T}_2$ podczas gdy poziom wzbudzony jonów Yb^{3+} był populowany poprzez promienisty transfer energii $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Sukcesywne obniżanie populacji poziomu wzbudzonego Cr^{3+} wraz ze wzrostem temperatury obniżało jednocześnie populację poziomu wzbudzonego Yb^{3+} tłumiąc tym samym zmiany LIR w funkcji temperatury. Jak udowodnił Habilitant w pracy **H9**, wykorzystanie jonów Nd^{3+} jako odnośnika luminescencyjnego pozwoliło na wzrost czułości termometru luminescencyjnego ($\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+},\text{Nd}^{3+}$) do wartości 4,89%/K dla fizjologicznego zakresu temperatur, co jest najwyższą wartością opisaną jak dotąd w literaturze dla termometrów na bazie matryc nieorganicznych pracujących w zakresie okien optycznych układów biologicznych. Tak wysoka wartość względnej czułości termometru luminescencyjnego uzyskana została przy zachowaniu warunków niezależnego wzbudzenia zarówno jonu Cr^{3+} (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$) i Nd^{3+} (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$) wiązką 665 nm (Rys. 8). W przypadku matrycy $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ punkt przecięcia parabol poziomu ${}^4\text{T}_2$ i ${}^4\text{A}_2$ jonów Cr^{3+} znajduje się w odległości energetycznej (energia aktywacji) $\Delta E = 0.32$ eV od dołu paraboli poziomu ${}^4\text{T}_2$.



Rysunek 8 Diagram energetyczny jonów Cr^{3+} i Nd^{3+} w matrycy $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$. Ciągłe strzałki przedstawiają przejścia optyczne podczas gdy zagięte strzałki przedstawiają przejścia niepromieniste i populacje termiczne.

[Rysunek 1 z pracy **H9**]

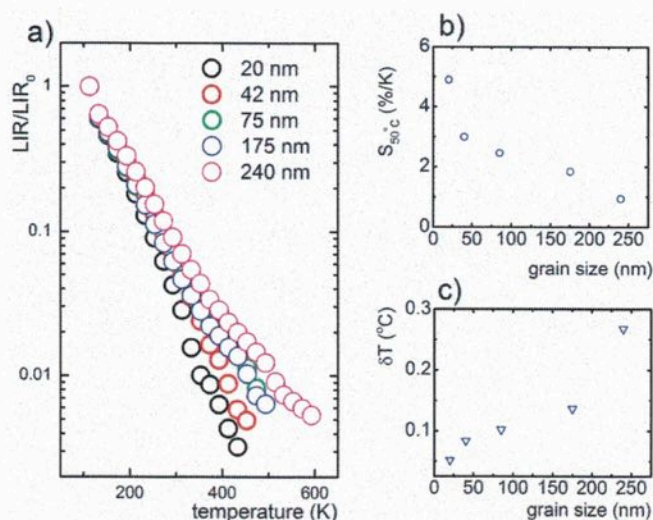
Otrzymane widmo emisji (Rys 9a) składa się z szerokiego pasma emisyjnego o maksimum przy ok 800 nm, związanego z luminescencją Cr^{3+} , oraz z dwóch pasm emisyjnych jonu Nd^{3+} ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (870 nm) i ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1048 nm). Ponadto, można zauważyć lokalne obniżenia intensywności emisji jonu Cr^{3+} związane z absorpcją promieniowania przez jony Nd^{3+} (np. dla 800 nm). Zaobserwowano silny wpływ temperatury na intensywność emisji Cr^{3+} (Rys. 9 b-f), a całkowite wygaszenie temperaturowe luminescencji Cr^{3+} nastąpiło dla temperatur powyżej 200°C. Pomimo, że zaprezentowany termometr luminescencyjny wykazuje wysoką czułość w zakresie temperatur fizjologicznych, z powodzeniem może być wykorzystywany również do pomiarów wyższych temperatur, dla których zaobserwowano czułość wynoszącą ok 15.8% dla 180°C.



Rysunek 9. Porównanie widm emisji dla LiLaP₄O₁₂:1%Cr, LiLaP₄O₁₂:1%Cr, 10%Nd z widmem absorpcji dla nanokryształów LiLaP₄O₁₂:10%Nd-a; widma emisji LiLaP₄O₁₂:1%Cr, 10%Nd –b, z powiększeniem pasma ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ jonu Nd³⁺ -c w funkcji temperatury; intensywność integralna jonów Cr³⁺ i Nd³⁺ w funkcji temperatury-d oraz termiczna ewolucja widm emisji w postaci map temperaturowych –e i f. [Rysunek 2 z pracy H9]

Dodatkowo w pracy H10, pokazano w jak szerokim zakresie wartości czułość termometru otrzymanego na bazie układów współdomieszkowanych jonami Cr³⁺ i Nd³⁺ może być regulowana poprzez rozmiar ziarna nanokryształów. Zmieniając stopniowo temperaturę wygrzewania w zakresie 400°C do 800°C otrzymano nanokryształy o średnim rozmiarze ziarna zmieniającym się w zakresie 20-240 nm. Wzrost rozmiaru ziarna nanokryształów redukuje wpływ jonów powierzchniowych na właściwości spektroskopowe otrzymanych luminoforów poprzez obniżenie stosunku ilości jonów znajdujących się na powierzchni do całkowitej ilości jonów nanocząstki. Ponad to wyższa temperatura wygrzewania poprawia poziom krystalizacji matrycy. W rezultacie zwiększenia rozmiaru ziarna zaobserwowano przesunięcie spektralne pasma emisyjnego jonu Cr³⁺ w kierunku krótszych długości fali oraz obniżenie tempa wygaszania temperaturowego luminescencji Cr³⁺ w LiLaP₄O₁₂. Efekt ten związany jest ze zmianą energii aktywacji z 0.32 eV dla 20 nm do 0.57 eV dla 240 nm wynikającą ze wzrostu siły pola krystalicznego. Udowodniono, że zaobserwowane zmiany miały wpływ zarówno na użyteczny zakres temperatur tego typu termometru luminescencyjnego z 77-450 K dla 20 nm do 77-600 K dla 240 nm (Rys. 10a) jak również na obniżenie czułości względnej z 4.89%/K dla 20 nm do 0.94%/K dla 240 (Rys.10b) dla 50°C.

Obniżenie czułości, zgodnie z równaniem 2 powoduje pogorszenie rozdzielczości temperaturowej termometru luminescencyjnego (Rys. 10 c).



Rysunek 10. Normalizowany LIR w funkcji temperatury dla nanokrystalicznych proszków o różnym rozmiarze ziaren –a, oraz względna czułość termometru luminescencyjnego i rozdzielczość temperaturowa –c w funkcji średniego rozmiaru ziaren. [Rysunek 5 z pracy **H10**]

4.2.4. Podsumowanie

Przedstawione w cyklu prac **H1-H10** wyniki wyraźnie wskazują, że czułość termometrów luminescencyjnych jest silnie uzależniona od wielu parametrów fizykochemicznych luminoforu jak również od metodologii pomiaru. Przeprowadzona analiza pozwoliła na wskazanie nowych obszarów i kierunków, które powinny zostać uwzględnione w analizie prowadzącej do skonstruowania termometru luminescencyjnego o jak najwyższej czułości. Względna czułość jest o tyle istotna, że determinuje ona najmniejszą możliwą różnicę temperatur jaką można odczytać wykorzystując dany termometr. Ma to fundamentalne znaczenie w przypadku zastosowań biologicznych, dla których różnice temperatur na poziomie dziesiątych części stopnia mogą decydować, o tym czy dana grupa komórek ulegnie apoptozie czy pozostanie przy życiu.

Do najważniejszych osiągnięć Habilitanta należy zaliczyć:

- zaproponowanie i opisanie funkcjonowania termometru luminescencyjnego wykorzystującego luminescencję jonów Nd^{3+} i Yb^{3+} poprawiającego trzykrotnie względną czułość termometrów bazujących na jonach lantanowców i pracujących w zakresie okien optycznych tkanek biologicznych względem najlepszych termometrów znanych w momencie opublikowania pracy **H3**
- udowodnienie, że czułość termometrów luminescencyjnych wykorzystujących zjawisko konwersji promieniowania w górę drastycznie zmniejsza się wraz ze wzrostem gęstości

mocy optycznej wzbudzenia, co nie było brane pod uwagę przed opublikowaniem pracy
H5

-udowodnienie i opisanie procesów transferu energii pomiędzy jonami domieszek Nd^{3+} i Yb^{3+} ; Eu^{3+} i Tb^{3+} oraz $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ i Eu^{3+} wpływających na zmianę względnej czułości termometru luminescencyjnego i użytecznego zakresu temperatur w jakim dany termometr może być stosowany

- zaproponowanie nowego typu termometrów luminescencyjnych bazujących na współdomieszkowaniu jonami lantanowców i jonami metali przejściowych, dla których zarejestrowana względna czułość jest najwyższą wartością opublikowaną dla termometrów pracujących w zakresie spektralnym okien optycznych tkanek biologicznych w momencie pisania Autoreferatu (4.89% dla $\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ w 50°C-praca H9)

-udowodnienie, że czułość termometrów luminescencyjnych bazujących na jonach metali przejściowych i jonach lantanowców zależy od długości fali wzbudzenia i maksymalizowana jest dla długości fali wzbudzenia odpowiadającej niezależnemu pompowaniu optycznemu każdego z tych jonów

- udowodnienie w jaki sposób rozmiar ziarna nanokrystalitów wpływa na czułość termometru luminescencyjnego wytworzonego na bazie jonów lantanowców i metali przejściowych

5. Omówienie pozostałych osiągnięć

5.1. Inne osiągnięcia (wybrane)

Oprócz powyżej opisanego dorobku Habilitanta w zakresie termometrii luminescencyjnej, Habilitant realizuje również szereg innych zagadnień z pogranicza fizykochemii materiałów takich jak poszukiwanie nowych wydajnych luminoforów, materiały wykazujące zjawisko konwersji promieniowania w górę do zastosowań biologicznych i wpływ rozmiaru ziaren na właściwości spektroskopowe nanokrystalicznych materiałów domieszkowanych jonami lantanowców. Najważniejsze prace opisujące najciekawsze wyniki zestawiono i zwięźle opisano poniżej.

P1. Tytuł: *Modulation of thulium upconversion in potassium tetraphosphate ($\text{KLaP}_4\text{O}_{12}$) nanocrystals by co-doping with Yb^{3+} ions*

Autorzy: **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak, W. Strek

Czasopismo: Journal of Material Chemistry C - 4 (2012) 2513-2517

DOI: 10.1039/C5TC03102H, Cytowań: 1 (from Google Scholar), IF=5,066

ISSN: 2050-7526

Zbadano wpływ jonów uczulacza (Yb^{3+}) na zjawisko konwersji promieniowania w górę w nanokryształach $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}$. Zademonstrowano, że wzrost stężenia jonów domieszki powoduje wzrost intensywności emisji pasma związanego z przejściem $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ względem pasma $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$. Efekt ten związany jest ze wzrostem prawdopodobieństwa populacji wyżej leżących poziomów Tm^{3+} wraz ze zmniejszeniem średniej odległości pomiędzy jonami. Dodatkowo stężenie jonów uczulacza miało silny wpływ na skrócenie czasów życia poziomów Tm^{3+} . Udowodniono udział procesów dyfuzji energii w skróceniu czasów życia Yb^{3+} dla wysokich stężeń domieszki.

P2. Tytuł: *X-ray luminescence properties of $\text{LiLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ nanocrystals: concentration and size effects*

Autorzy: **L. Marciniak**, R. Tomala, Y. Guyot, F. Moretti, D. Hreniak, W. Strek

Czasopismo: Optical Materials - 50 (2015) 134-137

DOI: 10.1016/j.optmat.2015.10.012, Cytowań (Times Cited): 0 (from Google Scholar), IF=2,183

ISSN: 0925-3467

Po raz pierwszy zbadano właściwości spektroskopowe nanokrystalicznych układów czterofosforanów domieszkowanych jonami Nd^{3+} pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem X. Dla niskich stężeń jonów Nd^{3+} zaobserwowano intensywną emisję w zakresie widzialnym związaną z depopulacją promienistą poziomu $^2\text{F}(2)_{5/2}$. W wyniku procesów relaksacji krzyżowej wraz ze wzrostem stężenia jonów domieszki zaobserwowano stopniowe obniżanie intensywności tej emisji względem emisji w zakresie bliskiej podczerwieni ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$).

- P3. Tytuł: *The impact of Eu^{3+} concentration on charge transfer and f-f transitions in $\text{KLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ nanocrystal*

Autorzy: L. Marciniak, Y. Guyot, D. Hreniak, W. Strek,

Czasopismo: Journal of Luminescence - 169 (2016) 238-244

DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.08.053, Cytowań: 1 (from Google Scholar), IF=2,693

ISSN: 0022-2313

Zsyntezowano metodą strącaniową nanokryształy $\text{KLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ o średnim rozmiarze ziaren 12 nm. Wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Eu^{3+} następuje stopniowe obniżenie udziału pasma związanego z przeniesieniem ładunku ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$) względem pasm f-f w widmach wzbudzenia luminescencji z poziomu $^5\text{D}_0$. Badania spektroskopii rozdzielczej w czasie wykazały silną emisję związaną z przejściem $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, której intensywność zmniejszała się względem intensywności pasm f-f wraz ze wzrostem stężenia jonów domieszki. Efekt ten związany jest z transferem energii pomiędzy parabolą poziomu przeniesienia ładunku a poziomami f jonów Eu^{3+} .

- P4. Tytuł: *Synthesis and up-conversion luminescence of Er^{3+} and Yb^{3+} codoped nanocrystalline tetra- ($\text{KLaP}_4\text{O}_{12}$) and pentaphosphates ($\text{LaP}_5\text{O}_{14}$)*

Autorzy: L. Marciniak, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak, W. Strek

Czasopismo: Journal of Chemical Physics – 143 (2015) 094701-1 – 094701-10

DOI: 10.1063/1.4929582, Cytowań: 1 (from Google Scholar), IF=2,894

ISSN: 0021-9606

Zbadano wpływ stężenia jonów Yb^{3+} na proces konwersji promieniowania w górę w układach $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}$ i $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ współdomieszkowanych jonami Er^{3+} i Yb^{3+} . Wykazano, że poprzez stężenie jonów Yb^{3+} możliwa jest stopniowa zmiana stosunku intensywności pasm związanych z przejściami $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ pozwalająca na zmianę koloru emitowanego światła z czerwonego, poprzez żółty do zielonego. Ma to istotne znaczenie z punktu widzenia konstrukcji znaczników luminescencyjnych do zastosowań biologicznych. Udowodniono że w analizowanych przypadkach dominujący wkład w populację poziomu $^4\text{F}_{9/2}$ ma proces absorpcji z poziomu wzbudzonego (ESA), podczas gdy poziom $^4\text{S}_{3/2}$ jest kopulowany na drodze konwersji promieniowania w górę z transferem energii (ETU). Dodatkowo dla wysokich stężeń jonów Yb^{3+} zaobserwowano lawinową emisję elektronów.

- P5. Tytuł: *Optical, luminescent and laser properties of highly transparent ytterbium doped yttrium lanthanum oxide ceramics*

Autorzy: Ivanov, Yu. Kopylov, V. Kravchenko, Jiang Li, Yubai Pan, U. Kynast, M. Leznina, W. Strek, L. Marciniak, O. Palashov, I. Snetkov, I. Mukhin, D. Spassky

Czasopismo: Optical Materials - 50 (2015) 15-20

DOI: 10.1016/j.optmat.2015.07.004, Cytowań: 5 (from Google Scholar), IF=2,183

ISSN: 0925-3467

Wytworzono transparentne ceramiki optyczne $\text{Yb}_{0.12}\text{La}_{0.27}\text{Y}_{1.61}\text{O}_3$. Określono wpływ warunków przygotowania ceramiki na ich właściwości optyczne. Wzrost temperatury wygrzewania pozwolił na wzrost transmitancji poprzez zmniejszenie stężenia jonów Yb^{2+} .

- P6. Tytuł: *Influence of grain size on optical properties of Sr_2CeO_4 nanocrystals*

Autorzy: M. Stefanski, L. Marciniak, D. Hreniak, W. Stręk

Czasopismo: Journal of Chemical Physics - 142 (2015) 184701

DOI: 10.1063/1.4919880, Cytowań: 0 (from Google Scholar), IF=2,894

ISSN: 0021-9606

Zbadano wpływ średniego rozmiaru ziarna (w zakresie 55 -217 nm) na właściwości spektroskopowe Sr_2CeO_4 . Zademonstrowano, że wzrost rozmiaru ziarna powoduje przesunięcie

- spektralne pasma związanego z przejściem spinowo dozwolonym oraz na wzrost intensywności pasma związanego z przejściem spinowo wzbronionym względem spinowo dozwolonego w widem wzbudzenia Sr_2CeO_4 . Dodatkowo zaobserwowano wzrost wartości parametru Huang-Rhys i przesunięcia Stokesa wraz ze wzrostem rozmiaru ziarna. Obserwowane skrócenie czasów życia poziomów emitujących wynikały ze zmiany efektywnego współczynnika załamania wraz ze zmniejszeniem.
- P7.** Tytuł: *Functional up-converting $\text{SrTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanoparticles, structural features, particle size colour tuning and in vitro RBC cytotoxicity*
Autorzy: R. Pazik, M. Maczka, M. Malecka, **L. Marciniak**, A. Ekner-Grzyb, L. Mrówczyńska, R. J. Wiglusz
Czasopismo: Dalton Transactions - 44 (2015), 10267-10280
DOI: 10.1039/C5DT00671F, Cytowań: 1 (from Google Scholar), IF=4,177
ISSN: 1477-9226
Zbadano wpływ średniego rozmiaru ziarna na właściwości konwersji promieniowania w górę układu $\text{SrTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Jak wykazano, wzrost rozmiaru ziarna powoduje wzmocnienie intensywności luminescencji z poziomu $^4\text{S}_{3/2}$ względem $^4\text{F}_{9/2}$ w wyniku zmniejszenia udziału defektów powierzchniowych w niepromienistej depopulacji poziomów emitujących.
- P8.** Tytuł: *Spectroscopic and structural Properties of polycrystalline $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ doped with Er^{3+}*
Autorzy: **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Strek, F. Piccinelli, A. Speghini, M. Bettinelli, M. Miritello, R. Lo Savio, P. Cardile, F. Priolo
Czasopismo: Journal of Luminescence – 170 (2015) 614-618
DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.015, Cytowań: 2 (from Google Scholar), IF=2,693
ISSN: 0022-2313
Wykonano charakteryzację porównawczą właściwości spektroskopowych $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ domieszkowanego Er^{3+} w postaci nanokrystalicznego proszku i cienkich warstw. Dodatkowo porównano właściwości spektroskopowe polimorficznych form α i β dioksydianu itru. Ze względu na silny wpływ struktury krystalicznej na kształt widma luminescencji, wykazano, że widmo emisyjne Er^{3+} może zostać wykorzystane jako znacznik optyczny czystości krystalicznej analizowanych struktur.
- P9.** Tytuł: *Influence of grain size and Nd^{3+} concentration on the stimulated emission of $\text{LiLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ crystal powders*
Autorzy: J. Azkargorta, **L. Marciniak**, I. Iparraguirre, R. Balda, W. Strek, M. Barredo-Zuriarrain, S. García-Revilla, J. Fernández
Czasopismo: Optical Materials- (2016)
DOI: 10.1016/j.optmat.2016.07.016, Cytowań: 0 (from Google Scholar), IF=2,183
ISSN: 0925-3467
Zbadano wpływ rozmiaru ziarna oraz stężenia jonów domieszki na przypadkową emisję laserową (ang. Random lasing) w mikrokryształach $\text{LiLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$. Wykazano, że próg akcji laserowej obniża się ze stężeniem jonów domieszki Nd^{3+} oraz wzrasta z rozmiarem ziarna mikrokryształitów.
- P10.** Tytuł: *Downconversion in $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanocrystals for its possible application as luminescent concentrators in photovoltaic solar-cells*
Autorzy: K. Grzeszkiewicz, **L. Marciniak**, W. Stręk, D. Hreniak
Czasopismo: Journal Of Luminescence - 177 (2016) 172-177
DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.04.007, Cytowań: 2 (from Google Scholar), IF=2,693
ISSN: 0022-2313
Zbadano wpływ stężenia jonów Yb^{3+} na wydajność procesów konwersji promieniowania w dół. Przedstawione badania mają istotny wpływ ze względu na potencjalne zastosowania tego typu materiałów w konstrukcji koncentratorów słonecznych dla ogniw fotowoltaicznych. Poprzez zbadanie wpływu gęstości mocy wzbudzenia na intensywność emisji Yb^{3+} udowodniono, że dla niskich mocy wzbudzenia (poniżej 180 mW) zachodzi proces konwersji promieniowania w dół niezależnie od stężenia jonów Yb^{3+} . Powyżej wartości progowej mocy (180 mW) zaobserwowano wzrostu udziału relaksacji krzyżowej dla niskich stężeń jonów Yb^{3+} prowadzącej do obniżenia wydajności procesu konwersji promieniowania w dół.
- P11.** Tytuł: *Up-conversion emission and in vitro cytotoxicity characterization of blue emitting,*

biocompatible SrTiO₃ nanoparticles activated with Tm³⁺ and Yb³⁺ ions

Autorzy: R. Pazik, A. Ziecina, B. Poźniak, M. Malecka, **L. Marciniak**, R. J. Wiglusz

Czasopismo: RSC Advances - 6 (2016) 39469-39479

DOI: 10.1039/C6RA03075K, Cytowań: 0 (from Google Scholar), IF=3,289

ISSN: 2046-2069

Kontynuacja prac związanych z pracą P. 7. Zbadano wpływ zarówno średniego rozmiaru ziarna jak również stężenia jonów domieszek na właściwości spektroskopowe nanokryształów SrTiO₃ współdomieszkowanych jonami Tm³⁺ i Yb³⁺ do zastosowań biologicznych. Wykazano niską cytotoksyczność otrzymanych nanokryształów dla komórek J774.E

- P12.** Tytuł: *Laser-induced white-light emission from graphene ceramics—opening a band gap in graphene*
Autorzy: W. Strek, B. Cichy, L. Radosinski, P. Gluchowski, **L. Marciniak**, M. Lukaszewicz, D. Hreniak

Czasopismo: Light: Science & Applications - 4 (2015) e237

DOI: 10.1038/lsa.2015.10, Cytowań: 12 (from Google Scholar), IF=13,600

ISSN: 2047-7538

Zaobserwowano białą szerokopasmową luminescencję z ceramiki grafenowej. Zbadano wpływ gęstości mocy wzbudzenia, długości fali wiązki wzbudzającej oraz ciśnienia na intensywność luminescencji oraz zmniejszenie rezystancji ceramiki pod wpływem oświetlenia. Obserwowane zmiany wynikały z powstawania domen wykazujących zmianę hybrydyzacji sp²→sp³ indukowanych wiązką laserową.

5.2. Statystyka publikacji naukowych

Dorobek naukowy Habilitanta obejmuje łącznie **60** oryginalnych artykułów w tym:

Całkowita liczba publikacji:	60
Z listy FI	58
Przed doktoratem:	25
Z listy FI	24
Po doktoracie	35
Z listy FI	34
Summary IF publikacji:	
Wszystkich	214.091
Przed doktoratem	74.973
Po doktoracie	139.118
Do habilitacji	46.365
Całkowita liczba cytowań bez autocytowań:	
Google Scholar	274
Web of Science	238

Lista wszystkich publikacji i cytowań znajduje się w **Załączniku 3**.

5.3. Prezentacje konferencyjne

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Habilitant uczestniczył w kilkunastu międzynarodowych, krajowych konferencjach naukowych podczas, których był autorem bądź też współautorem kilkudziesięciu prezentacji konferencyjnych, w tym **15** wykładów, **1** wykładu na zaproszenie oraz **14** prezentacji plakatowych zaprezentowanych osobiście (pozycje podkreślone).

1. **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, W. Strek Highly sensitive nanocrystalline luminescent thermometers based on Cr,Nd and Cr,Yb ions for bioapplications, Hong Kong International Symposium on Luminescence, Spectroscopy and Applications-Phosphor Safari 2016, Hong Kong, 28.11 – 1.12.2016 – **wykład proszny**
2. **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, W. Strek, Highly Sensitive Luminescent Thermometers, At Nanoscale International Workshop Of Atomic And Molecular Spectroscopy, 2016, Erice, Włochy, 1-7.07.2016 – **wykład**
3. W. Strek, B. Cichy, L. Radosinski, P. Gluchowski, **L. Marciniak**, M. Lukaszewicz, A. Olejniczak, D. Hreniak, Laser-induced white-light emission from graphene ceramics—opening a band gap in graphene, XIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław, Polska 09.09 -13.09.2015 – **wykład**
4. **L. Marciniak**, R. Tomala, M. Stefanski, D. Hreniak, W. Strek, Broad Band Anti-Stokes White Emission from LiYbF₄ Nanocrystals, XIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław, Polska 09.09 -13.09.2015 - **plakat**
5. P. Gluchowski, **L. Marciniak**, M. Lastusaari, W. Strę, Impact Of The Crystal Size On The Upconversion Properties Of Lu₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺ Powders, 4th International Conference on Rare Earth Materials, Zamek Topacz Śleza/Wrocław, Poland, 26-28.10.2015 - **plakat**
6. **L. Marciniak**, K. Prorok, A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, W. Strek, LiLa_{1-x}Nd_xP₄O₁₂ new multifunctional nanosized phosphor for bioapplications, 5th International Conference on Luminescence and its Applications, Bangalore, Indie 09-12.02.2015 - **wykład**
7. R. Pązik, M. Malecka, **L. Marciniak**, A. Ekner-Grzyb, L. Mrowczynska, R.J. Wiglusz, Functional up converting SrTiO₃:Er³⁺/Yb³⁺ nanoparticles, structural features, particle size colour tuning and in vitro RBC cytotoxicity, The XVIII Sol-Gel conference, Sol-Gel 2015 - Kyoto, Japonia - 6-11.09.2015 - **wykład**
8. P. Sobierajska, **L. Marciniak**, R. Pązik, K. Marycz and R. J. Wiglusz, Effect of lithium on the structure and optical properties of nanocrystalline hydroxyapatite doped with Eu³⁺ ion, The 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk, Polska, 19-24.07.2015 - **wykład**
9. K. Zawisza, **L. Marciniak**, R. Pązik, R.J. Wiglusz, Structure and luminescence properties of nanofluorapatite activated with Eu³⁺ ions synthesized by hydrothermal method, International School of Atomic and Molecular Spectroscopy. Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications”, Erice, Sicily, Włochy 4-19.07.2015 - **plakat**
10. R. Tomala, M. Stefański, **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Strek, Spectroscopic properties of Sr₂CeO₄ nanocrystals under two colour excitation, The 5th International Conference on Luminescence and its Applications (ICLA 2015), PES University, Bangalore, Indie 09-12.02.2015 – **wykład**
11. W. Strek, R. Tomala, M. Stefanski, **L. Marciniak**, D. Hreniak, Laser induced white emission in Sr₂CeO₄ nanoceramics, 11th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Xuzhou, Chiny 30.11-04.12.2015- **wykład**
12. D. Hreniak, **L. Marciniak**, R. Tomala, M. Stefański, W. Strę, Spectroscopic Properties Of Sr₂CeO₄ Nanocrystals Co-Doped With Rare-Earth Ions, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, Budva, Czarnogóra 31.08-04.09.2015 – **wykład**
13. W. Strek, B. Cichy, L. Radosinski, P. Gluchowski, **L. Marciniak**, M. Lukaszewicz, A. Olejniczak, D. Hreniak, Laser-induced white-light emission from graphene ceramics - The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, Budva, Czarnogóra 31.08-04.09.2015 – **wykład**
14. W. Strek, R. Tomala, **L. Marciniak**, M. Stefański, M. Lukaszewicz, B. Cichy, D. Hreniak Anti-Stokes

- broadband white emission from Sr_2CeO_4 nanocrystals, The 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdansk, Polska 19-24.07.2015 -**plakat**
15. M. Stefanski, **L. Marciniak**, R. Tomala, D. Hreniak, W. Strek, White emission from $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ nanocrystals, 4th International Conference on Rare Earth Materials, Sleza/Wroclaw, Polska 26-28.10.2015-**plakat**
 16. M. Stefanski, **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Strek, Size dependence of optical properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ nanocrystals, 13th International Conference on Molecular Spectroscopy, Wroclaw, Polska 09-13.07.2015-**plakat**
 17. M. Stefanski, **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Strek, The impact of size effect on optical properties of Sr_2CeO_4 nanocrystals, The 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdansk, Polska 19-24.07.2015-**plakat**
 18. M. Stefanski, **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Strek, Influence of grain size on spectroscopic properties of Sr_2CeO_4 nanocrystals, The 17th International Krutyn Summer School, Krutyń, Polska 14-20.07.2015-**plakat**
 19. R. Tomala, **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Strek, Infrared laser-induced white-light emission of $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 4th International Conference on Rare Earth Materials, Sleza/Wroclaw, Polska 26-28.10.2015-**plakat**
 20. R. Tomala, **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Strek, Laser induced white emission of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nanocrystals, The 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdansk, Polska 19-24.07.2015-**plakat**
 21. K. Grzeszkiewicz, **L. Marciniak**, D. Hreniak Synthesis, luminescence properties and energy transfer processes in $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ nanoparticles prepared by sol-gel method, The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wroclaw, Polska 13-18.07.2014 - **plakat**
 22. R. Tomala, **L. Marciniak**, W. Strek, D. Hreniak Luminescence and cathodoluminescence properties of $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ nanoceramics 10th Laser Ceramics Symposium (LCS) International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Wroclaw, Polska 1-5.12.2014- **plakat**
 23. R. Tomala, **L. Marciniak**, W. Stręk Cathodoluminescence spectra in visible range of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$ nanocrystals The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 13-18.07.2014, Wroclaw, Polska -**plakat**
 24. M. Stefanski, **L. Marciniak**, W. Strek, D. Hreniak, Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} doped Sr_2CeO_4 nanocrystals The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 13-18.07.2014, Wroclaw, Polska -**plakat**
 25. M. Stefanski, W. Strek, **L. Marciniak**, R. Tomala, D. Hreniak, White emission from Sr_2CeO_4 nanocrystals, 10th Laser Ceramics Symposium (LCS) International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Wroclaw, Polska 1-5.12.2014-**plakat**
 26. R. Pązik, **L. Marciniak**, M. Małecka, R.J. Wiglus Solubility limitation and grain size effect on the structural and up-conversion properties of $\text{SrTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanoparticles, Sixth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Leeds, Wielka Brytania 27.07 – 1.08.2014-**plakat**
 27. **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Stręk, P. Głuchowski, J. Cichos, M. Karbowiak, M. Pedroni, F. Piccinelli, M. Bettinelli, A. Speghini, Sythesis and Persistent Luminescence of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference & Symposium on Photoactive Synthetic Materials, Wroclaw, Polska 27-30.04.2014 - **wykład**
 28. **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Stręk, P. Głuchowski, J. Cichos, M. Karbowiak, M. Pedroni, F. Piccinelli, M. Bettinelli, A. Speghini, The influence of method of synthesis on structure and morphology of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$, 56 Konwersatorium Krystalograficzne, Wroclaw, Polska 26-27.07.2014- **plakat**

29. **L. Marciniak**, M. Stefański, R. Tomala, D. Hreniak, W. Stręk The impact of the pressure on spectroscopic properties of Sr_2CeO_4 nanocrystals, 10th Laser Ceramics Symposium (LCS) International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, , Wroclaw, Polska 1-5.12.2014 - **wykład**
30. **L. Marciniak**, Y. Guyot, D. Hreniak, W. Stręk, Temperature of white emitting $\text{LiYb}_{0.99}\text{Er}_{0.01}\text{P}_4\text{O}_{12}$ nanocrystals, 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wroclaw, Polska 13-18.07.2014 -**wykład**
31. **L. Marciniak**, D. Hreniak, Y. Guyot, G. Boulon, W. Stręk "Spectroscopic properties of $\text{KLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ nanocrystals", 5th International Workshop On Photoluminescence In Rare Earths (PRE'14): Photonic Materials And Devices, 13-16.05.2014, San Sebastian, Hiszpania- **plakat**
32. W. Stręk, **L. Marciniak**, D. Hreniak, Broad band anti-Stokes white emission in rare earth systems, XV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare-Earth and Transition Metal Ions 16-20 September 2013 Kazan, Rosja- **wykład**
33. W. Stręk, P. Gluchowski, **L. Marciniak**, D. Hreniak Power dependence of laser induced incandescence of graphene ceramic, The 6th International Symposium on Lasers, Scintillators and Non-Linear Optical Materials ISLNOM 20-23.10.2013 Shanghai, Chiny- **wykład**
34. W. Stręk, P. Gluchowski, **L. Marciniak**, J. Kowalczyk, „Persistent $\text{Eu}(\text{Dy})\text{:SrAl}_2\text{O}_4$ nanoceramics”, The 2nd International Workshop on Persistent and Photostimulable Phosphors, 17th-21th. Nov. 2013 South China University of Technology, Guangzhou, Chiny - **wykład**
35. **L. Marciniak**, R.J. Wiglusz, W. Stręk, Synthesis and spectroscopic properties of $\text{Nd}^{3+}\text{:YVO}_4$ nanocrystals, International Conference on Rare Earth Materials (REMAT), Wroclaw, Polska 26-28.04.2013- **plakat**
36. **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, B. Cichy, D. Hreniak, W. Stręk, $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}\text{:Nd}$ nanocrystals as a potential temperature sensor, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference - PANIC, 23-25.04.2013-**wykład**
37. **L. Marciniak**, Y. Guyot, D. Hreniak, W. Stręk, G. Boulon, Synthesis and luminescence properties of $\text{XLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ (X=Li, Na, K, Rb) nanocrystals, The 3rd International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications, Wroclaw, Polska 26-28.04.2013- **plakat**
38. **L. Marciniak**, W. Stręk, D. Hreniak, Preparation and spectroscopic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}/\text{SiO}_2$ nanocrystalline glass-ceramics, 9 th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Daejeon, Korea Południowa 2-6.12.2013-**wykład**
39. D. Hreniak, **L. Marciniak**, W. Stręk, J. Cichos, M. Karbowski, W. Kalas, E. Ziolo, L. Strzadala, Luminescence properties of biocompatible rare-earth doped NaGdF_4 nanocrystals for biological applications, International Conference of Luminescence and its Applications (ICLA-2012), Hyderabad, Indie 7-10.02. 2012 - **wykład**
40. W. Stręk, **L. Marciniak**, D. Hreniak, IR pumped broadband white emission of Nd^{3+} doped systems, International Conference of Luminescence and its Applications (ICLA-2012), Hyderabad, Indie 7-10.02. 2012 -**wykład**
41. W. Stręk, D. Hreniak, **L. Marciniak**, Anti-Stokes white emission in rare earth doped nanocrystalline materials, 5th Brazilian Meeting on Rare Earth, Brazylia, 10-13.04.2012- **wykład**
42. W. Stręk, **L. Marciniak**, D. Hreniak, Infrared induced broad band white emission in rare earth systems, International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, 29th Workshop: Fluorescence Spectroscopy 50 years after the appearance of the Judd-Ofelt Theory, Erice, Włochy 1-10.07.2012- **wykład**
43. **L. Marciniak**, J. Cichos, D. Hreniak, M. Karbowski, W. Stręk, The impact of solvent on spectroscopic properties of colloidal solutions of $\text{NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+}$, Er^{3+} nanocrystals, International Summer School On Fluorescent Nano-Particles In Bio-Medicine, Miraflores de la Sierra, Madryt, Hiszpania 6-20.08.2012-

plakat

44. **Ł. Marciniak**, W. Stręk, D. Hreniak, Synthesis and luminescence properties of $\text{LiLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ nanocrystals", 8th International Conference on f-Elements, Udine, Włochy 26-31.08.2012-**wykład**
45. **Ł. Marciniak**, W. Stręk, D. Hreniak, The energy transfer from Dy^{3+} to Yb^{3+} in $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ nanocrystals for solar cells concentrators, (P) 8th International Conference on f-Elements, Udine, Włochy 26-31.08.2012- **plakat**
46. D. Hreniak , W. Kałas, E. Ziolo, L. Strzadala, J. Cichos, M. Karbowski, **Ł. Marciniak**, W. Stręk, Influence of coating on toxicity of rare-earth doped NaGdF_4 luminescent nanocrystals, 8th International Conference on f-Elements, Udine, Włochy 26-31.08.2012- **wykład**
47. W. Stręk, **Ł. Marciniak**, D. Hreniak, Anti-Stokes white emission of $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ nanocrystals, 8th International Conference on f-Elements, Udine, Włochy 26-31.08.2012- **wykład**
48. Y. Gerasymchuk, D. Biały, W. Kałas, L. Tomachynski, **Ł. Marciniak**, D. Hreniak, W. Stręk, New hybrid materials based on macrocyclic complexes and nanosized SiO_2 carrier for biomedical applications, 14-th International Conference-School Advanced Materials And Technologies, Palanga, Litwa, 27-31.08.2012- **plakat**
49. W. Stręk, **Ł. Marciniak**, D. Hreniak, IR stimulates white emission of RE nanocrystals – CT luminescence or Incadescence?, 3th International Conference on the Physics Optical Materials and Devices Belgrade 2012, Belgrad, Serbia, 2-6.09.2012 - **wykład**
50. Y. Gerasymchuk, D. Biały, W. Kałas, L. Tomachynski, **Ł. Marciniak**, J. Legendziewicz, D. Hreniak, New hybrid materials based on macrocyclic complexes and nanosized SiO_2 carrier for biomedical applications, Hreniak 14-th International Conference-School Advanced Materials And Technologies, Lwów, Ukraina, 12-15.09.2012- **plakat**
51. **Ł. Marciniak**, D.Hreniak, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, Spectroscopic properties of $\text{XLaP}_4\text{O}_{12}$ (X=Li, Na, K, Rb) nanocrystals doped with Nd^{3+} ions as potential temperature sensors, (C) The 6th International Workshop on Advanced Materials Science And Nanotechnology IWAMSN 2012, Ha Long, Vietnam, 30-10 do 02-11-2012- **wykład**
52. M. Miritello, R. Lo Savio, P. Cardile, F. Priolo, F. Piccinelli, A. Speghini, M. Bettinelli, **Ł. Marciniak**, D. Hreniak Structural and spectroscopic studies of nanocrystalline thin films and powders of yttrium disilicate doped with Er^{3+} ions, , W. Stręk (P) The 6th International Workshop on Advanced Materials Science And Nanotechnology IWAMSN 2012, Ha Long, Vietnam, 30-10 do 02-11-2012 - **plakat**
53. **Ł. Marciniak**, W.Stręk, D. Hreniak, A. Wiatrowska, E. Zych, Investigation of optical properties of $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ nanocrystals doped with Dy^{3+} for application in white light generation, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science And Nanotechnology IWAMSN 2012, Ha Long, Vietnam, 30-10 do 02-11-2012- **plakat**
54. D. Hreniak, W. Stręk, **Ł. Marciniak**, M. Karbowski, J. Cichos, L. Strzadala, E. Ziolo, W. Kałas, Coating effect on luminescence and biocompatibility of rare-earth doped NaGdF_4 nanocrystals, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science And Nanotechnology IWAMSN 2012, Ha Long, Vietnam, 30.10 – 02.11.2012 - **wykład**
55. **Ł. Marciniak**, W. Strek, A. Lukowiak A. Bednarkiewicz, R. J. Wiglusz and D. Hreniak, White emission of lithium ytterbium tetrphosphate nanocrystals (P) International School of Atomic and Molecular Spectroscopy: Nano-optics for enhancing light-matter interactions on a molecular scale: Plasmonics, Photonic Crystals, Metamaterials and Sub-Wavelength Resolution, Ettore Majorana Center, Erice, Włochy, 03 – 19.07.2011 - **plakat**
56. **Ł. Marciniak**, W. Strek, P. Gluchowski, D. Hreniak, Luminescence spectra of Ce^{3+} doped YAG Nanoceramics (C) 7th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Singapore, 14-17.11.2011 Singapore, Singapur.– **wykład**
57. W. Strek, P. Gluchowski, **Ł. Marciniak**, D. Hreniak, Broad band white emission of Yb^{3+} doped YAG nanoceramics (IL) 7th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics

- for Photonic Applications, 14-17.11.2011 Singapore, Singapur, – **wykład**
58. D. Hreniak, W. Strek, P. Gluchowski, **L. Marciniak**, Broad band white upconversion of Nd:YAG nanoceramics (C) 7th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, 14-17.11.2011 Singapore, Singapur, – **wykład**
 59. **L. Marciniak**, J.Cichos, D.Hreniak, M. Karbowski, The influence of solvent refractive index on up – conversion emission properties of NaGdF₄:Er,Yb nanocrystals (P) REMAT 2011 The Second International Conference on RARE EARTH MATERIAL, 13-15.06.2011, Wrocław, Polska – **plakat**
 60. **L. Marciniak**, W. Strek, A. Bednarkiewicz and D. Hreniak, White up – conversion emission of LiNdP₄O₁₂ single crystal in vacuum (P) REMAT 2011 The Second International Conference on RARE EARTH MATERIAL, 13-15.06.2011, Wrocław, Polska – **plakat**
 61. **L. Marciniak**, W. Strek, A. Bednarkiewicz, R. Wiglusz, A. Łukowiak, D. Hreniak, Photoconductivity of White Emitting LiYbP₄O₁₂ nanocrystals (C) REMAT 2011 The Second International Conference on RARE EARTH MATERIAL, 13-15.06.2011, Wrocław, Polska – **wykład**
 62. W. Strek, R. Wiglusz, **L. Marciniak**, Bright upconversion in neodymium hydroxyapatite nanocrystallites (C) 16th International Conference on Luminescence (ICL'11), 26.06-1.07. 2011, Ann Arbor, Michigan, USA- **wykład**
 63. **L. Marciniak**, W. Stręk, A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, M. C. Pujol, F. Diaz, Up-conversion in LiNd(PO₃)₄ and KNd(PO₃)₄ crystals (C) 16th International Conference on Luminescence (ICL'11), 26.06-1.07. 2011, Ann Arbor, Michigan, USA- **wykład**
 64. **L. Marciniak**, W. Strek, A. Lukowiak, D. Hreniak, R. Wiglusz, Size effect on luminescence properties of LiNdP₄O₁₂ nanocrystals – (C) PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference - "PANIC" Wrocław, Polska, 28-30.04.2011- **wykład**
 65. **L. Marciniak**, W. Strek, A. Bednarkiewicz, A. Lukowiak, R.J. Wiglusz, D. Hreniak, Upconversion in LiNdP₄O₁₂ – (C) Excited States of Transition Elements and Workshop on Luminescence Wrocław & Piechowice, Polska, 04-09.09.2010- **wykład**
 66. **L. Marciniak**, D. Hreniak, W. Strek, F. Piccinelli, A Speghini, M. Bettinelli, M. Miritello, R. Lo Savio, P. Cardile, F. Priolo Spectroscopic and structural properties of nanocrystalline Y₂Si₂O₇ powders doped with Er³⁺ - (P) Excited States of Transition Elements and Workshop on Luminescence Wrocław & Piechowice, Polska 04-09.09.2010- **plakat**
 67. **L. Marciniak**, W. Strek, A. Bednarkiewicz, A. Łukowiak, D. Hreniak, Upconversion in LiNdP₄O₁₂ – (P) Excited States of Transition Elements and Workshop on Luminescence Wrocław & Piechowice, Polska, 04-09.9.2010-**plakat**
 68. **L. Marciniak**, W. Strek, A. Bednarkiewicz, A. Łukowiak, D. Hreniak, Controlling of luminescent properties of LiNdP₄O₁₂ nanocrystals by grain size (P), Excited States of Transition Elements and Workshop on Luminescence, Wrocław & Piechowice, Polska, 04-09.9.2010- **plakat**
 69. W. Strek, **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, A. Łukowiak, R.J. Wiglusz, D. Hreniak, Optical properties of Ln³⁺ ions in heavily doped stoichiometric tetrakisphosphate nanocrystalline phosphors, The 5th International Workshop on Advanced Materials Science And Nanotechnology Hanoi, Vietnam –09-12.11.2010- **wykład**
 70. W. Stręk, **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz, A. Łukowiak, R.J. Wiglusz, D. Hreniak, Fluorescence and visible upconversion in heavily doped LiNd_xLa_{1-x}P₄O₁₂ nanocrystalline powders, XIV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transitions Metal Ions, St. – Petersburg, Rosja, 18 – 21.10, 2010- **wykład**
 71. W. Strek, **L. Marciniak**, A. Łukowiak, R. Wiglusz, D. Hreniak, A. Bednarkiewicz, Spectroscopic properties of high concentration neodymium doped ultraphosphate nanocrystals, E-MRS 2010 Spring Meeting, Strasbourg, Francja, 7-11.06.2010- **wykład**
 72. W. Strek, R. Wiglusz, **L. Marciniak**, A. Łukowiak, D. Hreniak, Optical properties of Ln³⁺ ions in heavily doped stoichiometric tetrakisphosphate nanocrystalline phosphors, 3rd International Workshop on Photoluminescence In Rare Earths: Photonic Materials And Devices, Florence, Włochy, 28-30.04.2010- **wykład**
 73. W. Strek, **L. Marciniak**, A. Bednarkiewicz M. Nyk, D. Wawrzyńczyk, Optical heating in RE doped nanocrystals, Luminescence of Inorganic Materials and Bioimaging: Metal-to-Metal Energy and Electron

5.4. Projekty badawcze

1. NCN Sonata 2016/21/D/ST5/01638 *Nanokrystaliczne luminofory do bezkontaktowego pomiaru temperatury* – 2017-2018 – **Kierownik projektu**
2. NCN Preludium 2012/05/N/ST5/02327 - *Zbadanie zjawiska konwersji energii w górę w polikrystalicznych cztero- i pięciofosforanach domieszkowanych jonami ziem rzadkich* – 2013-2015 – **Kierownik Projektu**
3. Urząd Marszałkowski Województwa Dolnośląskiego 'Przedsiębiorczy doktorant - inwestycja w innowacyjny rozwój regionu' DG-G/2704/11– *Synteza i zbadanie właściwości luminescencyjnych nanokrystalicznych luminoforów domieszkowanych jonami ziem rzadkich* – 2011-2013 – **Kierownik Projektu**
4. Urząd Marszałkowski Województwa Dolnośląskiego – Grant Plus- DG-G/4215/13 – 2013-2014 – **Kierownik Projektu**
5. NCN Maestro–2012/06/A/ST5/00212 *Zbadanie szerokopasmowej anty-Stokesowskiej białej emisji w związkach lantanowców* – 2013-2018 – **główny wykonawca**
6. NCN OPUS-2016/21/B/ST5/02385- *Synteza i właściwości optyczne nanoluminoforów wykazujących długotrwałą poświatę* – 2017-2019 – **wykonawca**
7. NCN Sonata Bis – 2012/05/E/ST5/03904 – *Otrzymywanie i badanie właściwości nanoapatytów domieszkowanych jonami ziem rzadkich i ich biokompozytów* – 2013-2018 – **wykonawca**
8. MNiSW N507 499538- *Synteza i właściwości spektroskopowe biokompatybilnych nanokompozytów na bazie SiO₂ i nanokryształów fluorkowych domieszkowanych jonami lantanowców jako znaczniki luminescencyjne do zastosowań biologicznych* – 2010-2012 – **wykonawca**
9. Projekt Wrocławskiego Centrum badań EiT +: Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach (NanoMat); Zadanie 9.1 *Nanomateriały wytwarzane technologią zol-żel przeznaczone do zastosowań medycznych i czujnikowych* – 2010-2014- **wykonawca**
10. Projekt Wrocławskiego Centrum badań EiT +: Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach (NanoMat); Zadanie 1.1. *Nanomateriały dla zastosowań fotonicznych oraz biomedycznych* 2010-2014- **wykonawca**
11. Międzyrządowy polsko-chińskim projekt *Zbadanie wpływu defektów powierzchniowych na właściwości optyczne nanoceramik granatów itrowo glinowych domieszkowanych jonami europu (Investigations of the influence of surface defects on optical properties of europium doped yttrium aluminium garnet (Y₃Al₅O₁₂:Eu³⁺, YAG:Eu³⁺) nanocrystalline ceramics)* pomiędzy Instytutem Niskich Temperatur I Badań Strukturalnych PAN a Instytutem Ceramiki Chińskiej Akademii Nauk. (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences). Numer projektu 36 – 5 – **wykonawca**
12. Polsko-francuski projekt badawczym pomiędzy PAN (Polska Akademia Nauk) a CNRS (The National Center for Scientific Research) *Optical properties of rare-earth stoichiometric compounds for luminescent concentrators in solar cells applications*-2011-2012 **wykonawca**
13. Polsko-włoski projekt badawczym pomiędzy PAN (Polska Akademia Nauk) a CNR(Consiglio Nazionale delle Ricerche): *Thin films of rare-earth compounds as luminescent concentrators for solar cells to efficiency improvement* –2010-2012– **wykonawca**
14. Polsko- włoski projekt badawczy Canaletto -*Optymalizacja materiałów bazujących na nanocząstkach fluorków domieszkowanych jonami Nd³⁺ i współdomieszkowanych jonami Nd³⁺, Yb³⁺ w postaci układów koloidalnych do bezkontaktowych, luminescencyjnych nanotermometrów.* –2016-2018 – **wykonawca**

5.5. Nagrody i wyróżnienia

1. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Młodych Wybitnych Naukowców 2015-2018
2. Stypendium dla młodych uczonych Fundacji na rzecz Nauki Polskiej FNP START 2016
3. Stypendium dla młodych uczonych Fundacji na rzecz Nauki Polskiej FNP START 2015
4. Nagroda Naukowa Dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN 2015
5. Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za osiągnięcia wynalazcze na arenie międzynarodowej w roku 2014
6. Złoty medal targów innowacji Brussels Innova 2014 za Źródło szerokopasmowego światła białego, 2014 Bruksela, Belgia
7. Złoty medal targów innowacji Brussels Innova 2015 za Źródło światła białego na bazie grafenu, 2015 Bruksela, Belgia.
8. Wyróżnienie w konkursie Dziennika Gazety prawnej Eureka-Odkrywamy polskie wynalazki za Źródło szerokopasmowego światła białego 16.06.2016.
9. Druga nagroda za najlepszy plakat na konferencji 5th International conference on Luminescence and its applications (ICLA 2015) 9-12.02.2015, Bangalore, Indie
10. Okładka Journal of Material Chemistry C . J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 5493-5493

5.6. Wynalazki

- | | | | |
|----|-------------------------------------|-------------------|---|
| 1. | Patent krajowy | P.408282 | Ł. Marciniak , D. Hreniak, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, Źródło szerokopasmowego światła białego generowanego na matrycach tlenkowych wysoko domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich, wzbudzanego promieniowaniem podczerwonym. |
| 2. | Międzynarodowe zgłoszenie patentowe | PCT/PL2015/000080 | Ł. Marciniak , D. Hreniak, A. Bednarkiewicz, W. Stręk Source of broadband white light generated on oxide matrices highly doped with rare earth ions, excited by infrared radiation |
| 3. | Krajowe zgłoszenie patentowe | P.412048 | Ł. Marciniak , R. Tomala, M. Stefański, D. Hreniak, W. Stręk, Sposób regulacji barwy światła emitowanego w układach zawierających co najmniej jedną matrycę z elementem aktywnym optycznie w postaci ceranu strontowego domieszkowanego jonami ziem rzadkich |
| 4. | Krajowe zgłoszenie patentowe | P.416543 | Ł. Marciniak , A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, W. Stręk, Wykorzystanie specyficznej kombinacji jonów do zastosowań w termometrii optycznej |
| 5. | Krajowe zgłoszenie | P.414821 | W. Stręk, R. Tomala, Ł. Marciniak , D. Hreniak, B. Cichy, Y. Gerasymchuk, Źródło światła białego i sposób generowania |

patentowe

światła białego

5.7. Zagraniczne staże i wizyty badawcze

2011	International School of Atomic and Molecular Spectroscopy: Nano-optics for enhancing light-matter interactions on a molecular scale: Plasmonics, Photonic Crystals, Metamaterials and Sub-Wavelength Resolution, Ettore Majorana Center, Erice, Italy (2011) – 2 tygodnie
2011	Universita di Verona, Dipartimento Scientifico e Tecnologico, Verona Włochy – 1 tydzień
2011	Universite Claude Bernard- Lyon I, France– 1 tydzień
2012	Universite Claude Bernard- Lyon I, France– 2 tygodnie
2012	International summer school on fluorescent nano-particles in bio-medicine 15-20 July 2012 Residencia La Cristalera, Miraflores de la Sierra, Madrid – 1 tydzień
2012	Vietnamese Academy of Science –Hanoi, Vietnam (2012-1 week)
2013	Universite Claude Bernard- Lyon I, France– 2 tygodnie
2015	Shanghai Institute of Ceramics, CHinese Academy of Science, Shanghai, China (2015-2 weeks) – 2 tygodnie

5.8 Organizacja konferencji

5.8.1 Sekretarz naukowy konferencji:

1. 1st Conference and Spring School on Properties, Design and Applications of Upconverting Nanomaterials 23-27 Maja 2016, Wrocław, Polska

5.8.2 Członek lokalnego komitetu organizacyjnego następujących konferencji:

1. ESTE 2010 – 5th Excited States of Transitions Elements (ESTE 2010), Wrocław & Piechowice, 04 - 09 September 2010
2. ESTE 2016 - 6th International Conference on Excited States of Transitions Elements Hotel Polanica Resort & Spa, Polanica Zdrój, Poland 21 - 26 August 2016
3. ICL 2014 - International Conference on Luminescence, 2014 Wrocław, Poland
4. REMAT 2015- 4th International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications, 26-28 October, 2015 in Zamek Topacz, Ślęza/Wrocław, Poland
5. REMAT 2013 – 3rd International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications, 26-28 April, 2013 in Wrocław, Poland
6. LCS 2014 - 10th Laser Ceramics Symposium (LCS), 1-5 December, 2014, Wrocław, Poland

5.9. Współpraca naukowa

Współpraca krajowa

Prof. Dr hab. Eugeniusz Zych - Uniwersytet Wrocławski

Współpraca zagraniczna

Prof. Marco Bettinelli, Uniwersytet w Weronie, Włochy

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

Prof. Adolfo Speghini, Uniwersytet w Weronie, Włochy

Prof. Georges Boulon, Uniwersytet Claude Bernarda w Lyon, Francja

Prof. Luis Carlos, Uniwersytet w Aveiro, Portugalia

Prof. Jiang Li, Instytut Ceramiki Laserowych, Szanghaj, Chiny

Dr. Valentina Utochnikova, Uniwersytet Moskiewski, Rosja

5.10. Działalność recenzencka

Habilitant jest aktywnym recenzentem w następujących czasopismach naukowych:

Scientific Reports, RSC Advances, Journal of Physical Chemistry C, Journal of Material Chemistry C, Optical materials, Dalton Transactions, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Luminescence, Sensors and Actuators B, Materials letters, Dyes and Pigments, ACS Applied Materials and Interfaces, Indian Journal of physics, Physica B, Chemical Engineering Journal, International Journal of Modern Physics, Material Science in Semiconductor Processing

5.11. Działalność dydaktyczna

Jako, że INTiBS PAN nie jest jednostką ściśle dydaktyczną i jego działalność skupia się na wielu aspektach naukowych, to jednakże Habilitant był/jest opiekunem naukowym 5 stażystów:

1. Diana Kowalska (Uniwersytet Wrocławski)
2. Klaudia Waszniewska (Uniwersytet Wrocławski)
3. Karolina Trejgis (Politechnika Wrocławska)
4. Joanna Drabik (Politechnika Wrocławska)
5. Karina Grzeszkiewicz (Politechnika Wrocławska)

5.12. Szkolenia

1. Udział w szkoleniu pt. "Autoprezentacja / Wystąpienia publiczne / Przygotowanie do rozmów z inwestorami" – prowadzone w ramach Spinubatora - Wsparcie dla Innowatorów zorganizowane przez Dolnośląską Agencję Rozwoju Regionalnego S. A. 14/12/2013 Szczawno-Zdrój
2. Udział w szkoleniu pt. "Pozyskanie kapitału na przedsięwzięcia podwyższonego ryzyka / Private Equity – prowadzone w ramach Spinubatora - Wsparcie dla Innowatorów zorganizowane przez Dolnośląską Agencję Rozwoju Regionalnego S. A. 06/03/2013 Wrocław
3. Udział w szkoleniu w ramach projektu FNP SKILLS Procedury komercjalizacji; Ochrona i zarządzanie własnością intelektualną; Czynniki sukcesu w transferze technologii; Model biznesowy z wykorzystaniem TT; Transfer wiedzy i know-how; Analizy rynkowe-26-28 listopada 2014 Wrocław
4. Udział w szkoleniu organizowanym przez CTDiE Pragmatic pt. „Zakładanie i prowadzenie spółek typu spin off/spin out” 26.05.2014
5. Udział w szkoleniu organizowanym przez CTDiE Pragmatic pt. „Zarządzanie projektami badawczymi” 22.05.2014

Załącznik 2. Autoreferat w języku polskim

6. Udział w szkoleniu w ramach projektu FNP SKILLS Prezentowanie wyników badań naukowych za pomocą nowoczesnych środków komunikacji Web 2.0: mediów społecznościowych, blogów, podcastów 21-22.04.2015, Wrocław

