

Piotr Solarz

Autoreferat w języku polskim

„Interpretacja zjawisk wzbudzenia i relaksacji w kryształach lantanowców z szeroką przerwą wzbronioną”

*Procton, 31 maja 2013 r.
Piotr Solarz*

1. Imię i nazwisko

Piotr Solarz

2. Stopnie naukowe i dyplomy:

- **Licencjat – 1997.** Instytut Biochemii i Biologii Molekularnej na Wydziale Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Wrocławskiego. Tytuł pracy licencjackiej: „Metodyka badań nad komponentą oligosacharydową glikoprotein” – promotor: prof. dr hab. Mariusz Olczak
- **Magister – 1999.** Instytut Biochemii i Biologii Molekularnej na Wydziale Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Wrocławskiego. Tytuł pracy magisterskiej: „Wpływ metali i związków chelatujących na aktywność kwaśnej fosfatazy z nasion łubinu żółtego (*Lupinus luteus*) – promotor: prof. dr hab. Mariusz Olczak.
- **Doktor nauk chemicznych – 2004.** Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Tytuł pracy doktorskiej: „Bezpromienisty transfer energii wzbudzenia między jonami ziem rzadkich w monokryształach $K_5Li_2La_{(1-x)}RE_xF_{10}$ ($RE = Pr^{3+} - Gd^{3+}$)” – promotor: prof. dr hab. Witold Ryba-Romanowski.

3. Zatrudnienie:

1 września 1999 – 31 grudnia 2004 – chemik na etacie naukowo-technicznym w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN w Zakładzie Spektroskopii Materiałów Laserowych.

Od 1 stycznia 2005 do teraz. Adiunkt w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN w Zakładzie Spektroskopii Materiałów Laserowych.

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.)

„Interpretacja zjawisk wzbudzenia i relaksacji w kryształach lantanowców z szeroką przerwą wzbronioną”

4.1 Wykaz publikacji będących osiągnięciem naukowym.

H1 Tytuł: *Investigation of a random lasing in $K_5PrLi_2F_{10}$ powders*
Solarz, P.

Source: OPTICAL MATERIALS Volume: 34 Issue: 8 Pages: 1497-1499

DOI: 10.1016/j.optmat.2012.02.008 Published: JUN 2012

Cytowania: 0 (from Web of Science) IF=2.023

H2. Tytuł: *Pr^{3+} as a sensitizer of red Eu^{3+} luminescence in $K_5Li_2GdF_{10} : Pr^{3+}, Eu^{3+}$ upon VUV-UV excitation*

Solarz, P.

OPTICAL MATERIALS Volume: 31 Issue: 1 Pages: 114-116

DOI: 10.1016/j.optmat.2008.03.014 Published: SEP 2008

Cytowania: 8 (Web of Science) IF=2.023

- H3 Tytuł: *Energy transfer processes in $K_5Li_2GdF_{10} : Eu, Pr$*
Solarz, P.; Ryba-Romanowski, W.
RADIATION MEASUREMENTS Volume: 42 Issue: 4-5 Pages: 759-762
DOI: 10.1016/j.radmeas.2007.02.007 Published: APR-MAY 2007
Cytowania: 5 (Web of Science) IF=1.177
- H4 Tytuł: *Optical Transitions and Enhanced Angular Overlap Model for the Low Symmetry Europium(III) System*
Solarz, P.; Gajek, Z.
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C Volume: 114 Issue: 24 Pages: 10937-10946
DOI: 10.1021/jp9093468 Published: JUN 24 2010
Cytowania: 1 (Web of Science) IF=4.805
- H5 Tytuł: *Luminescence characteristics of undoped and Eu-doped $GdCa_4O(BO_3)_3$ single crystals and nanopowders*
Solarz, P.; Nikl, M.; Klos, A.; Lisiecki, R.; Ryba-Romanowski, W.; Rzepka, A.; Ganschow, S.; Pajaczkowska, A.
CRYSTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY Volume: 42 Issue: 12 Pages: 1308-1313
DOI: 10.1002/crat.200711023 Published: DEC 2007
Cytowania: 0 (Web of Science) IF= 0.946
- H6 Tytuł: *Luminescence of $K_5Li_2CeF_{10}$ and $K_5Li_2LaF_{10} : Ce^{3+}$*
Solarz, P.; Drozdowski, W.; Ryba-Romanowski, W.
JOURNAL OF LUMINESCENCE Volume: 122 Pages: 44-46
DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.01.083 Published: JAN-APR 2007
Cytowania: 1 (Web of Science) IF= 2.102
- H7 Tytuł: *Conversion of VUV to visible light and the structure of the 5d levels in $K_5Li_2LaF_{10} : Tb$*
Solarz, P.; Lisiecki, R.; Gusowski, M.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W.
OPTICAL MATERIALS Volume: 30 Issue: 1 Pages: 146-148
DOI: 10.1016/j.optmat.2006.11.041 Published: SEP 2007
Cytowania: 1 (Web of Science) IF=2.023
- H8 Tytuł: *Crystal structure and spectroscopic properties of new fluoride compound $Na_2K_2NdF_7$*
Solarz, P.; Pietraszko, A.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W.
CHEMICAL PHYSICS LETTERS Volume: 400 Issue: 4-6 Pages: 286-289
DOI: 10.1016/j.cplett.2004.10.122 Published: DEC 21 2004
Cytowania: 4 (Web of Science) IF=2.337
- H9 Tytuł: *New luminescent systems based on fluoride crystals doped with rare earth ions*
Ryba-Romanowski, W; **Solarz, P.**; Dominiak-Dzik, G; Gusowski, M
OPTICAL MATERIALS Volume: 28 Issue: 1-2 Pages: 77-84 DOI:
10.1016/j.optmat.2004.10.030 Published: JAN 2006
Cytowania: 7 (Web of Science) IF=2.023

Solarz

- H10 Tytuł: *Luminescence and excitation energy transfer in new fluoride crystals containing rare earth ions*
Ryba-Romanowski, W.; **Solarz**, P.; Gusowski, M.; Dominiak-Dzik, G.
Source: RADIATION MEASUREMENTS Volume: 42 Issue: 4-5 Pages: 798-802
DOI: 10.1016/j.radmeas.2007.02.018 Published: APR-MAY 2007
Cytowania: 3 (Web of Science) IF=1.177
- H11 Tytuł: *Luminescence and energy transfer processes of Sm^{3+} in $K_5Li_2LaF_{10} : Sm^{3+} - K_5Li_2SmF_{10}$ single crystals*
Solarz, P.; Ryba-Romanowski, W
PHYSICAL REVIEW B Volume: 72 Issue: 7 Article Number: 075105
DOI: 10.1103/PhysRevB.72.075105 Published: AUG 2005
Cytowania: 12 (Web of Science) IF=3.691
- H12 Tytuł: *Spectroscopic properties of Sm^{3+} impurity in $YAl_3(BO_3)_4$ single crystal*
Author(s): **Solarz**, P.; Dominiak-Dzik, G.; Lisiecki, R.; Ryba-Romanowski, W.; Beregi, E.; Foldvari, I.; Lengyel, K.
OPTICAL MATERIALS Volume: 32 Issue: 11 Pages: 1446-1450
DOI: 10.1016/j.optmat.2010.05.017 Published: SEP 2010
Cytowania: 4 (Web of Science) IF=2.023
- H13 Tytuł: *Spectroscopic properties of Sm^{3+} in $KZnLa(PO_4)_2$ in IR-VUV region*
Solarz, P.; Sobczyk, M.
OPTICAL MATERIALS Volume: 34 Issue: 11 Pages: 1826-1832
DOI: 10.1016/j.optmat.2012.05.011 Published: SEP 2012
Cytowania: 0 (Web of Science) IF=2.023

H = 12 (Web of Science)

Oświadczenia współautorów (w tym habilitanta) określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie powyższych publikacji zostały zamieszczone w **załączniku 4**. Z powodu śmierci dr hab. Grażyny Dominiak-Dzik opinię na temat jej wkładu przedstawił kierownik Zakładu Spektroskopii i Materiałów Laserowych (prof. dr hab. Witold Ryba-Romanowski), w którym dr hab. Grażyna Dominiak-Dzik pracowała razem ze mną.

4.2 Omówienie prac tworzących osiągnięcie naukowe

„Interpretacja zjawisk wzbudzenia i relaksacji w kryształach lantanowców z szeroką przerwą wzbronioną”.

4.2.1. Wstęp.

Polska do roku 2020, zgodnie z dyrektywą Unii Europejskiej, ma ograniczyć zużycie energii o 20%, a wszystkie kraje UE mają w najbliższych latach zaprzestać stosowania żarówek wolframowych. Fotonika ma ogromne znaczenie w bilansie energetycznym kraju. Standardowa żarówka przekształca na ciepło aż 90% zużywanej energii, podczas gdy fluorescencyjne źródła światła wykazują siedmiokrotnie lepszy bilans energetyczny. W czasach, gdy prowadziłem badania przedłożone do habilitacji, źródła LED (najsprawniejsze energetycznie) praktycznie nie istniały. Nowe źródła światła muszą wykorzystywać najnowsze osiągnięcia chemii, fizyki i inżynierii materiałowej, a ich „sercem” są wydajne luminofory.

Luminofory to grupa materiałów nieorganicznych lub organicznych wykazująca zdolność do konwersji promieniowania elektromagnetycznego w szerokim zakresie na światło widzialne. Luminofory oparte na jonach lantanowców w materiałach nieorganicznych stosuje się w scyntylatorach, wyświetlaczach fluorescencyjnych, telewizji, obrazowaniu rentgenowskim, laserach, wzmacniaczach optycznych używanych w telekomunikacji światłowodowej, a ostatnio w diodach świecących LED.

Nie istnieje jeden luminofor posiadający zastosowanie we wszystkich wspomnianych aspektach. Każde z zastosowań wiąże się z innym źródłem wzbudzenia, do którego dany luminofor winien być dostosowany. W swojej pracy skoncentrowałem się na wzbudzeniach w zakresie ultrafioletu i ultrafioletu próżniowego. Wybór takich źródeł warunkuje ograniczenie stosowanych matryc do praktycznie trzech grup związków: boranów, fosforanów oraz fluorków.

Układy z szeroką przerwą wzbronioną są szczególnie atrakcyjne do badań spektroskopowych. Charakteryzują się one dominującym wpływem wiązania jonowego. Ich transparentność w szerokim przedziale pozwala nie tylko analizować naturę przejść wewnątrz-konfiguracyjnych f-f, ale również przejścia typu f-d. Szeroka przerwa optyczna pozwala na interpretację procesów transferu energii pomiędzy jonami aktywatora, jak również na analizę pola krystalicznego w szerokim zakresie.

Motywacją do badań było poszukiwanie luminoforu do nowych źródeł światła, gdzie zamiast powszechnie stosowanej do tej pory rtęci używana będzie mieszanina gazów szlachetnych (ksenon, neon). Wiąże się to z innym zakresem wzbudzeń. Nowe luminofory muszą wydajnie konwertować emisję gazów szlachetnych, znajdującą się w przedziale 147 – 200 nm, maksimum przy 172 nm) na światło widzialne. Typowa linia wzbudzenia rtęci przy 254 nm nie będzie miała szerszego zastosowania.

Energie stanów o konfiguracji elektronowej $4f^N$ w małym stopniu zależą od rodzaju sieci, chociaż symetria lokalna domieszki w układzie ma istotne znaczenie dla obserwowanych składowych pola krystalicznego. Im jest ona niższa tym więcej składowych krystalicznego jest obserwowane w widmie. Energie stanów wzbudzonej konfiguracji elektronowej $4f^{N-1}5d^1$ są silnie zależne od pola krystalicznego oraz jonowości wiązań chemicznych.

4.2.2 Cel Naukowy

Celem naukowym prac [H1-H13] składającym się na rozprawę habilitacyjną było zbadanie wpływu modyfikacji składu chemicznego (aktywowania) w **kryształach**

lantanowców z szeroką przerwą wzbronioną na właściwości spektroskopowe, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości wzbudzenia emisji przez promieniowanie wysokoenergetyczne.

Analizowane w rozprawie habilitacyjnej materiały to:

$K_5Li_2GdF_{10}$, aktywowany jonami Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb;

$Na_2K_2NdF_7$ – aktywowany Nd,

$GdCa_4O(BO_3)_3$ – aktywowany Gd oraz Eu,

$KZnLa(PO_4)_2$ – aktywowany jonami Sm,

$YAl_3(BO_3)_4$ – aktywowany Sm,

Dobór kryształów podyktowany był przede wszystkim ich unikatowymi właściwościami fizykochemicznymi, do których należy mała reaktywność chemiczna, w tym higroskopijność wybranych fluorków oraz szerokie okno optyczne sięgające ultrafioletu próżniowego.

Szczególną uwagę habilitant poświęcił fluorkom [H1-H4, H6-H11]. Materiały fluorkowe zawierające jony lantanowców wykazują unikalne właściwości spektroskopowe. Posiadają one szerokie okno optyczne, które nie jest spotykane w innych materiałach, sięgające ultrafioletu próżniowego – VUV. Dla przykładu krawędź absorpcji $K_5Li_2LnF_{10}$ znajduje się przy około 127 nm [H6].

Umożliwia to badanie procesów dzielenia fotonów w układach gadolinowo-europowych [H2, H3, H10]. Proces dzielenia fotonów polega na emisji dwóch fotonów widzialnych w następstwie absorpcji jednego fotonu w zakresie ultrafioletu próżniowego [1]. Wydaje się, że proces ten pozwoli na odejście od lamp rtęciowych, zastępując toksyczną rtęć nieszkodliwym dla środowiska mieszaniną gazów szlachetnych (neon, ksenon).

W czasie badań okazało się, że konieczne jest wynalezienie domieszki dodatkowej, która uczuliłaby materiał na promieniowanie emitowane przez ksenon w zakresie ultrafioletu próżniowego. Spowodowane jest to faktem, iż pomimo tak obiecującej teoretycznej wydajność sięgająca 200%, obserwowana wydajność wynosi około 32% [2]. Dzieje się tak, gdyż jony Gd^{3+} wykazują znikomą zdolność do absorpcji promieniowania generowanego przez plazmę ksenonową, poprzez swoje pasma f-f. Według literaturowych doniesień, do uczulanie materiału na promieniowanie w zakresie 140-200 nm wykorzystywano jony ołowiu 2+ [3]. Inną drogę podjąłem w czasie prac nad tym zagadnieniem. Matryce oparte na lantanowcach w łatwy sposób można domieszkować innymi lantanowcami w celu wykorzystania ich zdolności absorpcji promieniowania w zakresie 140 -200 nm, a następnie przekazywania zaobserwowanej energii do pożądanej domieszki aktywnej, emitującej światło widzialne. Idealne do tego celu wydają się być jony Pr i Tb [H2, H3, H7, H10]. Odnośnie ostatniego układu złożono zgłoszenie patentowe. W układzie $K_5Li_2GdF_{10}$ domieszkowanym jednocześnie jonami Eu^{3+} oraz Pr^{3+} zaobserwowano wydajny transfer energii ze wzbudzonych stanów d jonów prazeodymu (III) do poziomów emisyjnych jonów Eu^{3+} w matrycy tej matrycy. Dokładna analiza poziomów energetycznych jonów Eu^{3+} przedstawiona została w pracy będącej przedmiotem habilitacji [H4]. Strukturę poziomów dla innych jonów przedstawiono w pracach [H8, H9, H11, H12, H13].

Jeszcze lepsze wyniki uzyskano dla trypletu jonów Gd-Eu-Tb (zgłoszenie patentowe), którego właściwości luminescencyjne polepszo przy pomocy jonów dysprozu.

Inną metodą uczulenia jonu aktywnego jest umieszczenie go w matrycy posiadającej w wyżej wspomnianym zakresie pasmo przeniesienia ładunku, bądź pomiędzy ligandem a jonom aktywnym, lub też pomiędzy stanami wzbudzonymi ligandu, a następnie transferowi energii do domieszki aktywnej [H5, H12, H13].

Literatura

[1] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, Science 29 (1999) 663

[2] C. Ronda; J. Luminescence, 100 (2002) 301

[3] V. Babin, K.D. Oskam, P. Vergeer, A. Maijerink; Radiation Measurements, 38 (2004) 767

4.2.3 Osiągnięte wyniki

Określenie zjawiska „random laser” w $K_5Li_2PrF_{10}$ w postaci proszkowej. [H1]

Pierwsze doniesienia na temat laserów o emisji przypadkowej „random laser” pochodzą z lat 60tych ubiegłego stulecia, kiedy to Letokhov zaproponował w rozważaniach teoretycznych możliwość istnienia takiego zjawiska [1]. Zauważył on, iż dla niektórych materiałów połączenie rozpraszania ze zdolnością do wzmocnienia promieniowania może prowadzić do powstania akcji laserowej. Wzmocnienie proporcjonalne jest do zaangażowanej objętości, natomiast straty proporcjonalne są do całkowitej powierzchni ziaren, która może działać również w charakterze luster zwrotnych dla generowanego światła. Obecna wiedza została zebrana w pracy przeglądowej Noginova [2]. Materiały, w których potwierdzono to głównie sole i tlenki neodymu jak: $LiNd(PO_3)_4$ [3], NdP_5O_{14} [3], $NdAl_3(BO_3)_4$ [4-7], $Nd:Na_5La(MoO_4)_4$ [8-9], $Nd:La_3TaO_7$ [10]. Noginov pokazał za Markuszevem i wsp. [11], że dla $Nd:La_2O_3$ i $BaGd_2(MO_4)_4$ zjawisko występuje tylko w materiałach sproszkowanych i nie jest obserwowane w monokryształach. Powiązane jest to z dużym współczynnikiem załamania światła w analizowanych materiałach. Należy jednakże podkreślić, iż w przypadku $K_5Li_2PrF_{10}$ współczynnik załamania światła wynosi tylko 1.4.

W celu wykonania materiału laserującego habilitant otrzymał monokrystały $K_5Li_2PrF_{10}$ o wymiarach 0.5×2.5 cm metodą Bridgmana. Kryształy te zostały sproszkowane i przesiane na sitach o przekrojach 20 do 200 μm z krokiem, co 25 μm . Frakcje sprawdzono przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego.

Stwierdzono, że zarejestrowane w temperaturze 77 K widma wzbudzenia luminescencji dla próbek o rozmiarach 25, 125, 150 oraz 200 μm posiadają różne intensywności wzbudzenia w zakresie poziomów 3P_2 , $^3P_1 + ^1I_6$, 3P_0 . Ziarna o większych rozmiarach wykazywały silniejszą zdolność do luminescencji przy 604 nm w przejściu $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, będąc wzbudzonymi w multiplet $^3P_1 + ^1I_6$, natomiast ziarna o mniejszych rozmiarach wykazywały silniejszą intensywność luminescencji przy wzbudzeniu w poziom 3P_2 . Natura tego zjawiska nie jest do końca jasna. Prawdopodobnie związana jest ze zmniejszającym się udziałem sprzężenia elektron-fonon wraz z mniejszymi rozmiarami ziaren.

W pracy [H1] określono wpływ wielkości ziaren, temperatury oraz energii promieniowania pompującego na zjawisko. Najlepiej świecąca laserująca frakcja 25 μm posiadała próg generacji przy gęstości energii pompowania optycznego 52 mJ/cm^2 w 25 K. Próg ten rósł monotonicznie osiągając wartość 81 mJ/cm^2 w 100 K. W wyższych temperaturach nie udało się zaobserwować zjawiska „random laser”, co spowodowane było z silnym wygaszaniem temperaturowym multipletu laserującego 3P_0 . Czas życia tego multipletu wynosi około 32 μs w temperaturze 10 K, nie ulega znacznemu skróceniu do 60 K. W wyższych temperaturach skraca się raptownie do poniżej jednej μs w temperaturze pokojowej.

Pr^{3+} jako uczulacz czerwonej luminescencji Eu^{3+} w $K_5Li_2GdF_{10}:Pr^{3+}$, Eu^{3+} wzbudzonej w VUV. [H2]

Wydajność procesu cięcia kwantowego odkrytego przez zespół Meijerinka ograniczona jest małą zdolnością absorpcji multipletów Gd^{3+} , 6G_7 i położonych powyżej tego poziomu [12-13], które są zabronione regułami wyboru dla przejść wewnątrz-konfiguracyjnych. Z tego powodu wymagany jest dodatek tzw. „uczulacza” do układu tak, aby poprawić zdolności wzbudzenia promieniowaniem VUV. Jako uczulacz proponowano metale ciężkie jak Pb^{2+} [14] lub jony Tm^{3+} [15], które okazały się nieefektywne w układzie $LiGdF_4:Tm, Eu$.

Układy zawierające Pr^{3+} wraz Eu^{3+} badano już w przeszłości nie zauważając korzystnego wpływu jonów Pr^{3+} na luminescencję Eu^{3+} . Wydaje się, że jon Gd^{3+} pełni ważną funkcję w transferze energii wzbudzenia ze stanów $5d$ jonów Pr^{3+} do poziomów $4f^7$ Eu^{3+} . Analizując dwa bardzo podobne układy $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ [16] oraz $\text{GdF}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ [17] stwierdzono w systemie gadolinowym przekazywanie energii ze wzbudzonych poziomów $5d$ Pr^{3+} do Eu^{3+} w GdF_3 . W przypadku YF_3 nie obserwowano tego zjawiska, stwierdzono jedynie zabójczy wpływ jonów Pr^{3+} na emisję z jonów Eu^{3+} . Układ Gd-Pr-Eu jest skomplikowanym systemem, w którym zachodzą wzajemne procesy transferu energii pomiędzy jonami.

Widma wzbudzenia zarejestrowane na emisji z poziomów 5D_0 i 5D_1 europu w $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}:\text{Eu,Pr}$ oraz na emisji z poziomu $^6P_{7/2}$ gadolinu w $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}:\text{Eu,Pr}$ i $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}$ habilitant przedstawił na **Rysunkach 1 i 2** w pracy [H2]. Potwierdzają one, iż wzbudzenie w jony Pr^{3+} w przejście f-d transferuje energię do poziomów 5D_0 i 5D_1 jonów Eu^{3+} , jak również do poziomu luminescencyjnego $^6P_{7/2}$ Gd^{3+} . Wzbudzenie jonów Pr^{3+} uprzywilejowuje emisję z poziomu 5D_0 z pominięciem poziomu 5D_1 jako poziomu pośredniego. Kluczową rolę odgrywa transfer pomiędzy jonami Pr^{3+} a jonami Gd^{3+} . Jak już wspomniano, w układach niezawierających Gd^{3+} nie obserwowano przekazywania energii pomiędzy Pr a Eu .

Po wzbudzeniu przy 216 nm (w przejście f-d) Pr^{3+} w widmie emisyjnym dominują linie Eu^{3+} z poziomu metastabilnego 5D_0 . Zmniejszając energię wzbudzenia dochodzi do większego udziału emisji z poziomu 5D_1 w widmie. Wzbudzenie bezpośrednie w jony Eu^{3+} przy 393 nm zakończone jest typową, kaskadową emisją europu z poziomów 5D_1 i 5D_0 . Warty podkreślenia jest fakt, iż emisja z poziomu 3P_0 prazeodymu obserwowana jest wyłącznie przy wzbudzeniu w poziomy $^3P_J+^1I_6$. W takiej sytuacji energia nie jest transferowana do poziomów luminescencyjnych Eu^{3+} . Szczegóły zaprezentowano w pracy [H2] na **Rysunku 3**. Zaproponowano wyjaśnienie znacznie silniejszej luminescencji przy wzbudzeniu w jony Gd^{3+} z poziomu 5D_0 jonów Eu .

Wpływ jonów Pr^{3+} na czasy życia poziomów 5D_1 Eu^{3+} zbadano w pracy [H3]. Jony Eu wpływają na czas życia poziomu 3P_0 Pr^{3+} skracając go z 10 μs w czystym $\text{K}_5\text{Li}_2\text{LaF}_{10}:10\%\text{Pr}^{3+}$ do 5.5 μs w $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}:10\%\text{Pr}^{3+}, 10\%\text{Eu}^{3+}$. Wygaszanie luminescencji przez jony Eu^{3+} czyni zanik z poziomu 3P_0 nieeksponencjalnym. Podobnie jak w pracy [H3] wyznaczono parametry oddziaływań pomiędzy jonami oraz określono naturę procesu. Najlepsze dopasowanie (χ^2) otrzymano dla oddziaływań kwadrupolowo-kwadrupolowych. Zaproponowano mechanizm relaksacji krzyżowej $\text{Pr}^{3+}/^3P_0 \rightarrow ^1D_2 \approx \text{Eu}/^7F_{1,2} \rightarrow ^7F_4$. Promień krytyczny dla relaksacji krzyżowej jest rzędu 13.9 – 15.3 Å.

Procesy transferu energii w $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}:\text{Eu,Pr}$ [H3]

W pracy [H3] dokonano analizy oddziaływań jon-jon, w układzie $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}$ domieszkowanego 10% Eu oraz 10% Pr , przy użyciu dwóch modeli teoretycznych Inokuti-Hirayamy (IH) [18], i uogólnionego przez Martina modelu Yokota-Tanimoto (M) [19] zakładającego udział migracji energii oraz oddziaływania dipolowo-dipolowe (D-D), dipolowo-kwadrupolowe (D-Q) i kwadrupolowo-kwadrupolowe (Q-Q). Zbadano również zależność emisji w funkcji długości fali wzbudzenia, **Rysunek 1** [H3].

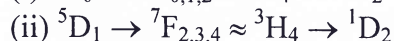
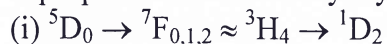
Wartości parametrów dopasowania krzywych teoretycznych do mierzonych krzywych zaniku w funkcji rodzajów oddziaływań habilitant przedstawił w **Tabeli 1** [H3]. Graficzne przedstawienie czasowo rozdzielczej luminescencji z poziomu 5D_0 Eu^{3+} oraz najlepsze teoretyczne odpasowanie przedstawiono na **Rysunku 2** [H3].

Najlepsze dopasowania krzywych teoretycznych, uwzględniających (M) lub nie (I-H) migrację energii, wyznaczone w oparciu o oznaczenia rozkładu chi kwadrat (χ^2), są prawie takie same. Najgorsze dopasowanie dla poziomu 5D_0 przypisano do oddziaływań (D-D). Niepowodzeniem zakończyła się próba ilościowego wyznaczenia parametrów oddziaływań

(D-Q) w przypadku uwzględnia migracji energii, gdyż podejścia nie zmieniały dopasowania wartości parametru dyfuzji (D). Z tego powodu dane te zostały pominięte **Tabeli 1 [H3]**.

W przypadku analizy poziomu 5D_1 najlepsze dopasowania krzywych teoretycznych z danymi doświadczalnymi otrzymano dla oddziaływań D-D. Należy jednak nadmienić, że oddziaływania typu D-Q należy również brać pod uwagę.

W oparciu o analizę poziomów pola krystalicznego $K_5Li_2PrF_{10}$ [20] i $K_5Li_2EuF_{10}$ [H4] zaproponowano schematy wygaszania poziomów 5D_0 i 5D_1 europu przez jony Pr^{3+} .



Wymienione przejścia możliwe są przy współdziałaniu absorpcji lub emisji jednego fononu. Maksymalna energia fononu w tej matrycy została określona na 680 cm^{-1} .

W wszystkich analizowanych przypadkach wyznaczone promienie krytyczne (R_0) zawierały się w przedziale $10.007 - 11.528\text{ \AA}$, co oznacza, iż redukując stężenie poniżej wartości 3.9%, otrzymamy układ, w którym procesy promieniste, będą przeważać nad niepromienistymi. Należy nadmienić, że dla stężenia 10% jony prazeodymu działają jako wygaszacz luminescencji z poziomów 5D_0 i 5D_1 europu. Przez to mogą obniżać potencjalne zyski wynikające z właściwości jonów Pr^{3+} w ultrafiolecie próżniowym. Obniżając stężenie prazeodymu, można oczekiwać dodatkowej emisji z poziomu 1D_2 Pr^{3+} w zakresie czerwonym widma.

Przejścia optyczne i rozszerzona analiza pola krystalicznego dla jonów Eu^{3+} w pozycji o niskiej symetrii [H4]

Jony Eu^{3+} są doskonałym wskaźnikiem wpływu otoczenia ligandów na luminescencje domieszki. Materiały o szerokiej przerwie optycznej pozwalają na analizę zachowania jonu aktywnego w szerokim zakresie sięgającym do ultrafioletu próżniowego. W pracy [H4] wyznaczono energie pola krystalicznego w przedziale $0 - 60000\text{ cm}^{-1}$.

Ponieważ w analizowanym materiale luminescencja zachodzi nie tylko z poziomu 5D_0 , ale również z wyższych poziomów posłużono się techniką rejestracji widm rozdzielczych temperaturowo. Było to konieczne, gdyż obszary spektralne przejść z poziomu $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ pokrywają się spektralnie z obszarami przejść $^5D_1 \rightarrow ^7F_{J+2}$ oraz $^5D_2 \rightarrow ^7F_{J+4}$. Powiązując te informacje ze szczegółową analizą czasów życia poziomów w funkcji temperatury możliwe było dokładne przypisanie obserwowanych w widmie linii do poszczególnych przejść.

Luminescencja ze stan kwantowego 5D_0 jest praktycznie niewrażliwa na zmiany temperatury w zakresie $5 - 300\text{ K}$. Charakteryzuje się on długim czasem życia rzędu $12000\text{ }\mu\text{s}$. Multiplet 5D_1 w temperaturze 5 K odznacza się długim czasem życia $3500\text{ }\mu\text{s}$ skracającym się znacznie w temperaturze 30 K do $2500\text{ }\mu\text{s}$. Następnie zachodzi łagodne skracanie czasu życia tego multipletu do $500\text{ }\mu\text{s}$ w temperaturze pokojowej. Raptowne wygaszanie w przedziale $5 - 30\text{ K}$ pozwala na określenie, która linia przejścia f-f bierze swój początek z multipletu metastabilnego 5D_1 . Obrazowo przedstawiono to na **Rysunku 2 [H4]**. Luminescencja z poziomu 5D_2 Eu^{3+} w $K_5Li_2EuF_{10}$ jest praktycznie szczątkowa. Charakteryzuje się ona krótkim czasem zaniku $24.4\text{ }\mu\text{s}$ w 5 K , który ulega wydłużeniu do $27.7\text{ }\mu\text{s}$ w temperaturze 70 K , aby w wyższych temperaturach ulegać eksponentalnemu skróceniu do wartości $8.3\text{ }\mu\text{s}$ w 300 K , **Rysunki 5-6 [H4]**.

W oparciu o analizę procesów wygaszania temperaturowego luminescencji z poziomów 5D_1 i 5D_2 habilitant określił prawdopodobną naturę tych procesów [21]. Dla poziomu 5D_1 energia dezaktywacji wynosi 296 cm^{-1} , podczas gdy dla multipletu 5D_2 energia ta wynosi 248 cm^{-1} . Porównując te wartości z wyznaczonymi poziomami pola krystalicznego stwierdzono, iż w procesie relaksacji krzyżowej kluczowe jest obsadzenie poziomu 7F_1 Eu^{3+} znajdującego się przy 300 cm^{-1} , **Rysunki 7-8 [H4]**.

Analizując widma wzbudzenia europu w próbkach GdCOB oraz gadolinowo-itrowych $Gd_{1-x}Y_xCa_4O(BO_3)_3$ (GdYOB) przy użyciu promieniowania synchrotronowego habilitant stwierdził występowanie dodatkowego pasma w zakresie $50000-80000\text{ cm}^{-1}$ (korzystne do zastosowań w świetłówkach beztrzęciowych), występującego wyłącznie w próbkach zawierających itr. Dodatkowe pasmo prawdopodobnie związane jest z defektami sieci krystalicznej, gdyż jego intensywność mniejsza jest dla $Gd_{0.4}Y_{0.6}Ca_4O(BO_3)_3$ w porównaniu z $Gd_{0.87}Y_{0.13}Ca_4O(BO_3)_3$. Znacznie mniejszy jon Y^{3+} od jonu Gd^{3+} zaburza lokalnie strukturę krystaliczną sieci. Gdy jego ilość ulega zwiększeniu, sieć zaczyna przechodzić w strukturę $YCa_4O(BO_3)_3$. Nie stwierdzono zmiany barwy analizowanych próbek po długotrwałym naświetlaniu ich promieniowaniem VUV. Brunatnienie próbek, otrzymanych metodą Czochralskiego, obserwowano wcześniej w przypadku naświetlenia GdYOB trzecią harmoniczną lasera Nd:YAG [27].

Dodatek jonów europu do w zamian za jony gadolinu w GdCOB drastycznie skraca czas życia gadolinu z 2.79 ms do $791\text{ }\mu\text{s}$ (1%Eu) i $221\text{ }\mu\text{s}$ (4%Eu). Na podstawie badań można stwierdzić, iż GdCOB w przeciwieństwie do GdYOB nie może być stosowany w beztrzęciowych źródłach światła.

Luminescencja $K_5Li_2CeF_{10}$ oraz $K_5Li_2LaF_{10}:Ce^{3+}$ [H6]

Materiały z szeroką przerwą wzbronioną pozwalają na szczegółową analizę struktury przejść f-d jonów aktywatora w ultrafiolecie i ultrafiolecie próżniowym, jak również opis struktury i ilości pułapek energetycznych.

Widmo jonów Ce^{3+} w $K_5Li_2LaF_{10}$ w zakresie $25000 - 100000\text{ cm}^{-1}$ można podzielić na dwa fragmenty. W obszarze niżej energetycznym znajdują się przejścia f-d, podzielone w polu krystalicznym na 5 pasm. Powyżej 60000 cm^{-1} znajduje się obszar ekscytonów rozciągający się od około 65000 do 81080 cm^{-1} . Punkt ten przypisano do szerokości przerwy wzbronionej w $K_5Li_2LaF_{10}$ domieszkowanego cerem. Przejścia typu f-d związane są ze zmianą parzystości i jako takie są przejściami dozwolonymi. Oznacza to, iż z natury charakteryzują się krótkimi czasami życia. Czas życia stanów d jonów Ce^{3+} w $K_5Li_2LaF_{10}$ jest niezależny od temperatury (w zakresie $5 - 300\text{ K}$) oraz stężenia jonów ceru. Dla 1 i 100% Ce wynosi on około 32 ns . Czas życia ekscytonów jest o rząd, lub więcej, dłuższy i nie był możliwy do oszacowania na stanowisku synchrotronowym Superlumi z powodu ograniczeń aparaturowych.

Najniższe leżące maksimum przejść f-d usytuowane jest przy 33670 cm^{-1} (297 nm) z wyraźnie wyeksponowaną linią zero-zero przy 33145 cm^{-1} (301 nm), którą przedstawiono na **Rysunku 1** [H6]. Wyznaczenie dokładnej pozycji tej linii pozwala przewidywać pozycję najniższego stanu d dla innych lantanowców w tej matrycy. Wartości te wynoszą odpowiednio 45385 cm^{-1} (220 nm) dla Pr^{3+} , 55845 cm^{-1} (179 nm) dla neodymu, 59645 cm^{-1} (168 nm) dla samaru, 69045 cm^{-1} (145 nm) dla europu i 78945 cm^{-1} (127 nm) dla gadolinu [28]. Warto nadmienić i z kalkulacji tych wynika, iż nie możliwa jest obserwacja przejść f-d Gd^{3+} w tej matrycy ze względu na fakt ich umiejscowienia powyżej fundamentalnej krawędzi absorpcji.

Pozycje pozostałych maksimum przejść f-d znajdują się przy 43700 cm^{-1} (229 nm), 45900 cm^{-1} (218 nm), 47250 cm^{-1} (212 nm) i 54500 cm^{-1} (183 nm). Rozszczepienie stanów d jonów ceru tym kryształ sięga 21355 cm^{-1} . Wyznaczenie tej wartości pozwala na teoretyczne określenie przesunięcia stokesowskiego emisji oraz obliczeń polaryzowalności ligandów [29-31]. Niskotemperaturowa emisja jonów Ce^{3+} w tej matrycy składa się z szerokich pasm, które odpowiadają przejściom z najniższego stanu d do multipletów $^2F_{7/2}$ i $^2F_{5/2}$. Przejściom tym odpowiadają energie 29610 i 31550 cm^{-1} . Daje to przesunięcie stokesowskie emisji rzędu 1600 cm^{-1} .

Dla kryształu stechiometrycznego i zawierającego tylko 3% domieszki cerowej w miejsce lantanu habilitant przeprowadził pomiary termoluminescencji. Kalkulacje oparto na przybliżeniu Randalla – Wilkinsa [32]. Wyznaczono liczebność pułapek i energię uwalniania zamrożonej energii w materiale. Dane szczegółowe zostały przedstawione zebrane w Tabeli 1 [H6]. Bazując na tych pomiarach można stwierdzić, iż proces pułapkowania energii jest prawie zaniedbywane w przypadku kryształu stechiometrycznego. W kryształach zawierających 3% Ce w pułapkach zostało zamrożone około 44% energii wzbudzenia. Jest to zrozumiałe, gdyż dodatek ceru, o mniejszym promieniu jonowym niż lantan, generuje w materiale defekty strukturalne, które są obserwowalne w niskich temperaturach.

Konwersja promieniowania VUV do widzialnego oraz struktura poziomów $5d$ w $K_5Li_2LaF_{10}:Tb$. [H7]

Jon Tb^{3+} jest szczególnie interesującym do badań spektroskopowych w zakresie VUV. W matrycy z szeroką przerwą wzbronioną, w widmie wzbudzenia, uwidaczniają się pasma przejść f-d. Pozycja tych pasm może mieć zastosowanie w źródłach światła nowej generacji, pozbawionych toksycznych par rtęci. Pozycja pasm pokrywa się z pozycją linii emisyjnych wzbudzonych jonów ksenonu. W zakresie $35000 - 85000 \text{ cm}^{-1}$ widmo wzbudzenia emisji z poziomu 5D_4 składa się z szeregu intensywnych pasm, które na Rysunku 1 [H7] oznaczone zostały jako HS, A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K oraz L. Znajdują się one przy $39163, 46583, 48080, 49805, 51763, 55167, 57125, 58487, 59404, 60629, 67111, 74737$ i 79658 cm^{-1} , co odpowiada $255, 215, 208, 201, 193, 181, 175, 171, 168, 165, 149, 134, 126 \text{ nm}$.

Przypisanie pasm HS i A było stosunkowo łatwe. Pierwsze z nich skojarzono z zabronionym przejściem wysoko-spinowym, natomiast drugie z najniższą składową pola krystalicznego dozwolonych, nisko-spinowych (LS) przejść $4f^{N-1} \rightarrow d$. Odległość pomiędzy pasmem HS, a A wynosi 7660 cm^{-1} i jest w zgodzie z rozważaną wielkością teoretyczną $7700 \pm 750 \text{ cm}^{-1}$ wyznaczoną na podstawie analizy widm większej liczby matryc zawierających jony Tb^{3+} [28].

Określenie natury pozostałych pasm jest bardziej problematyczne. Dlatego habilitant posłużył się nowatorską metodą analizy widm terbu przy pomocy dobrze opisanych widm ceru w tej samej matrycy [H1]. Po przesunięciu pasm Ce^{3+} o 13200 cm^{-1} nisko-spinowe przejścia f-d ceru pokrywają się prawie idealnie z obserwowanymi pasmami f-d Tb^{3+} [33]. W konsekwencji pasma F, H, I, J mogą być skojarzone z przejściami LS $4f^{N-1} \rightarrow d$, podczas gdy B, C, D i G można powiązać przejściami wysoko-spinowymi. Dwa pozostałe pasma K i L opisano jako przejścia ekscytonowe i fundamentalna krawędź absorpcji. Pochodzenie pasma E nie jest jasne, habilitant powiązał je z defektami związanymi z domieszkowaniem La mniejszymi od niego jonami Tb^{3+} .

Czas życia poziomu 5D_4 jest niezależny od stężenia oraz temperatury i wynosi 7.5 ms . Silnie zależnym od stężenia jest czas życia poziomu luminescencyjnego 5D_3 , który dodatkowo jest zależny od temperatury. W temperaturze pokojowej czasy życia multipletu 5D_3 wynoszą: $2710, 2130, 14.1, 9.5 \mu\text{s}$ dla $2, 10, 80, 100\% Tb^{3+}$. Silne wygaszania koncentracyjne zostało potwierdzone za pomocą pomiarów emisyjnych. Rysunek 2 [H7] przedstawia zbiorczą luminescencję kryształów $K_5Li_2LaF_{10}:2\%Tb$ i $K_5Li_2TbF_{10}$. W przypadku kryształu stężonego widmo zarejestrowane w przedziale $16000 - 28000$ pozbawione jest pasm pochodzących od luminescencji z poziomu 5D_3 . Dla kryształu zawierającego tylko $2\% Tb^{3+}$ luminescencja z poziomu 5D_3 dorównuje intensywnością luminescencji z multipletu 5D_4 . Wygaszanie poziomu 5D_3 habilitant przypisał procesowi relaksacji krzyżowej: $^5D_3 + ^7F_6 = ^5D_4 + ^7F_0$.

Struktura krystaliczna i właściwości spektroskopowe nowego fluorku $Na_2K_2NdF_7$ [H8], [H9]

W trakcie badań nad materiałami z szeroką przerwą optyczną habilitant otrzymał nowy, nieznan w literaturze kompozyt fluorkowy $\text{Na}_2\text{K}_2\text{LaF}_7$, który przebadany został dla jonu aktywnego, jakim jest Nd^{3+} , znajdującego się w węźle o symetrii C_{4v} . Związek ten otrzymano po raz pierwszy w postaci monokryształu prowadząc proces wzrostu w temperaturze 1063 K z przesuwem 1 mm/h z gradientem temperatury 80 K/cm.

Dla otrzymanego monokryształu wyznaczono jego strukturę krystaliczną. Różni się on znacznie od $\text{K}_5\text{Li}_2\text{NdF}_{10}$. W przypadku $\text{Na}_2\text{K}_2\text{NdF}_7$ minimalna odległość pomiędzy jonami Nd^{3+} wynosi tylko 3.632 Å, podczas gdy wspomnianego dziesięciofluorku wielkość ta wynosi 6.8 Å. Z tego powodu można oczekiwać, że procesy wygaszania koncentracyjnego w nowym materiale, będą zachodziły ze znacznie większą efektywnością.

W oparciu o widma absorpcyjne przeprowadzono analizę Judd-Ofelta określając parametry intensywności jako $\Omega_2 = 3.18 \times 10^{-21}$, $\Omega_4 = 3.44 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 6.22 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Co przekłada się na radiacyjny czas życia multipletu $^4\text{F}_{3/2}$ równy 460 μs . W przypadku mierzonych czasów życia dla $\text{Na}_2\text{K}_2\text{NdF}_7$ oraz $\text{Na}_2\text{K}_2\text{LaF}_7$ domieszkowanego 1% Nd wartości te wynoszą 2.8 μs oraz 439 μs .

Czas radiacyjny Nd^{3+} w $\text{Na}_2\text{K}_2\text{NdF}_7$ zbliżony jest do czasów Nd^{3+} w $\text{K}_5\text{Li}_2\text{NdF}_{10}$. Jednakże w drugim kryształcie obliczony nieradiacyjny czas życia jest mocno zaniżony z wartościami mierzonymi, które wynoszą odpowiednio 375 i 625 dla μs dla 3 i 100% Nd w $\text{K}_5\text{Li}_2\text{LaF}_{10}$. Zestawianie sił oscylatora dla obu układów prezentują **Tabela 1 [H9]** i **Tabela 3 [H8]**. Parametry intensywności w przypadku $\text{K}_5\text{Li}_2\text{NdF}_{10}$ wynoszą $\Omega_2 = 3.18 \times 10^{-21}$, $\Omega_4 = 3.44 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 6.22 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Należy wspomnieć, że w procesie analizy Judd-Ofelta dla $\text{K}_5\text{Li}_2\text{NdF}_{10}$ należało pominąć przejście nadczułe, które wykazuje znikomo małą intensywność. Mierzona siła oscylatora dla tego przejścia wynosi 613×10^{-8} podczas gdy obliczona posiada wartość 2082×10^{-8} . Jest to cecha typowa dla omawianych dziesięciofluorków.

Oba układy odznaczają się intensywnym pasem absorpcji w okolicach 808 nm, które może być wykorzystane do wydajnego pompowania optycznego przy pomocy komercyjnych diod laserowych. Rozgałęzienia luminescencji są korzystne do otrzymania akcji laserowej $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. W obu przypadkach w przejściu przy 1.4-1.6 μm wyświecana jest ponad połowa energii dla emisji spontanicznej.

Energie Starkowskie poziomów Nd^{3+} w kryształcie $\text{K}_5\text{Li}_2\text{NdF}_{10}$ zestawiono w **Tabeli 3 [H9]**. Wyznaczono je w zakresie do 30000 cm^{-1} .

Porównując oba materiały należy zwrócić uwagę, że procesy relaksacji krzyżowej, a więc wzajemnego oddziaływania jonów aktywnych są mocno zredukowane w kryształcie $\text{K}_5\text{Li}_2\text{NdF}_{10}$ w porównaniu do kryształu $\text{Na}_2\text{K}_2\text{NdF}_7$. Należy więc oczekiwać, że w przypadku aktywacji $\text{Na}_2\text{K}_2\text{LaF}_7$ jonem aktywnym i jonem uczulającym zachodzić będzie intensywny transfer energii od jonu uczulającego do pożądanej domieszki aktywnej.

Luminescencja i transfer energii w nowych kryształach fluorkowych zawierających lantanowce [H10]

Po wzbudzeniu w zakresie ultrafioletu próżniowego $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ dochodzi do wzbudzenia poziomów metastabilnych Eu^{3+} : $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_3$. W badaniach skoncentrowano się na transferze energii z jonów Gd^{3+} do dwóch poziomów metastabilnych Eu^{3+} , jakimi są $^5\text{D}_0$ oraz $^5\text{D}_1$. Rejestrując widma wzbudzenia odbierane bezpośrednio na emisji z tych poziomów można zauważyć, iż różnią się one znacznie od siebie nie tylko w zakresie wzbudzenia w linii $^6\text{G}_7 \text{ Gd}^{3+}$, ale również przy mniejszych energiach wzbudzenia, **Rysunek 2 [H10]**. Intensywności wzbudzenia w linii czysto Eu^{3+} pozostają na tym samym poziomie, co sugeruje, iż przy wzbudzeniu w linii europu, dochodzi do zwykłej emisji kaskadowej.

Zjawisko to stwierdzono tylko w przypadku układu Gd–Eu w $K_5Li_2GdF_{10}$. W innych matrycach, jak $K_2Na_2GdF_7$ czy K_3GdF_6 podobnych anomalii nie obserwowano. Zaproponowano, iż mechanizm relaksacji ze wzbudzonych stanów 6D_J , 6I_J , oraz 6P_J Gd^{3+} w $K_5Li_2GdF_{10}:Eu^{3+}$ jest następujący. W przypadku wzbudzenie falami krótszymi niż 202 nm dochodzi do klasycznego cięcia fotonów [12]. Dla dłuższych długości fali wzbudzenia obsadzony poziom Gd^{3+} może przetransferować energię do dwóch poziomów 5D_0 w otaczających go jonach Eu^{3+} .

W trakcie badań nad systemem K_3GdF_6 domieszkowanym jonami Pr stwierdzono wydajny transfer z jonów Pr^{3+} do jonów Gd^{3+} po wzbudzeniu pasm f-d jonów prazeodymu. Ponieważ pasma f-d prazeodymu przykrywają poziom 1S_0 tego jonu nie obserwowano emisji z tego poziomu. Wzbudzenie w wąską linię f-f Gd^{3+} przy 195 nm zakończone jest emisją z poziomów 6G_J , 6P_J jonów Gd^{3+} oraz poziomu 3P_0 jonów Pr^{3+} . Nie można wykluczyć, iż w przypadku prazeodymowego poziomu luminescencyjnego nie zachodzi transfer energii z jonów Gd^{3+} do Pr^{3+} , a jedynie ma miejsce oddzielne wzbudzenie powyższych jonów w obszarze spektralnym, gdzie mają one swoje własne przejścia absorpcyjne.

Luminescencja i procesy transferu energii z Sm^{3+} w $K_5Li_2LaF_{10}:Sm - K_5Li_2SmF_{10}$ [H11]

Jon Sm^{3+} należy do najłabiej opisanych spektroskopowo lantanowców. Dysponując doświadczeniem habilitant nie mógł nie pokusić się o szczegółową analizę zachowania tego jonu w nietrywialnym układzie z szeroką przerwą wzbronioną $K_5Li_2LaF_{10}$.

Pierwszą rzeczą, która rzuca się w oczy w analizowanym materiale, szczególnie domieszkowanym jonami Sm^{3+} są trzy parametry spektroskopowe, takie jak: szeroka transparentność, silne sprzężenie elektron-fonon, stosunkowo małe wygaszanie koncentracyjne aktywatora.

Szeroka przerwa wzbroniona pozwala na zastosowanie analizy Judd-Ofelta do przewidzenia, w oparciu o fenomenologiczny pomiar absorpcji, rozgałęzień emisji oraz radiacyjnego czasu zaniku luminescencji, gdy nie zachodzą procesy, które są konkurencyjne wobec emisji spontanicznej. Wyznaczono parametry intensywności $\Omega_2 = 4.30 \times 10^{-22}$, $\Omega_4 = 3.60 \times 10^{-20}$, $\Omega_6 = 1.84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, na podstawie, których wyznaczono rozgałęzienia luminescencji i czas radiacyjny poziomu ${}^4G_{5/2} - 6940 \mu\text{s}$, który jest nieznacznie krótszy od mierzonego $7618 \mu\text{s}$ dla 1 % Sm^{3+} . Różnicę w czasach życia przypisano niewielkim zmianom parametrów komórki sieci krystalicznej pomiędzy $K_5Li_2LaF_{10}$, a $K_5Li_2SmF_{10}$. Wyznaczone teoretyczne rozgałęzienia luminescencji potwierdzono doświadczalnie, **Rysunek 2** [H11].

Wartą podkreślenia jest znikoma wartość parametru Ω_2 typowa dla tej matrycy. Z parametrem tym wiąże się intensywność przejść nadczułych. Pomimo umiejscowienia samaru w sieci krystalicznej w pozycji o symetrii C_s przejścia nadczułe są mało intensywne.

Określono siłę oddziaływań jon-jon dla wygaszania koncentracyjnego luminescencji jako umiarkowaną. Szczęśliwie, krzywe zaniku luminescencji odbiegają od przebiegu eksponencjalnego dla stężeń 5, 10 i 25 % to jest dla 1.731×10^{26} , 3.463×10^{26} , 8.657×10^{26} jonów Sm^{3+} w metrze sześciennym kryształ. Pozwala to w oparciu o modele IH i M określić parametry oddziaływań, jon – jon, naturę procesu jako oddziaływanie dipolowo – dipolowe. Promień krytyczny jest porównywalny minimalną odległością Ln-Ln w tej matrycy (6.8 Å) i zawiera się w granicach 6.075 – 7.968 Å, w zależności od uwzględnionego rodzaju oddziaływań.

Uważne przyjrzenie się widmom emisji prezentowanymi na **Rysunku 2** [H11], które zarejestrowane zostały w temperaturze 4.2 K oraz pokojowej potwierdza, iż w przypadku jonów Sm^{3+} nieprzestrzegana jest reguła Elens i wsp. [34-35] mówiąca, iż sprzężenie elektron fonon jest najsilniejsze dla początku i końca serii lantanowców (Pr, Tm, Yb), natomiast jego siła jest znikoma pośrodku serii (Sm, Eu, Gd, Tb). Widmo nisko temperaturowe składa się z

wąskich linii, zawierających odpowiednio 3, 4, 5, 6 składowych Starkowskich dla przejść z poziomu $^4G_{5/2}$ do stanu podstawowego i kolejnych stanów wzbudzonych. W przypadku analogicznego widma zarejestrowanego w temperaturze pokojowej, poszczególne pasma przypominają raczej emisję lantanowca 3+ w matrycy szklistej. Brak jest wyraźnego podziału na charakterystyczne wąskie linie emisyjne. Na podstawie widm emisyjnych i widm absorpcyjnych wyznaczono składowe pola krystalicznego.

Właściwości spektroskopowe domieszki Sm^{3+} w monokryształe $YAl_3(BO_3)_4$ [H12]

Przez dłuższy czas zainteresowanie właściwościami luminescencyjnymi jonów Sm^{3+} , używanymi jako domieszki, w kryształach i szklach było marginalne. Spowodowane było to znikomą zdolnością jonów Sm^{3+} do absorpcji w obszarze widzialnym. Powodowało to kłopoty z efektywnym wzbudzeniem jonów Sm^{3+} , co czyniło je nieatrakcyjnymi do zastosowań aplikacyjnych. Z tego powodu wcześniejsze prace dotyczyły badania fundamentalnych właściwości spektroskopowych trójwartościowych jonów Sm^{3+} w różnych matrycach [37-38]. Jednakże poszukiwania laserów na ciele stałym, zdolnych do emisji laserowej w obszarze widzialnym wywołały na nowo zainteresowanie tym jonem w matrycach krystalicznych [39], szklanych, czy w cienkich warstwach [40].

Jon Sm^{3+} w matrycach tlenkowych posiada jeden poziom metastabilny $^4G_{5/2}$ składający się z 3 linii pola krystalicznego, znajdujących się przy 17777, 17851 i 18115 cm^{-1} . Wzbudzony emituje głównie energię o liczbach falowych 17777, 17641, 17583 cm^{-1} (przejście do stanu podstawowego $^6H_{5/2}$). W tym obszarze najbardziej intensywną linią jest linia przy 17777 cm^{-1} o szerokości połówkowej w temperaturze 10 K 2.2 cm^{-1} . Dwie pozostałe linie charakteryzują się liniami o szerokości połówkowej 3.2 cm^{-1} . Szerokość pierwszej linii jest zbliżona do rozdzielczości spektralnej używanego monochromatora wynoszącej 2 cm^{-1} . Przejście to jest bezużyteczne pod względem zastosowań laserowych, gdyż stanem terminalnym jest stan podstawowy o małym rozszczepieniu pola krystalicznego 338 cm^{-1} .

Dominujące przejście znajduje się w obszarze czerwonym widma elektromagnetycznego i związane jest z przejściem $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (do pierwszego stanu wzbudzonego). Linie emisyjne tego przejścia usytuowane są przy 16699, 16649, 16597 i 16499 cm^{-1} . Najbardziej intensywna linia odpowiada przejściu pomiędzy najniższymi poziomami pola krystalicznego multipletów $^4G_{5/2}$ oraz $^6H_{7/2}$. Linia ta wyraźnie dominuje w całym spektrum emisyjnym Sm^{3+} w $YAl_3(BO_3)_4$, czyniąc ten materiał kandydatem na materiał laserowy emitujący w zakresie widzialnym. Szerokość połówkowa emisji spontanicznej tej linii wynosi 2.8 cm^{-1} .

Trzecie przejście o porównywalnej intensywności z przejściem na stan podstawowy znajduje się również w obszarze czerwonym widma i odpowiadają mu linie 15289, 15375, 15436, 15461 i 15493 cm^{-1} .

Nie stwierdzono w przypadku jonów Sm^{3+} dwóch pozycji lokalnych dla jonu aktywnego postulowanych w pracach [41-42], które mogłyby niekorzystnie wpływać na potencjalne właściwości laserowe materiału.

By móc wykorzystać materiał aplikacyjnie powinien on posiadać intensywne pasmo wzbudzenia. Zarejestrowane w temperaturze pokojowej widma absorpcyjne pokazały, iż dla polaryzacji σ oraz π Sm^{3+} w $YAl_3(BO_3)_4$ posiada intensywne i dominujące pasmo pomiędzy 400 a 410 nm, a więc w obszarze emisyjnym dostępnym dla diod laserowych. Pasma to zastało przypisane do przejść ze stanu $^6H_{5/2}$ do stanów $^4L_{13/2}$, $^4F_{7/2}$, $^6P_{3/2}$, $^4K_{11/2}$, $^4L_{15/2}$, $^4G_{11/2}$. W widmach absorpcyjnych dominującą jest polaryzacja σ . Wykonane w temperaturze pokojowej widma emisyjne potwierdzają, że dla obu polaryzacji dominuje przejście $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$. Bazując na widmach skorygowanych na odpowiedź aparaturową wyznaczono

współczynniki rozgałęzienia luminescencji. Stany terminalne do termów 6F pominięto w rozważaniach, gdyż jak wynika z doniesień literaturowych [H11, 43-44] ich całkowity udział jest rzędu kilku procent. Ostatecznie biorąc po uwagę przejścia emisyjne do stanów ${}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{9/2}$ i ${}^6H_{11/2}$ współczynniki rozgałęzień luminescencji wynoszą odpowiednio:

- 3.8%, **76.7%**, 17.6%, 1.8% - dla polaryzacji σ ,

- 7.4%, **75.7%**, 13.6%, 3.3% - dla polaryzacji π .

Współczynnik rozgałęzienia luminescencji ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{7/2}$ wynoszący ponad 70% jest wyraźnie większy od donoszonych w literaturze: 46% dla $K_5Li_2SmF_{10}$ [H11], 51% dla szkielec borosiacczanowych [43], czy 35% dla szkielec fosforanowych.

Analiza spontanicznych krzywych zaniku luminescencji z poziomu ${}^4G_{5/2}$ w temperaturze 10 i 300 K wskazuje na bardzo małe, termiczne wygaszanie tego poziomu. Dla 1% Sm^{3+} czasy życia wynoszą odpowiednio 2020 i 1770 μ , co również jest wynikiem korzystnym, jeśli chodzi o zastosowania laserowe. Właściwości emisyjne w połączeniu z silnym pasmem wzbudzenia przy 405 nm Sm^{3+} w $YAl_3(BO_3)_4$ czynią ten materiał wartym rozważenia, jako widzialny laser na ciele stałym wzbudzany komercyjnymi diodami 405 nm (laser-diode laser). Obecnie habilitant uczestniczy w projekcie NCN rozwijającym powyższe badania.

Właściwości spektroskopowe Sm^{3+} w $KZnLa(PO_4)_2$ w zakresie IR-VUV [H13]

Dla nowego związku Sm^{3+} w $KZnLa(PO_4)_2$ przeprowadzono szereg badań w obszarze spektralnym od 3800 do 333000 cm^{-1} . Wyznaczając między innymi takie parametry jak składowe pola krystalicznego, stałe sieciowe, gęstość, siłę oddziaływań elektron fonon, wpływ temperatury na czasy życia poziomu metastabilnego, krytyczny promień oddziaływań dla niepromienistego przekazywania energii, pozycję pasma przeniesienia ładunku.

Wyznaczone przy pomocy technik dyfrakcyjnych stałe sieciowe (P_12I/A) wynoszą odpowiednio $a = 6.839$, $b = 7.703$ i $c = 6.511$ Å. Parametry sieci są krystalicznej zbliżone do również jednoskośnego układu $LaPO_4$ [45]. Obliczona i mierzona gęstość przy pomocy piknomietru z CCl_4 wynosi odpowiednio 4.313 i 4.138 g/cm^3 .

Właściwości absorpcyjne materiału można podzielić trzy odrębne grupy. W zakresie podczerwonym materiał wykazuje silną absorpcję związaną z przejściami ze stanu ${}^6H_{5/2}$ do poziomów termów 6H oraz 6F . Najsilniejsze w tym przedziale jest przejście ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$. Struktura linii potwierdza krystaliczność związku. Widoczne są wąskie pasma typowe dla materiałów krystalicznych. Obszary widzialny i ultrafioletowy widma posiada dużo mniejszą intensywność. Przejścia do stanów ${}^4G_{5/2}$ i ${}^4F_{3/2}$ są prawie niezauważalne. Najintensywniejsze przejście absorpcyjne przypisano, w tym obszarze, do przejść do stanów ${}^6P_{5/2}$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4K_{11/2}$, znajdujących się okolicach 24900 cm^{-1} .

W oparciu o widma zarejestrowane 10 K wyznaczono składowe pola krystalicznego multipletów odpowiedzialnych za emisję:

Multiplet	Składowe starkowskie oczekiwane/obserwowane	Energia [cm^{-1}]	Rozszczepienie ΔE [cm^{-1}]
${}^6H_{5/2}$	3/3	0, 202, 292	292
${}^6H_{7/2}$	4/4	1088, 1135, 1318, 1386	298
${}^6H_{9/2}$	5/5	2289, 2327, 2452, 2538, 2577	288
${}^6H_{11/2}$	6/6	3599, 3635, 3744, 3813, 3863, 3897	298
${}^4G_{5/2}$	3/3	17858, 17982, 18191	333

Najintensywniejsze pasma wzbudzenia luminescencji znajdują się w ultrafiolecie i ultrafiolecie próżniowym. Pasma te oznaczono jako CT, A, B, C, D, E, H, **Rysunek 5** [H13]. Pasma CT przypisano do pasma przeniesienia ładunku z racji na fakt, iż pierwsze pasmo f-d

w analogu strukturalnym $\text{YPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ znajduje się przy 180 nm [46]. Nie można również, wykluczyć udziału najniższej składowej przejścia f-d w tym obszarze. Pasma CT jest pasmem dominującym w spectrum. Jego środek znajduje się przy 198 nm (50400 cm^{-1}). Następna grupa pasm oznaczona w pracy [H13], jako A, B, C, D, została przypisana do przejść do drugiej, trzeciej, czwartej i piątej składowej pola krystalicznego poziomów 5d. Środki ciężkości tych pasm usytuowane są odpowiednio przy 164, 161, 158 oraz 152 nm (61020 , 61940 , 63340 , 65800 cm^{-1}). Obserwowane pasmo E przy 133 nm (74930 cm^{-1}) może być przypisane do pasma ekscytonowego, znajdującego się tuż przy przerwie pasmowej E_g , lub jeśli obszar CT nie zawiera najniższej składowej poziomu 5d, do brakującej składowej pola krystalicznego poziomów 5d. Ostatnie, wyraźnie odznaczające się pasmo H przy 55 nm (180900 cm^{-1}) przypisano absorpcji elektronów niewalencyjnych.

Szczegółowa analiza szerokości połówkowej linii emisyjnych (ΔE) w funkcji temperatury, pozwoliła wyznaczyć siłę sprzężenia elektron-fonon. Zależność ta opisana jest formułą [47]:

$$\Delta E = \alpha \cdot \left(\frac{T}{T_D} \right)^7 \cdot \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

w skład której wchodzi α (parametr sprzężenia elektron-fonon) i T_D – temperatura Debye. Najlepsze dopasowanie mierzonych szerokości połówkowych, do ich fizykochemicznego opisu uzyskano dla $T_D = 545.5 \text{ K}$. Wartość ta jest wyższa od wyznaczonej dla kryształu $\text{K}_5\text{Li}_2\text{SmF}_{10}$ [47], co jest zrozumiałe z racji na wyższą energię fononów w fosforanie, jednak niższa niż wyznaczona na podstawie pomiarów zależności ciepła właściwego od temperatury $T_D \sim 850 \text{ K}$.

Wartości parametru α dla czterech linii położonych przy 17858, 16770, 16723 i 15569 cm^{-1} wynoszą odpowiednio 554, 583, 608 i 554 cm^{-1} i mogą być uznane za świadczące o silnym sprzężeniu elektron-fonon. Stoi to w sprzeczności z wcześniejszymi donoszeniami, iż dla lantanowców w środku ich szeregu sprzężenie to jest najmniejsze [35-36].

Podobnie jak w przypadku Sm^{3+} w YAB nie stwierdzono znacznego wpływu temperatury na wygaszanie luminescencji. Stwierdzono natomiast umiarkowaną zależność czasów życia od stężenia domieszki Sm^{3+} . W oparciu o model Inokuti-Hirayama [19] wyznaczono naturę wygaszania stężeniowego jako oddziaływanie dipolowo-dipolowe, z promieniem krytycznym równym 10.96 Å. W oparciu o dane eksperymentalne zaproponowano możliwe procesy relaksacji krzyżowej.

Silna absorpcja w zakresie UV-VUV, umiarkowane wygaszanie koncentracyjne oraz silne sprzężenie elektron-fonon czynią ten materiał atrakcyjnym do zastosowań w bezręczowych źródłach światła.

4.2.4 Podsumowanie

Omówione powyżej wyniki pokazują dobitnie, iż: związki z szeroką wzbronioną przerwą optyczną są cennym materiałem do badań podstawowych, jak się okazuje mogą one mieć zastosowania komercyjne. Luminofor opracowany i wytworzony przez habilitanta zdobył Złoty Medal oraz Główną Nagrodę Rektora Politechniki Gdańskiej na „TECHNICON i INNOWACJE”, Międzynarodowe VIII Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji Gdańsk 25-26.10.2012r.

Najbardziej nieoczekiwanym wynikiem okazuje się znikoma intensywność przejść nadczułych we fluorkach $\text{K}_5\text{Li}_2\text{LnF}_{10}$ pomimo, iż jon aktywny zajmuje pozycję o niskiej symetrii punktowej C_s . Zgodnie z Popperowską zasadą falsyfikowalności powoduje to konieczność nowego spojrzenia na obowiązujące w spektroskopii hipotezy naukowe. Równie

zaskakujące było stwierdzenie silnego sprzężenia elektron-fonon dla układów aktywowanych Sm^{3+} . Dla jonów lantanowców z środka ich serii (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) siła tego sprzężenia winna być wyraźnie mniejsza niż dla Pr, Nd, Tm, Yb.

Zaskakującym i ważnym wynikiem było uzyskanie akcji laserowej w $\text{K}_5\text{Li}_2\text{PrF}_{10}$ w materiale w postaci proszku bez użycia typowej wnęki rezonansowej. Sugeruje to możliwość uzyskania akcji laserowej na monokryształach $\text{K}_5\text{Li}_2\text{LaF}_{10}$ domieszkowanych jonami prazeodymu. Co więcej materiał ten zalicza się do nielicznych, laserujących w widzialnym obszarze widma. W przypadku $\text{K}_5\text{Li}_2\text{PrF}_{10}$ jest to przejście z $^3\text{P}_0$ na stan $^3\text{H}_6$, któremu odpowiada linia emisji laserowej przy 604 nm.

Na zakończenie warto podkreślić, iż dochodzenie do powyższych wniosków możliwe było dzięki systematycznemu badaniu wielu kryształów. Wszystkie wymienione w rozprawie kryształy fluorkowe zostały wykonane przez habilitanta za pomocą metody Bridgmana. Kryształy boranowe i fosforanowe zostały wytworzone w innych ośrodkach przez osoby, z którymi współpracuję.

Plany na przyszłość

Rozwój technik oświetleniowych wymaga obecnie prac związanych z luminoforami posiadającymi intensywne pasma wzbudzenia w zakresie 350-500 nm. Habilitant planuje skoncentrować się na siarczku, które spełniają te kryteria. Opracował metodę syntezy siarczków jonów lantanowców bez używania butli ze sprężonymi, toksycznymi gazami. Stosowana przez habilitanta metoda bazuje na rozkładzie termicznym tiomocznika lub rodanku amonu do CS_2 i H_2S . Powstający podczas dekompozycji NH_3 , w temperaturach powyżej 1273 K pełni funkcję redukcyjną, co pozwala uzyskiwać luminofory oparte na europie $2+$.

Materiały siarczkowe otrzymywane metodą rozkładu termicznego rodanku amonu lub tiomocznika i ich właściwości spektroskopowe będą stanowić tezy przyszłych rozpraw doktorskich w najbliższych latach.

Literatura

- [1] V.S. Letokhov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 53 (1967), pp. 1442–1447 (Sov. Phys. JETP 26, 835–840 (1968)).
- [2] M.A. Noginov, Solid-State Random Lasers, Springer Series in Optical Sciences, vol. 105, Springer, Berlin, 2005, Chapter 2.
- [3] N.É. Ter-Gabriélyan, V.M. Markushev, V.R. Belan, Ch.M. Briskina, O.V. Dimitrova, V.F. Zolin, A.V. Lavrov, Sov., J. Quantum Electron., 21 (1991) 840.
- [4] A.A. Lichmanov, Ch.M. Briskina, V.M. Markushev, V.N. Lichmanova, N.P. Soshchin, J. Appl. Spectrosc., 65 (1998) 818.
- [5] A.A. Lichmanov, Ch.M. Briskina, N.P. Soshchin, V.F. Zolin, Bull. Russian Acad. Sci. Phys. (Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya), 63 (1999) 922.
- [6] A.A. Lichmanov, Ch. M. Briskina, V.N. Lichmanova, N.P. Soshchin, V.F. Zolin, Proceedings of the International Conference LASERS'98, Tucson, Arizona, USA, 7–11 December, 1998, pp. 725–731 (1999).
- [7] M.A. Noginov, N.E. Noginova, H.J. Caulfield, P. Venkateswarlu, T. Thompson, M. Mahdi, V. Ostroumov, J. Opt. Soc. Am. B, 13 (1996) 2024.
- [8] V.M. Markushev, V.F. Zolin, Ch.M. Briskina, Sov. J. Quantum Electron., 16 (1986) 281.
- [9] V.M. Markushev, N.É. Ter-Gabriélyan, Ch.M. Briskina, V.R. Belan, V.F. Zolin, Sov. J. Quantum Electron. 20 (1990) 772.
- [10] Ch.M. Briskina, V.M. Markushev, N.É. Ter-Gabriélyan, Quantum Electron., 26 (1996) 923.
- [11] V.M. Markushev, V.F. Zolin, Ch.M. Briskina, Zh. Prikl. Spektrosk., 45 (1986) 847.
- [12] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, Science, 283 (1999) 663.
- [13] B. Liu, Y. Chen, Ch. Shi, H. Tang, Y. Tao, J. Lumin., 101 (2003) 155.
- [14] V. Babin, K.D. Oskam, P. Vergeer, A. Meijerink; Radiation Measurements, 38 (2004) 767.
- [15] P.S. Peijzel, W.J.M. Schrama, A. Meijerink, Mol. Phys., 102 (2004) 1285
- [16] P. Vergeer, V. Babin, A. Meijerink, J. Lumin., 114 (2005) 267.
- [17] M. Inokuti, F. Hirayama, J. Chem. Phys., 43 (1965) 1978.
- [18] I.R. Martin, V.D. Rodriguez, U.R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, E. Montoya, D. Jaque, , J. Chem. Phys., 111 (1999) 1191.
- [19] S.P. Feofilov, Y. Zhou, J.Y. Jeong, D.A. Keszler, R.S. Meltzer, J. Lumin., 122–123 (2006) 503.
- [20] I. Sokólska, S. Gołąb, M. Bałuka, W. Ryba-Romanowski, J. Lumin, 91 (2000) 79.
- [21] S. Arrhenius, Z. Phys. Chem. 4 (1889) 226.
- [22] Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K. Spectral Intensities of f-f Tansitions. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Gschneidner, K. A., Jr.; Eyring, L., Eds.; North-Holland: Amsterdam, 1998; Vol. 25, p 101.
- [23] Gagor, A. Acta Crystallogr. (2009), E65, i82
- [24] R. Norrestam, M. Nygren, and J. O. Bovin, Chem. Matter. 4, (1992) 737.
- [25] A. B. Ilyukhin and B. F. Dzhurinskii, Russ. J. Inorg. Chem. 38, (1993) 917.
- [26] G. Dominiak-Dzik, A. Pajączkowska, S. Gołąb, M. Baba, W. Ryba-Romanowski, and Sarjono, J. Alloys Comp. 341, 144 (2002).
- [27] M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kabayashi, K. Murase, Y. Mori, and T. Sasaki, Opt. Lett. 24, (1999) 193.
- [28] P. Dorenbos, J. Lumin., 91 (2000) 91.
- [29] P. Dorenbos, Phys. Rev. B, 62 (2000) 15640.
- [30] P. Dorenbos, Phys. Rev. B, 62 (2000) 15650.
- [31] P. Dorenbos, Phys. Rev. B, 64 (2001). 125117.
- [32] J.T. Randall, M.H.F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. London A, 184 (1945) 366.
- [33] L. van Pieterse, M.F. Reid, G.W. Burdick, A. Meijerink, Phys. Rev. B, 65 (2002) 045114.
- [34] A. Ellens, H. Andres, M. L. H. ter Heerdt, R. T. Wegh, A. Meijerink, and G. Blasse J. Lumin. 66–67, (1995) 240.
- [35] A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink, and G. Blasse, Phys. Rev. B 55 (1997) 173.
- [36] A. Ellens, H. Andres, A. Meijerink, and G. Blasse, Phys. Rev. B 55 (1997) 180.
- [37] W.T. Carnall, H.W. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃, Report ANL-78-XX-95, Argonne National Laboratory, Chemistry Division, IL (1978).
- [38] V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Th. Tröster, W. Sievers, G. Wortmann, Opt. Mater., 29 (2007) 1429
- [39] Qiong Wei, Donghua Chen, Opt. Laser Technol., 41 (2008) 783.
- [40] M. Maqbool, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 34 (2006) 31.
- [41] I. Földvári, E. Beregi, A. Baraldi, R. Capelletti, W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, A. Munoz, R. Sosa, J. Luminescence, 102 (2003) 395
- [42] M.O. Ramirez, L.E. Bausá, D. Jaque, E. Cavalli, A. Speghini, M. Bettinelli, J. Phys. Condens. Matter, 15 (2003) 7789.
- [43] C.K. Jayasankar, E. Rukmini, Opt. Mater., 8 (1997) 193.
- [44] M. Czaja, S. Bodył, J. Gabrys-Pisarska, Z. Mazurak, Opt. Mater., 31 (2009) 1898.
- [45] R.A. Young, P.E. Mackie, R.B. von Dreble, J. Appl. Crystallogr., 10 (1977) 262.
- [46] L. van Pieterse, M.F. Reid, R.T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink, Phys. Rev. B., 65 (2002) 045113.
- [47] W. Ryba-Romanowski, P. Solarz, Chem. Phys. Lett., 377 (2003) 27.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć

5.1 Inne osiągnięcia (WYBRANE)

Na tematykę badawczą habilitanta po uzyskaniu stopnia doktora złożyły się badania dotyczące głównie dwóch obszarów. Pierwszy z nich dotyczy konwersji promieniowania synchrotronowego na światło widzialne. Drugi obszar zainteresowań badawczych skupiał się na poszukiwaniu nowych materiałów laserowych, niekoniecznie w materiałach z szeroką przerwą wzbronioną.

Ze względu na ilość i różnorodność opublikowanego materiału badawczego, habilitant poniżej omawia w skrócie tylko niektóre z nich. **Pełny spis opublikowanych prac oraz ich cytowań zamieszczono w załączniku nr 3.**

Spektroskopia w ultrafiolecie próżniowym.

P1 Spectroscopic peculiarities of praseodymium impurities in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystal Author(s): Strzep, Adam; Ryba-Romanowski, W.; Lisiecki, R.; Solarz, P.; Xu, XD.; Di, JQ.; Xu, J. Source: JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS Volume: 550 Pages: 173-178 DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.09.141 Published: FEB 15 2013

W powyższej pracy habilitant określił właściwości spektroskopowe materiału z zakresie 150 – 300 nm. W $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ domieszkowanym prazeodymem stwierdzono nietypową emisję przy 380 nm. Widma wzbudzenia tej emisji odpowiadają typowej emisji Pr^{3+} obserwowanej przy 610 nm. Natura pasma emisyjnego w ultrafiolecie nie jest to końca wyjaśniona. Charakteryzuje się ona krótkim czasem życia, około 3 ns. Według dostępnej wiedzy może być ona spowodowana przejściami f-d jonów Pr^{3+} , nie można jednak wykluczyć, iż spowodowana jest centrami barwnymi w materiale, które uwidaczniają się po wzbudzeniu w ultrafiolecie próżniowym.

P2 Optical spectra and excited state relaxation dynamics of Sm^{3+} in Gd_2SiO_5 single crystal Author(s): Strzep, A.; Lisiecki, R.; Solarz, P.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W.; Berkowski, M. Source: APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS Volume: 106 Issue: 1 Pages: 85-93 DOI: 10.1007/s00340-011-4731-9 Published: JAN 2012

Krzemian gadolinu domieszkowany jonami Sm^{3+} , posiada efektywne psamo wzbudzenia w pożądanym zakresie 150-225 nm, pozwalającym na zastosowanie go w beztrzęciowych źródłach światła. Oczekuje się również, iż w oparciu o ten materiał możliwe będzie stworzenie lasera pracującego w zakresie widzialnym. Jako źródło wzbudzenia emisji laserowej proponuje się diody LED pracujące przy 405 nm, a więc w miejscu intensywnej absorpcji materiału. Główna emisja znajduje się przy około 601 nm. Potencjalną wadą tego krzemianu jest obsadzanie przez jony domieszki dwóch różnych pozycji lokalnych w matrycy.

P3 The Czochralski Growth of $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{SiO}_5:\text{Dy}$ Single Crystals: Structural, Optical, and Dielectric Characterization Author(s): Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W.; Lisiecki, R.; Solarz, P.; Macalik, B.; Berkowski, M.; Glowacki, M.; Domukhovski, V. Source: CRYSTAL GROWTH & DESIGN Volume: 10 Issue: 8 Pages: 3522-3530 DOI: 10.1021/cg100429b Published: AUG 2010

W pracy habilitant określił wpływ lutetu na strukturę krystaliczną i właściwości spektroskopowe krzemianu $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{SiO}_5$ aktywowanego jonami Dy. Struktura Lu_2SiO_5 zachowana jest nawet dla x równego 0.8. Stwierdzono, że dwie pozycje lokalne jonów Dy^{3+}

nie komunikują się ze sobą. Szczególnym dokonaniem habilitanta było odkrycie, iż jedną z nich można selektywnie wzbudzić poprzez pasma jonów Gd^{3+} .

P4 Luminescence Dependence of Pr^{3+} Activated SiO_2 Nanophosphor on Pr^{3+} Concentration, Temperature, and ZnO Incorporation Author(s): Mhlongo, G. H.; Ntwaeaborwa, O. M.; Swart, H. C.; Kroon, R. E.; Solarz, P.; Ryba-Romanowski, W.; Hillie, K. T. Source: JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C Volume: 115 Issue: 36 Pages: 17625-17632 DOI: 10.1021/jp201142d Published: SEP 15 2011

Głównym zadaniem habilitanta było wyznaczenie wpływu temperatury i stężenia aktywatora na właściwości spektroskopowe analizowanego materiału. Nie stwierdzono wygaszania koncentracyjnego multipletu 3P_0 w zakresie stężeń Pr^{3+} 0.05–0.5 % molowego. Poziom metastabilny 1D_2 Pr^{3+} podatny jest na wygaszanie temperaturowe. Jego czas życia skraca się z około 180 μs w temperaturze 8K do 145 μs w temperaturze 300 K dla 0.2 % molowego Pr^{3+} .

Potencjalne zastosowania laserowe.

P5 Spectroscopic characterisation of Er-doped $LuVO_4$ single crystals Author(s): Lisiecki, R.; Dominiak-Dzik, G.; Solarz, P.; Strzep, A.; Ryba-Romanowski, W.; Lukasiewicz, T. Source: APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS Volume: 101 Issue: 4 Pages: 791-800 DOI: 10.1007/s00340-010-4212-6 Published: DEC 2010

W pracy opisano właściwości spektroskopowe potencjalnego nowego materiału laserowego $LuVO_4$ domieszkowanego jonami Er. Pomiary dotyczyły określenia pasm pompowania, absorpcji i emisji spolaryzowanej, analizy wpływu temperatury na zjawisko konwersji promieniowania w górę, analizy poziomów Starkowskich, sił oscylatorów oraz rozgałęzień emisji. Wyznaczono wpływ temperatury na czas życia poziomu laserowego $^4I_{13/2}$ od 0 do 680 K. Zbadano wpływ temperatury na zjawisko konwersji promieniowania w górę. Stwierdzono unikalne właściwości laserujące przy 1.6 μm , proponując materiał jako nowy materiał laserowy.

P6 Transition intensities and excited state relaxation dynamics of Dy^{3+} in crystals and glasses: A comparative study Author(s): Ryba-Romanowski, W.; Dominiak-Dzik, G.; Solarz, P.; Lisiecki, R. Source: OPTICAL MATERIALS Volume: 31 Issue: 11 Pages: 1547-1554 DOI: 10.1016/j.optmat.2009.04.013 Published: SEP 2009

Proponując związek jako nowy materiał laserowy przeanalizowano właściwości spektroskopowe jonów Dy w matrycach: $YAl_3(BO_3)_4$, $LiNbO_3$, K_3YF_6 , szkłe fluorokrzemianowym oraz szkłe fluorogermanowym. W przypadku $Dy:YAl_3(BO_3)_4$ habilitant odkrył wybitne, potencjalne predyspozycje laserowe. Jony Dy, obok Sm nie cieszyły się zainteresowaniem, z powodu trudności z pompowaniem optycznym. Coraz powszechniejsze niebieskie diody LED rzucają nowe światło na te jony. W pracy zestawiono właściwości spektroskopowe matryc zawierających Dy^{3+} . Zaproponowano $Dy:YAl_3(BO_3)_4$ jako nowy materiał laserowy mogący pracować przy 570 nm.

P7 Optical spectra and luminescence dynamics of the Dy-doped Gd_2SiO_5 single crystal Author(s): Lisiecki, R.; Dominiak-Dzik, G.; Solarz, P.; Ryba-Romanowski, W.; Berkowski, M.; Glowacki, M. Source: APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS Volume: 98 Issue: 2-3 Pages: 337-346 DOI: 10.1007/s00340-009-3759-6 Published: FEB 2010

Kontynuacją badań P3, P6 jest szczegółowa analiza potencjalnego materiału laserującego światłem widzialnym Gd_2SiO_5 domieszkowanego jonami Dy. Podobnie jak we

Solarz

wcześniejszych przypadkach przeprowadzono szczegółową analizę w ramach teorii Judda-Ofelta. Wyznaczono składowe starkowskie pola krystalicznego. Określono wpływ koncentracji na czasy życia poziomu $^4F_{9/2}$. Obliczono współczynniki rozgałęzień oraz przekrój czynny na emisję. Zbadano wpływ temperatury na właściwości emisyjne materiału. Wydaje się, że $Gd_2SiO_5:Dy^{3+}$ jest kolejnym kandydatem na materiał generujący promieniowanie laserowe w obszarze widzialnym.

P8 Title: Crystal structure and optical study of Tm:Sc₂SiO₅ single crystal Author(s): Zheng, LH.; Xu, J.; Su, LB.; Li, HJ.; Ryba-Romanowski, W.; Lisiecki, R.; Solarz, P. Source: APPLIED PHYSICS LETTERS Volume: 96 Issue: 12 Article Number: 121908 DOI: 10.1063/1.3372638 Published: MAR 22 2010

W powyższej pracy wyznaczono potencjalną długość fali akcji laserowej w Sc₂SiO₅:Tm ~1.825 μm. Obliczono przekroje czynne na emisję oraz współczynnik wzmocnienia dla tej długości fali. Przeprowadzono analizę współczynników rozgałęzień luminescencji. W oparciu o nią zaproponowano Sc₂SiO₅:Tm jako potencjalny laser, który może być pompowany przy około 790 nm.

5.2 Statystyka publikacji naukowych

Habilitant jest autorem, lub współautorem **72 artykułów naukowych**, wśród których:

- **64** ukazały się w czasopismach ujętych w bazie „Journal Citation Reports”, a **8** ukazało się drukiem w rocznych raportach zagranicznych instytucji naukowych
- **46** prac z listy filadelfijskiej ukazało się po, a **18** przed uzyskaniem stopnia doktora,
- **45** to prace regularne, a **19** to prace pokonferencyjne w tym **9** prac pokonferencyjnych przed uzyskaniem stopnia doktora.

Sumaryczna miara oddziaływania wszystkich publikacji habilitanta wynosi **137.861**, a całkowita liczba cytowań wynosi **372** (bez autocytowań **309**). Współczynnik Hirscha habilitanta jest równy **12**.

5.3 Konferencje naukowe

Habilitant jest autorem lub współautorem 33 komunikatów na konferencjach międzynarodowych, przy czym osobiście uczestniczył w ponad 20 konferencjach (średnio 2-3 rocznie). Habilitant prezentował ~20 plakatów wygłosił 4 referaty w tym **1 jako invited speaker**.

Referaty

1. **P. Solarz** invited „French - Polish Symposium on Spectroscopy of Modern Materials in Physics, Chemistry and Biology” Clermont-Ferrand, Francja, 15 – 18 lipca 2007 *Downconversion of VUV excitation in K₃Li₂GdF₁₀ single crystals doped with Pr+Eu and Tb+Eu*
2. **P. Solarz**, W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, R. Lisiecki „18th INTERNATIONAL LASER PHYSICS WORKSHOP, (LPHYS'09)” 13–17 lipca 2009 Barcelona, Hiszpania – “Relaxation of excited states and “random-laser” phenomenon in K₃Li₂PrF₁₀”
3. **P. Solarz**, G. Dominiak-Dzik, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, E. Beregi, I. Földvari, K. Lengyel. 14th International Conference "Laser Optics 2010” St.Petersburg, Rosja, 28 czerwca - 02 lipieca 2010 *Assessment of feasibility of the visible laser action from Sm³⁺ and Dy³⁺ ions in YAl₃(BO₃)₄ crystals*”

Solarz

4. **P. Solarz**, W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, R. Lisiecki, The Third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'11) Gdańsk, 17-22 lipca 2011 *Relaxation of excited states and "random-laser" radiation in $K_5Li_2PrF_{10}$*

Komunikaty

1. *On energy transfer in $K_5Li_2GdF_{10}:Eu,Tb,Dy$* **Solarz P.**, Lisiecki R., Ryba-Romanowski W., International conference on rare earth materials - REMAT 2013 Wrocław, POLAND Date: APR 26-28, 2013.
2. *Conversion of VUV to visible light and the structure of the d levels in $K_5Li_2GdF_{10}:Dy$* **Solarz, P.** 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation - LUMDETR 2012 Halle (Saale), GERMANY Date: SEP 10 – 14, 2012
3. *Influence of temperature and concentration onto luminescence of $K_5Li_2La_{1-x}Nd_xF_{10}$* , **Solarz P.**; Lisiecki R.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski W.; 7th International Conference on Photonics, Devices and Systems - PHOTONICS PRAGUE 2011, CZECH REPUBLIC Date: AUG 24 -26, 2011
4. *Heat Generation and Flow and Thermal Effects on Optical Spectra in Laser Diode Pumped Thulium-doped Vanadate Crystals* Lisiecki, R; Stachowiak, P; Jeżowski, A; **Solarz, P**; Dominiak-Dzik, G; Ryba-Romanowski, W; Lukaszewicz, T. Advances in Optical Materials (AIOM) 2011 Stambul, TURKEY Date: FEB 16, 2011
5. *Structural Peculiarities, Energy Transfer and the Visible Emission in Gd_2SiO_5 Single Crystal Doped with Pr^{3+} , Sm^{3+} and Dy^{3+}* Dominiak-Dzik, G; Ryba-Romanowski, W; Lisiecki, R; **Solarz, P**; Macalik, B; Berkowski, M. Advances in Optical Materials (AIOM) 2011 Stambul, TURKEY Date: FEB 16, 2011
6. *Spectroscopic properties of Tb and Eu doped $GdAl_3(BO_3)_4$ crystals* Lengyel, K., Beregi, E., Watterich, A., Sajó, I., Földvári, I., **Solarz, P.**, Ryba-Romanowski, W. 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials PÉCS, HUNGARY: Date JUL 12-16 2010
7. *Mixed oxyorthosilicate single crystals $(Lu_{1-x}Gd_x)_2SiO_5$ with the Dy^{3+} optical impurity* Dominiak-Dzik, G., Ryba-Romanowski, W., Lisiecki, R., **Solarz, P.**, Berkowski, M., Głowacki, M., Domukhovski, V. 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials PÉCS, HUNGARY: Date JUL 12-16 2010
8. *Optical spectroscopy of stoichiometric $LiNbO_3:Pr^{3+}$ crystals* Dravec, G., Kovács, L., Lengyel, K., Szaller, Zs., **Solarz, P.**, Ryba-Romanowski, W. 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials PÉCS, HUNGARY: Date JUL 12-16 2010
9. *Structural peculiarity of $GdAl_3(BO_3)_4$ and energy transfer between Tb^{3+} – Eu^{3+} impurities* **Solarz, P.**, Ryba-Romanowski, W., Dominiak-Dzik, G., Lisiecki R., Beregi, E., Lengyel, K., Foldvari, I. 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials PÉCS, HUNGARY: Date JUL 12-16 2010
10. *Spectroscopic properties of Sm^{3+} impurity in $YAl_3(BO_3)_4$ single crystal* Dominiak-Dzik, G., Lisiecki, R., Ryba-Romanowski, W., **Solarz, P.**, Beregi, E., Foldvari, I., Lengyel, K. 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials PÉCS, HUNGARY: Date JUL 12-16 2010
11. *Spectroscopic properties of the $CaNb_2O_6:Pr^{3+}$ single crystal* Macalik, L.; Maczka, M.; Hanuza, J.; Godlewska, P.; **Solarz, P.**; Ryba-Romanowski, W.; Kaminskii, AA. 6th International Conference on f-Elements (ICFE-6) Wrocław, POLAND Date: SEP 04-09, 2006

12. *Luminescence and optical absorption studies of submicro-dimensional cerium ortho- and metaphosphates doped with Eu^{3+} ions* Matraszek, A.; Macalik, L.; Szczygiel, I.; Godlewska, P.; **Solarz, P.**; Hanuza, J. 6th International Conference on f-Elements (ICFE-6) Wroclaw, POLAND Date: SEP 04-09, 2006
13. *Tm-doped vanadates under pulsed pumping with variable duty cycle: impact on lasing and fluorescence* Sulc, J.; Cerny, P.; Jelinkova, H.; Ryba-Romanowski, W.; Lisiecki, R.; **Solarz, P.**; Dominiak-Dzik, G.; Urata, Y.; Higuchi, M. Book Editor(s): Terry, JA; Graf, T; Jelinkova, H Conference on Solid State Lasers and Amplifiers III Location: Strasbourg, FRANCE Date: APR 08-10, 2008
14. *Tunable lasers based on diode pumped Tm-doped vanadates Tm:YVO_4 , Tm:GdVO_4 , and Tm:LuVO_4* Sulc, J.; Koranda, P.; Cerny, P.; Jelinkova, H.; Urata, Y.; Higuchi, M.; Ryba-Romanowski, W.; Lisiecki, R.; **Solarz, P.**; Dominiak-Dzik, G.; Sobczyk, Conference on Solid State Lasers XVII Location: San Jose, CA Date: JAN 20-24, 2008
15. *Conversion of VUV to visible light and the structure of the 5d levels in $\text{K}_5\text{Li}_2\text{LaF}_{10}:\text{Tb}$* **Solarz, P.**; Lisiecki, R.; Gusowski, M.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W. 4th International Symposium on Laser, Scintillator and Nonlinear Optical Materials Location: Prague, CZECH REPUBLIC Date: JUN 27-30, 2006
16. *Energy transfer processes in $\text{K}_5\text{Li}_2\text{GdF}_{10}:\text{Eu}$, Pr* **Solarz, P.**; Ryba-Romanowski, W. 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation Location: Lviv, UKRAINE Date: JUN, 2006
17. *Luminescence and excitation energy transfer in new fluoride crystals containing rare earth ions* Ryba-Romanowski, W.; **Solarz, P.**; Gusowski, M.; Dominiak-Dzik, G. 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation Location: Lviv, UKRAINE Date: JUN, 2006
18. *Luminescence of $\text{K}_5\text{Li}_2\text{CeF}_{10}$ and $\text{K}_5\text{Li}_2\text{LaF}_{10}:\text{Ce}^{3+}$* **Solarz, Piotr**; Drozdowski, Winiciusz; Ryba-Romanowski, Witold International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter Location: Beijing, PEOPLES R CHINA Date: JUL 25-29, 2006
19. *Luminescence of YAB:Er single crystal* Foldvari, I.; Beregi, E.; **Solarz, P.**; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W.; Watterich, A. Book Editor(s): Stutzmann, M 10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials Location: Milan, ITALY Date: JUL 10-14, 2006
20. *New luminescent systems based on fluoride crystals doped with rare earth ions* Ryba-Romanowski, W.; **Solarz, P.**; Dominiak-Dzik, G.; Gusowski, M. Symposium on Spectroscopy of Modern Materials in Physics Location: Bedlewo, POLAND Date: SEP 27-30, 2004
21. *Pr^{3+} and Tm^{3+} containing transparent glass ceramics in the $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-LnF}_3$ system* Klimesz, B.; Dominiak-Dzik, G; **Solarz, P.**; Zelechower, M.; Ryba-Romanowski, W. Fall Meeting of the European-Materials-Research-Society Location: WARSAW, POLAND Date: SEP 15-19, 2003
22. *Effect of thermal treatment on luminescence and VUV-to-visible conversion in oxyfluoride glass singly doped with praseodymium and thulium* Ryba-Romanowski, W.; Dominiak-Dzik, G.; **Solarz, P.**; Klimesz, B.; Zelechower, M. 10th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS) Location: Univ Parma, Parma, ITALY Date: JUL 13-17, 2003
23. *Conversion of VUV to UV and visible in $\text{K}_5\text{Li}_2\text{LnF}_{10}$ containing rare-earth from cerium group ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}\text{Ce}^{3+}\text{Pr}^{3+}\text{Nd}^{3+}$)* **Solarz, P.**; Dominiak-Dzik, G.; Lisiecki, R.; Ryba-Romanowski, W. 5th European Conference on Luminescent Detectors and

- Transformers of Ionising Radiation (LUMDETR 2003) Location: Prague, CZECH REPUBLIC Date: SEP 01-05, 2003
24. *Relaxation of excited states and up-conversion phenomena in rare earth-doped YVO₄ crystals grown by the Czochralski method* Ryba-Romanowski, W.; Solarz, P.; Dominiak-Dzik, G.; Lisiecki, R.; Lukasiewicz, T. 12th Annual International Laser Physics Workshop Location: Hamburg, GERMANY Date: AUG 25-29, 2003
 25. *Conversion of VUV to visible in K₅Li₂LnF₁₀ containing rare-earth ions (Ln = Pr-Gd)* Solarz, P.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W. 6th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science Location: USTRON JASZOWIEC, POLAND Date: JUN 17-22, 2002
 26. *Photoluminescence of K₅Li₂LaF₁₀:Ho³⁺ and K₅Li₂LaF₁₀:Ho³⁺, Yb³⁺* Solarz, P.; Sokolska, I.; Ryba-Romanowski, W. 6th International Conference on Molecular Spectroscopy Location: WROCLAW, POLAND Date: SEP 29-OCT 03, 2001
 27. *Optical properties of YVO₄ crystals singly doped with Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺* Gołab, S.; Solarz, P.; Dominiak-Dzik, G.; Lukasiewicz, T.; Ryba-Romanowski, W. 5th International Conference on Excited States of Transition Elements Location: LADEK ZDROJ, POLAND Date: JUN 06-11, 2001
 28. *Relaxation dynamics of excited states of Er³⁺ in YVO₄ single crystals* Gołab, S.; Dominiak-Dzik, G.; Solarz, P.; ; Lukasiewicz, T.; Swirkowicz, M.; Sokolska, I.; Ryba-Romanowski, W. 2nd International Conference on Solid State Crystals 2000 (ICSSC 2000) Location: ZAKOPANE, POLAND Date: OCT 09-13, 2000
 29. *Stokes and anti Stokes luminescence in LiTaO₃:Ho* Ryba-Romanowski, W.; Gołab, S.; Sokolska, I.; Dominiak-Dzik, G.; Solarz, P.; Lukasiewicz, T.; Swirkowicz, M. Book 2nd International Conference on Solid State Crystals 2000 (ICSSC 2000) Location: ZAKOPANE, POLAND Date: OCT 09-13, 2000

Organizacja

- o Praca w sekretariacie przy konferencji REMAT 2013
- o Praca w sekretariacie przy konferencji REMAT 2011
- o Praca w sekretariacie przy konferencji REMAT 2008

5.4 Realizacja projektów badawczych.

Hablitant uczestniczył i uczestniczył w realizacji wielu krajowych i międzynarodowych projektów badawczych. Był kierownikiem 1 krajowego projektu badawczego oraz 1 projektu zagranicznego. Bierze udział w 1 sieci naukowej.

Krajowe projekty badawcze

1. DEC-2011/01/B/ST7/06166 *Warunki osiągnięcia inwersji obsadzeń i maksymalizacji wzmocnienia światła żółtego i czerwonego w domieszkowanych kryształach krzemianów pompowanych diodą laserową InGaN/GaN*, - grant w toku – **wykonawca**.
2. DEC-2011/03/B/ST2/02622 *Transformacja spektralna i energetyczna ultrakrótkich impulsów światła w kryształach laserowych*, - grant w toku – **wykonawca**.
3. Innowacyjna Gospodarka POIG.01.01.02-02-006/09 *Nowe wydajne luminofory do oświetleń i koncentratorów słonecznych*, 2010-2014 r. – grant w toku – **wykonawca**.
4. N N515 242737 *Zbadanie zjawisk wzmocnienia światła w nano- i mikro-rozmiarowych kryształach lantanowców, potencjalnie przydatnych jako lasery o emisji przypadkowej – „random lasers”*, 2009-2011r. – **kierownik projektu i wykonawca**.

Solarz

5. N N508 400377 *Wytwarzanie i charakteryzacja kompozytów: amorficzna matryca tlenkowa – fluorkowe krystality. Morfologia, właściwości optyczne, konwersja promieniowania NIR na emisję VIS. 2009-2011r. – wykonawca.*
6. 3 T08D 037 27 *Nanostruktury typu szkło-ceramika na bazie szkieł fluorowodorowych i tlenkowo-fluorkowych (germanowo-olowiowych) domieszkowanych prazeodymem i talem z przeznaczeniem na planarne i liniowe wzmacniacze optyczne termin realizacji: 2004 –2007 – wykonawca.*
7. 3 T08A 007 28 *Nowe materiały scyntylacyjne i konwertory promieniowania VUV na VIS, 2005 – 2007 – wykonawca.*
8. 3 T11B 034 28 *Defekty aktywne w laserowych kryształach $YVO_4:Er$ i $YVO_4:Tm$, 2005 – 2007 – wykonawca.*

Międzynarodowe projekty badawcze

1. II-20100377 EC “*Influence of microstructure on the conversion of high energy radiation in $KCaY(VO_4)_2$ crystals and $KCaY(VO_4)_2@SiO_2$ Core/Shell Heteronanostructures*”. Kierownik dr Marcin Sobczyk (DESY – Hamburg) – **wykonawca.**
2. II-20100281 EC “*The effective phosphors for non-mercury light sources*” Kierownik dr Radosław Lisiecki. (DESY – Hamburg) – **wykonawca**
3. II-20090073 EC “*Conversion of high energy radiation into visible emission in scintillating material employing solid solutions $Lu_2SiO_5-Gd_2SiO_5$* ” – **Kierownik**

Sieci naukowe

- o Innowacyjna Gospodarka POIG.01.01.02-02-006/09 *Nowe wydajne luminofory do oświetleń i koncentratorów słonecznych, 2010-2014 r. – członek grupy badawczej.*

5.5 Nagrody za działalność naukową

- o 2005-2013 – nagroda Dyrektora Instytutu INTiBS PAN za wyniki naukowe.
- o Nagroda prof. Georges Boulon, Redaktora Naczelnego *Optical Materials*, za rzetelne i obiektywne recenzje.

5.6 Wynalazki

1. P.400472 – 11/09/2012 – *Sposób otrzymywania luminoforu i jego zastosowanie.*
2. P.400715 – 10/09/2012 – *Sposób syntezy bezwodnych związków K_2LnF_5 .*
3. P.401344 – 25/10/2012 – *Sposób otrzymywania luminoforu światła białego i jego zastosowanie.*

5.7 Zagraniczne staże i krótkie pobyty badawcze.

- o New Science in the VUV to Soft X-Ray Domain, 16-18 marca 2005 r. Hasylab, DESY – Hamburg, Niemcy
- o Węgierska Akademii Nauk 22-29 sierpnia 2005 r. Oddział Technologii Kryształów. Budapeszt, Węgry.
- o Węgierska Akademii Nauk 22-29 maja 2006 r. Oddział Technologii Kryształów. Budapeszt, Węgry.
- o Węgierska Akademii Nauk 07-14 listopada 2007 r. Oddział Technologii Kryształów. Budapeszt, Węgry.
- o Węgierska Akademii Nauk 22-29 sierpnia 2005r. Oddział Technologii Kryształów. Budapeszt, Węgry.
- o Chińska Akademia Nauk 10-21 maja 2011. Instytut Ceramik, Szanghaj, Chiny.

- Radiation Monitoring Devices, Inc. w Watertown / McPherson 11-19 kwietnia 2011r. Boston/ Chelmsford. USA.
- Coroczne wyjazdy badawcze Hasylab, DESY – Hamburg, Niemcy (średnio po 2–3 tygodnie w ciągu roku) od 2000r.

5.8 Współpraca naukowa.

Współpraca krajowa

1. Dr hab. Winicjusz Drozdowski – Uniwersytet Toruński (1 wspólna publikacja).
2. Prof. Anna Pajączkowska – Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych (4 wspólne).
3. Dr Marcin Sobczyk – Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (7 wspólnych prac).

Współpraca zagraniczna

1. Współpraca naukowa pomiędzy Polską Akademią Nauk i Chińską Akademią Nauk – Prof. Jun Xu (5 wspólnych prac)
2. Współpraca naukowa między Polską Akademią Nauk i Węgierską Akademią Nauk – Dr István Földvári Węgry (4 wspólnych prac)
3. Nieformalna współpraca prof. Thembela Hillie RPA (1 wspólna praca).

5.9 Recenzje artykułów.

Journal of Luminescence, Optical Materials, Physical Review B, Journal of Molecular Structure, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Materials Chemistry and Physics, Journal of Alloys and Compounds, European Physical Journal Applied Physics, Materials Research Bulletin, Journal of Solid State Chemistry, Materials Science and Engineering B, Electrochemical and Solid-State Letters, Chemical Physics Letters, Journal of Rare Earths.

5.10 Działalność dydaktyczna

Ze względu na badawczy charakter Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, w którym pracuje habilitant, jego dotychczasowa działalność dydaktyczna ograniczona była do współpracy z Uniwersytetem Wrocławskim oraz Politechniką Wrocławską. W ramach tej współpracy habilitant był promotorem 4 prac magisterskich oraz recenzentem 3 prac magisterskich. Ponadto w latach 2006-2008 habilitant prowadził serię ćwiczeń laboratoryjnych do kursu (**Optyka atomowa i cząsteczkowa**). Był też autorem skryptu do ćwiczeń z tego kursu.

5.11 Działalność popularyzatorska

- Wykład popularnonaukowy „Techniki synchrotronowe” na Festiwalu Nauki.
- Ćwiczenia w czasie Letnich Warsztatów Naukowych „Niskie Łąki” 2008
- Kilka razy rocznie pokazy dla uczniów w pracowni laserowej.

5.12 Wyróżnienia

- Złoty Medal – TECHNICON i INNOWACJE, Międzynarodowe VIII Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji Gdańsk 25-26.10.2012r.
- Puchar JM Rektora Politechniki Gdańskiej - TECHNICON i INNOWACJE, Międzynarodowe VIII Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji Gdańsk 25-26.10.2012r.

Wrocław, 31 maja 2013r.

Piotr Golan