

dr Sebastian Mahlik
Instytut Fizyki Doświadczalnej,
Uniwersytet Gdański,
Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk

Autoreferat

(Załącznik nr 2)

Gdańsk, 21.11.2017

Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Wykształcenie i stopnie naukowe	3
3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych	3
4. Osiągnięcie naukowe	4
a) Tytuł osiągnięcia naukowego.....	4
b) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	4
c) Omówienie celu i wyników osiągnięcia naukowego	6
Wstęp.....	6
<i>Stany elektronowe oraz przejścia elektronowe w układzie matryca-jon lantanowca..</i>	<i>6</i>
<i>Model ekscytonu pułapkowanego na domieszce ITE.....</i>	<i>9</i>
<i>Położenie poziomów jonów lantanowców względem krawędzi pasm</i>	<i>12</i>
<i>Spektroskopia wysokociśnieniowa</i>	<i>14</i>
<i>Próbki.....</i>	<i>15</i>
Cel pracy	16
Omówienie cyklu prac	17
<i>Wpływ stanów pośrednich na luminescencję jonu Pr³⁺</i>	<i>17</i>
<i>Wpływ stanów pośrednich na luminescencję jonu Tb³⁺</i>	<i>18</i>
<i>Wpływ stanów pośrednich na luminescencję matrycy</i>	<i>19</i>
<i>Zmiana sposobu myślenia</i>	<i>20</i>
<i>Stany ITE mogą mieć różną multipletowość</i>	<i>23</i>
<i>Anomalna luminescencja</i>	<i>24</i>
<i>Kolejna droga ucieczki.....</i>	<i>25</i>
<i>Stany pośrednie istnieją zawsze</i>	<i>26</i>
<i>ITE/IVCT/CT.....</i>	<i>27</i>
<i>Zmiana energii pasm w funkcji ciśnienia.....</i>	<i>28</i>
<i>Relaksacja sieci.....</i>	<i>29</i>
<i>Wpływ wysokiego ciśnienia na przejścia IT oraz CTT</i>	<i>31</i>
Podsumowanie	34
d) Pozostałe osiągnięcia naukowe	35
5. Literatura	38

1. Imię i nazwisko

Sebastian Mahlik

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

doktor nauk fizycznych

Uniwersytet Gdański, Wydział Matematyki Fizyki i Informatyki, Instytut Fizyki Doświadczalnej, 2010 rok. Praca doktorska pt. „Stany ekscytonu pułapkowanego na jonach Eu^{2+} i Pr^{3+} w wybranych tlenkach i fluorkach” wykonana pod kierownictwem prof. dra hab. Marka Grinberga, obroniona z wyróżnieniem dnia 17 czerwca 2010 roku.

magister fizyki

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, 2005 roku. Studia magisterskie na specjalności: Fizyczne podstawy mikroelektroniki. Praca magisterska pt. „Właściwości optyczne cienkich warstw $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ otrzymanych metodą ablacji laserowej” wykonana pod kierownictwem dra Przemysława Płóciennika, obroniona dnia 15 lipca 2005 roku.

3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych

adiunkt naukowo-
dydaktyczny

01. 10. 2012 r. – obecnie

Uniwersytet Gdański, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Instytut Fizyki Doświadczalnej.

adiunkt naukowo-
badawczy

01.10.2010 r.- 30.09.2012 r.

Zatrudnienie w ramach projektu unijnego nr: WND-POIG.01.01.02-02-006/09 *Nowe wydajne luminofony do oświetleń i koncentratorów słonecznych*. Uniwersytet Gdański, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Instytut Fizyki Doświadczalnej, Zakład Spektroskopii Fazy Skondensowanej.

4. Osiągnięcie naukowe

Jako osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.) wskazuję jednotematyczny cykl dwunastu publikacji [H1-H12].

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Wpływ stanów pośrednich na własności spektroskopowe jonów lantanowców w matrycach dielektrycznych.

b) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe (autorzy, tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

[H1] S. Mahlik, M. Behrendt, M. Grinberg, E. Cavalli, M. Bettinelli, *Pressure effects on the luminescence properties of $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$* , *Optical Materials* **34** (2012) 2012-2016; IF(2012)=1.918

[H2] S. Mahlik, E. Cavalli, M. Bettinelli, M. Grinberg, *Luminescence of $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ and $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ at ambient and high hydrostatic pressures*, *Radiation Measurements*, **56** (2013) 1-5, IF(2013)=1.140

[H3] S. Mahlik, M. Grinberg, E. Cavalli, M. Bettinelli, *High pressure luminescence spectra of $\text{CaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$* , *Journal of Physics-Condensed Matter* **24** (2012), 215402, IF(2012)=2.355

[H4] S. Mahlik, M. Behrendt, M. Grinberg, E. Cavalli, M. Bettinelli, *High pressure luminescence spectra of $\text{CaMoO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$)*, *Journal of Physics-Condensed Matter* **25** (2013), 105502, IF(2013)=2.223

[H5] S. Mahlik, A. Lazarowska, B. Grobelna, M. Grinberg, *Luminescence of $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Ln}^{3+}$ at ambient and high hydrostatic pressure*, *Journal of Physics-Condensed Matter* **24** (2012) 485501, IF(2012)=2.355

[H6] S. Mahlik, A. Lazarowska, A. Speghini, M. Bettinelli, M. Grinberg, *Pressure evolution of luminescence in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{NbO}_2)_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x=1/2$ and $1/3$)*, *Journal of Luminescence* **152** (2014) 62-65, IF(2014)=2.719

[H7] S. Mahlik, A. Lazarowska, M. Grinberg, J. -P. R. Wells, M. F. Reid, *Pressure dependence of the emission in CaF₂:Yb²⁺*, Journal of Physics-Condensed Matter **27** (2015), 305501, IF(2015)=2.209

[H8] S. Mahlik, A. Lazarowska, A. Speghini, M. Bettinelli, M. Grinberg, *Temperature evolution of the luminescence decay of Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb₂O₆:Pr³⁺*, Journal of Physics-Condensed Matter **26** (2014) 165502, IF(2014)=2.346

[H9] S. Mahlik, A. Lazarowska, M. Grinberg, T.-C. Liu, R.-S. Liu, *Luminescence spectra of β-SiAlON/Pr³⁺ under high hydrostatic pressure*, The Journal of Physical Chemistry C **117** (2013), 13181-13186, IF(2013)=4.835

[H10] S. Mahlik, E. Cavalli, M. Amer, M., P. Boutinaud, *Energy levels in CaWO₄:Tb³⁺ at high pressure* Physical Chemistry Chemical Physics **17** (2015), 32341-32346, IF(2015)=4.449

[H11] S. Mahlik, A. Lazarowska, J. Ueda S. Tanabe, M. Grinberg, *Spectroscopic properties and location of the Ce³⁺ energy levels in Y₃Al₂Ga₃O₁₂ and Y₃Ga₅O₁₂ at ambient and high hydrostatic pressure*, Physical Chemistry Chemical Physics **18** (2016), 6683-6690; IF(2016)=4.123

[H12] M. Behrend, S. Mahlik, K. Szczodrowski, B. Kukliński, M. Grinberg *Spectroscopic properties and location of the Tb³⁺ and Eu³⁺ energy levels in Y₂O₂S under high hydrostatic pressure*, Physical Chemistry Chemical Physics **18** (2016), 22266-22275; IF(2016)=4.123

Wkład habilitanta do każdej z tych publikacji opisany jest w Załączniku nr 4.

Wkład współautorów przedstawiono w załączonych oświadczeniach w Załączniku nr 5.

W dalszej części autoreferatu referencje oznaczone literą H oraz liczbami, np. [H1], odnoszą się do prac stanowiących cykl publikacji, na którym opiera się niniejszy wniosek habilitacyjny (wypisane powyżej). Pozostałe referencje oznaczone są liczbami np. [1], pośród których pogrubioną czcionką, np. [3], zaznaczono prace wnioskodawcy nie wchodzące w skład jednotematycznego cyklu publikacji.

c) Omówienie celu i wyników osiągnięcia naukowego

Wstęp

Matryce dielektryczne domieszkowane jonami lantanowców od wielu lat znajdują zastosowania jako scyntylatory, katodoluminofory, materiały laserowe, luminofory do lamp jarzeniowych oraz luminofory do fotoluminescencyjnych znaków bezpieczeństwa. W ostatnich latach zainteresowanie tymi materiałami znacznie wzrosło ze względu na ich zastosowanie jako luminofory do diod luminescencyjnych (LED). Coraz częściej mówi się też o możliwości ich zastosowania w wyświetlaczach z emisją polową (FED), a także w fototerapii i w fotodiagnostyce medycznej. [1,2]

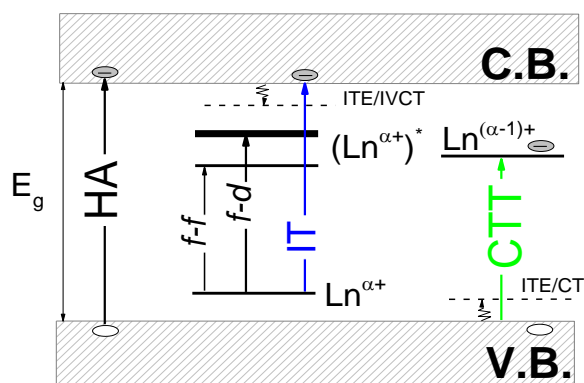
Stany elektronowe oraz przejścia elektronowe w układzie matryca-jon lantanowca

W elektronowej strukturze energetycznej matryc dielektrycznych domieszkowanych jonami lantanowców wyróżnić można trzy rodzaje stanów energetycznych.

Pierwszą grupę stanowią zlokalizowane poziomy energetyczne jonów lantanowców i są to zarówno poziomy konfiguracji podstawowej $4f^n$ (n – liczba elektronów; $n = 1, 2, \dots, 14$) jak i poziomy wyższych konfiguracji (np. $4f^{n-1}5d^1$).

Drugą grupę stanowią zdelokalizowane stany elektronowe tworzące pasma (m in. walencyjne oraz przewodnictwa).

Trzecią grupę stanowią stany pośrednie układu matryca-jon. Są to stany wzbudzone układu, w których jon lantanowca w matrycy znajduje się w zmienionym stanie ładunkowym $Ln^{(\alpha\pm)+}$ w stosunku do stanu podstawowego $Ln^{\alpha+}$ (α -oznacza stopień utlenienia, który w przypadku jonów lantanowców zazwyczaj wynosi: +3 lub +2). W literaturze stany te (pary elektron-dziura) bywają nazywane stanami charge transfer CT [3,4], intravalence charge transfer IVCT [5-8] lub stanami ekscytonowymi związanymi na domieszkach ITE (*impurity trapped exciton*). [9-12] Różnica w powyższych opisach polega na tym, iż w przypadku spułapkowania elektronu na domieszce ($Ln^{\alpha+}+e \rightarrow Ln^{(\alpha-1)+}$) w przypadku stanu CT zakłada się lokalizację dziury na najbliższych jonach ujemnych matrycy podczas gdy w stanie ITE zakłada się, iż dziura przyciągana dalekozasięgowym oddziaływaniem kulombowskim wytwarzanym przez jon $Ln^{(\alpha-1)+}$ związana jest na stanach rydbergowskich. Podobnie w przypadku lokalizacji dziury na domieszce ($Ln^{\alpha+}+h \rightarrow Ln^{(\alpha+1)+}$) w przypadku stanu IVCT zakłada się lokalizację elektronu na najbliższych jonach dodatnich matrycy podczas gdy model ITE zakłada, iż elektron przyciągany dalekozasięgowym oddziaływaniem kulombowskim wytwarzanym przez jon $Ln^{(\alpha-1)+}$ związany jest na stanach rydbergowskich.



Rys. 1 Schemat poziomów energetycznych oraz przejść promienistych w układzie matryca-jon lantanowca.

Na Rys. 1 zaprezentowano schematycznie strukturę energetyczną układu: matryca-jony domieszek. Czarnymi poziomymi liniami zaznaczono stany zlokalizowane jonów lantanowców. Dolna linia oznaczona symbolem $\text{Ln}^{\alpha+}$ przedstawia stan podstawowy, natomiast górne linie $(\text{Ln}^{\alpha+})^*$ symbolizują stany wzbudzone jonów lantanowców. Symbolem $\text{Ln}^{(\alpha-1)+}$ opisano stan wzbudzony jonu $\text{Ln}^{\alpha+}$, który po schwytaniu elektronu zmienia swój stan ładunkowy.[9] Liniami przerywanymi oznaczono stany pośrednie. Energia E_g określa przerwę energetyczną pomiędzy pasmami: walencyjnym (V.B.) oraz przewodnictwa (C.B.) zaznaczonymi szarymi prostokątami. Pomiedzy stanami energetycznymi wymienionymi powyżej możemy mieć do czynienia z trzema rodzajami przejść elektronowych. Przykładowe przejścia oznaczono pionowymi strzałkami na Rys.1.

Pierwszym rodzajem przejść elektronowych są przejścia pomiędzy stanami zlokalizowanymi lantanowców: są to przejścia wewnątrzkonfiguracyjne $4f^n \rightarrow 4f^n$ ($f-f$) oraz przejścia międzykonfiguracyjne $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ ($f-d$). Ponieważ elektrony znajdujące się na orbitalach $4f$ są ekranowane przez elektrony znajdujące się na orbitalach $5s$ oraz $5p$, wpływ oddziaływania sieci krystalicznej na strukturę energetyczną konfiguracji $4f^n$, a co za tym idzie również na przejścia $f-f$ jest niewielki. [13-16] Przejścia $f-f$ są zabronione zgodnie z regułą Laporte'a [16] ze względu na tą samą parzystość funkcji falowej stanu wzbudzonego oraz podstawowego i charakteryzują się wąskimi liniami o długich czasach zaniku (zazwyczaj w zakresie kilku ms). [17-20] Przejścia międzykonfiguracyjne są przejściami dozwolonymi, ze względu na przeciwne parzystości funkcji falowych stanu wzbudzonego i podstawowego; charakteryzują się szerokimi pasmami absorpcji oraz emisji, których położenie silnie zależy od otoczenia jonu lantanowca. [13], [23-25] Poziomy energetyczne konfiguracji $4f^{n-1}5d^1$ rozważane są jako sprzężenie poziomów energetycznych konfiguracji $4f^{n-1}$ oraz poziomów energetycznych elektronów konfiguracji $5d^1$. Przy czym, rozszczepienie poziomów konfiguracji $4f^{n-1}5d^1$ jest

zeterminowane przez silne oddziaływanie elektronów 5d z siecią i może być w najprostszym przypadku opisane teorią pola krystalicznego. [26], [27]

Drugim rodzajem przejść, które możemy wyróżnić w materiałach dielektrycznych domieszkowanych jonami lantanowców, są przejścia międzypasmowe związane z absorpcją światła przez matrycę (z ang. host absorption) HA. Przejścia te zachodzą pomiędzy stanami pasma walencyjnego a stanami pasma przewodnictwa, pozwalają więc określić energię przerwy energetycznej E_g . W wyniku przejścia HA elektron zostaje wzbudzony do pasma przewodnictwa, w skutek czego w paśmie walencyjnym powstaje dodatnio naładowana dziura. Oddziałujący kulombowsko układ elektron - dziura może następnie zostać spułapkowany na stanach atomów matrycy krystalicznej (czemu towarzyszy lokalna deformacja sieci) tworząc tzw. samopułapkujący się ekscyton (z ang. *self trapped exciton*) STE, który następnie może relaksować promieniście (luminescencja własna matrycy) lub transferować energię wzbudzenia do jonów domieszek. [1,2] Po wzbudzeniu HA jeden z nośników elektron lub dziura może również zostać spułapkowany na jonie lantanowca tworząc wówczas stany ITE.

Trzecią grupę przejść elektronowych stanowią przejścia z przeniesieniem ładunku pomiędzy poziomami zlokalizowanymi jonów lantanowców a zdelokalizowanymi stanami pasmowymi. Przejście z poziomów zlokalizowanych do pasma przewodnictwa jest nazywane przejściem jonizacyjnym IT (*ang. ionization transition*). W wyniku takiego przejścia otrzymujemy stan pośredni: jon lantanowca na $(\alpha+1)$ stopniu utlenienia oraz elektron w paśmie przewodnictwa ($\text{Ln}^{(\alpha+1)+} + e_{cb}$). Przejście z pasma walencyjnego do stanów lokalnych lantanowca jest nazywane przejściem z przeniesieniem ładunku CTT (*ang. charge transfer transition*). W wyniku takiego przejścia otrzymujemy stan pośredni: jon lantanowca na $(\alpha-1)$ stopniu utlenienia oraz dziurę w paśmie walencyjnym ($\text{Ln}^{(\alpha-1)+} + h_{vb}$). Zarówno w przypadku przejścia IT jak i CTT, jon $\text{Ln}^{(\alpha\pm)+}$ jest źródłem dalekozasięgowego potencjału kulombowskiego odpowiednio dla elektronu oraz dziury. Potencjał ten odpowiedzialny jest za kreowanie stanów ekscytonowych ITE.

W tym miejscu powinno się wspomnieć, iż oprócz ogólnej nazwy ITE w literaturze często spotyka się nazwy ekscytonu powiązane z konkretnym lantanowcem, i tak ekscyton zlokalizowany na jonie prazeodymu jest nazywany - praseodymium trapped exciton (PTE), zlokalizowany na terbie nazywany jest terbium trapped exciton (TTE), itd.

Model ekscytonu pułapkowanego na domieszce ITE

Model ekscytonu pułapkowanego na jonie domieszki, zaproponowany przez Reuta i Ryskina [28] dla jonów Pr^{3+} , następnie przez McClura i Pedriniego [29] dla jonów Eu^{2+} , zakłada lokalizację dziury na jonie domieszki, natomiast elektron po wzbudzeniu do pasma przewodnictwa pułapkowany jest na stanach elektronowych najbliższych jonów (na ligandach). Pełniejszy obraz daje model zaproponowany przez Grinberga i Mahlika w 2008 roku [9], w którym ujęto zarówno proces pułpkowania dziury po wzbudzeniu jonizacyjnym IT, jak i proces pułpkowania elektronu w skutek przejścia z przeniesieniem ładunku CTT. Korzystając z przybliżenia jednoelektronowego do opisu układów matryca-jon lantanowca, w zaproponowano następujący hamiltonian [9]:

$$H = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{CR}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Ln}}(\mathbf{r})|_{r < R} - \frac{e^2}{\varepsilon \cdot r} + V_{\text{latt}}(\Delta R, \mathbf{r}) \quad (1)$$

gdzie V_{Ln} jest lokalnym potencjałem krótkozasięgowym związanym z jonom $\text{Ln}^{\alpha+}$, V_{CR} jest periodycznym potencjałem sieci krystalicznej, natomiast potencjał $V_{\text{latt}}(\Delta R, \mathbf{r})$ opisuje reakcję sieci, gdy jon $\text{Ln}^{\alpha+}$ zmienia swój stopień utlenienia w skutek przejścia CT lub IT i jest sumą: energii związanej z lokalizacją-delokalizacją elektronu δ oraz energii relaksacji sieci LR.

Wielkość R stanowi średni dystans pomiędzy jonom centralnym $\text{Ln}^{\alpha+}$ a ligandami (pierwsza strefa koordynacyjna). Parametr r jest współrzędną elektronu, natomiast oznaczenie $r < R$ oraz $r > R$ mówi odpowiednio czy potencjał definiujemy wewnątrz, czy na zewnątrz pierwszej strefy koordynacyjnej.

Zależność $\frac{e^2}{\varepsilon \cdot r}$ opisuje długozasięgowy potencjał kulombowski kreowany przez jon $\text{Ln}^{(\alpha \pm 1)+}$ w kryształ, gdzie e – to ładunek elektronu, natomiast ε – to stała dielektryczna materiału. Wielkość ΔR opisuje zmianę położenia ligandów w skutek lokalnej relaksacji sieci wywołanej zmianą liczby elektronów w jonie centralnym.

Rozwiązania równania Schrödingera z hamiltonianem w postaci (1) mogą być dwojakiego rodzaju: stany zlokalizowane związane z lokalnym potencjałem V_{Ln} jonu $\text{Ln}^{\alpha+}$ opisywane za pomocą funkcji $\varphi_c(\mathbf{r})$ oraz stany zdelokalizowane związane z dalekozasięgowym oddziaływaniem kulombowskim opisywane za pomocą funkcji $F_{\text{nlm}}(\mathbf{r})$.

W ogólności funkcje te są ortogonalne [9]:

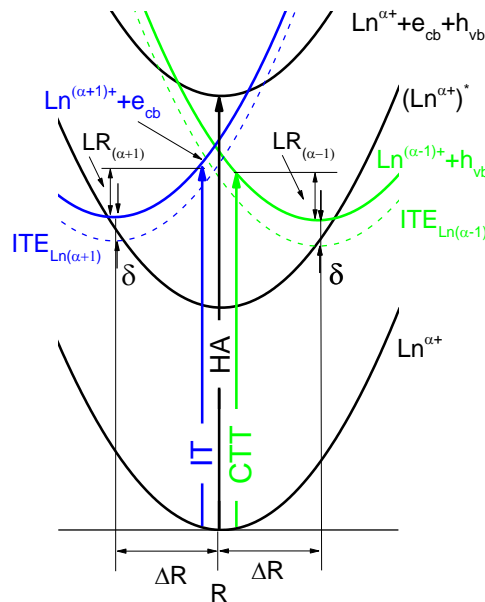
$$\int F_{\text{nlm}}^*(\mathbf{r}) \varphi_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2)$$

W przybliżeniu masy efektywnej [30] funkcje $F_{nlm}(\mathbf{r})$ są funkcjami wodoropodobnymi opisywanymi przez liczby kwantowe n, l, m_l , natomiast stany energetyczne tworzą strukturę wodoropodobnych stanów rydbergowskich, których energię możemy wyznaczyć z zależności:

$$E_{nlm}^* = \frac{1}{n^2} Ry \frac{m^*}{\epsilon^2} \quad (3)$$

gdzie Ry – stała Rydberga wyrażona w jednostkach energii, $Ry=13.6$ eV, m^* – bezwymiarowa masa efektywna elektronu/dziury (wyrażona w jednostkach masy elektronu), ϵ – to stała dielektryczna materiału.

Na Rys.2 zaprezentowano diagram konfiguracyjny obrazujący strukturę energetyczną jonu lantanowca $Ln^{\alpha+}$ w matrycy krystalicznej.



Rys. 2 Diagram konfiguracyjny przedstawiający strukturę energetyczną układu jon lantanowca-matryca. Stany pośrednie zaznaczono niebieskim oraz zielonym kolorem.

Najniżej położona czarna parabola oznaczona jako $Ln^{\alpha+}$ reprezentuje poziom podstawowy, natomiast wyżej położona czarna parabola oznaczona jako $(Ln^{\alpha+})^*$ reprezentuje najniżej położony poziom wzbudzony jonu lantanowca.

Najwyżej położona czarna parabola, przesunięta w stosunku do stanu podstawowego o energię E_g oznaczona jako $Ln^{\alpha+}+e_{cb}+h_{vb}$ odpowiada stanowi wzbudzonemu układu, w którym mamy swobodną dziurę w paśmie walencyjnym oraz swobodny elektron w paśmie przewodnictwa, natomiast jon lantanowca $Ln^{\alpha+}$ znajduje się w stanie podstawowym. Jak już

wspominano, zarówno elektron jak i dziura mogą zostać schwytane przez jon lantanowca tworząc następnie stan ekscytonowy ITE.

Niebieska parabola oznaczona jako $\text{Ln}^{(\alpha+1)+} + e_{\text{cb}}$ reprezentuje stan układu, w którym dziura jest pułapkowana na jonie lantanowca ($\text{Ln}^{(\alpha+1)+}$), natomiast elektron znajduje się w paśmie przewodnictwa (e_{cb}) co odpowiada sytuacji po przejściu IT. Uwolniony do pasma przewodnictwa elektron przyciągany jest potencjałem kulombowskim dziury czego konsekwencją jest powstanie stanów ekscytonowych $\text{ITE}_{\text{Ln}(\alpha+1)}$ (zaznaczone niebieską przerywaną linią na Rys. 2). Brak elektronu na jonie lantanowca powoduje zbliżenie się otaczających domieszkę ujemnych jonów sieci czyli relaksację sieci powodującą obniżenie energii układu o energię $\text{LR}_{(\alpha-1)}$.

Zielona parabola oznaczona jako $\text{Ln}^{(\alpha-1)+} + h_{\text{vb}}$ odpowiada stanowi układu, w którym elektron związany jest na jonie lantanowca ($\text{Ln}^{(\alpha-1)+}$), natomiast dziura znajduje się w paśmie walencyjnym co odpowiada sytuacji po przejściu CTT. Dziura z pasma walencyjnego przyciągana jest potencjałem kulombowskim pochodzącym od jonu $\text{Ln}^{(\alpha-1)+}$ czego konsekwencją jest powstanie stanów ekscytonowych $\text{ITE}_{\text{Ln}(\alpha-1)}$ (zaznaczone zieloną przerywaną linią na Rys. 2). Dodatkowy elektron na jonie domieszki powoduje oddalenie otaczających domieszkę ujemnych jonów sieci czyli relaksację sieci powodującą obniżenie energii układu o wartość $\text{LR}_{(\alpha-1)}$.

Zgodnie z obecnie obowiązującym stanem wiedzy nie istnieje kompleksowy model wiążący wpływ własności fizyko-chemicznych układów na wartość energii relaksacji sieci. Większej energii relaksacji spodziewamy się dla głębiej energetycznie zlokalizowanych domieszek oraz w przypadku kryształów bardziej jonowych. Energia ta z pewnością zależy od najbliższego otoczenia domieszki, które tworzą jony ujemne (pierwsza strefa koordynacyjna). Najmniejsza energia relaksacji sieci jest spodziewana gdy najbliższe otoczenie jonu domieszki tworzy wysoką symetrię z możliwie wysoką liczbą koordynacyjną. Energia relaksacji sieci zazwyczaj opisywana jest zależnością $S\hbar\omega$, gdzie S jest bezwymiarowym parametrem Huanga-Rhysa, który jest miarą sprzężenia stanu elektronowego z siecią, $\hbar\omega$ jest energią modu oddychającego. [1,17] Dla przejść typu IT oraz CT, S przyjmuje zazwyczaj wartość większą niż 10 (energii relaksacji w zakresie 3000-8000 cm^{-1}), podczas gdy dla przejść elektronowych wewnątrz centrum luminescencji wartość S wynosi zazwyczaj 4-5 dla przejść międzykonfiguracyjnych typu $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ (energii relaksacji najczęściej w zakresie 1000-5000 cm^{-1}) oraz zero dla przejść wewnątrz- konfiguracyjnych typu $4f^n \rightarrow 4f^n$. [1, 13, 17]

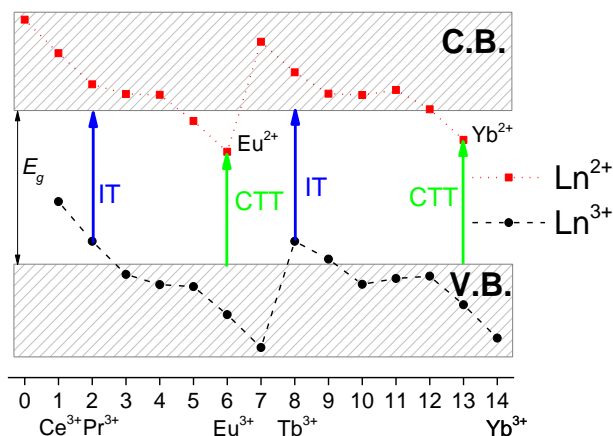
Pułapkowanie elektronów (dziur) na stanach ekscytonowych powoduje dodatkowe obniżenie energii układu o energię reakcji ekscytonu δ . Energia ta zależy przede wszystkim od rodzaju matrycy i w mniejszym stopniu od jonu lantanowca, na którym tworzy się stan ekscytonowy.[12] Należy zaznaczyć, iż dotychczas energia ta nie została jednoznacznie określona zarówno doświadczalnie jak i teoretycznie. Należy się jednak spodziewać, iż energia ta nie przekracza kilkuset cm^{-1} . [12]

Relaksacja stanów ekscytonowych może prowadzić do obsadzenia stanów zlokalizowanych jonów domieszki lub do zjawiska luminescencji ekscytonowej czyli tzw. emisji anomalnej.[31] Model ITE został wielokrotnie użyty przez nasz zespół do opisu wygaszania emisji w jonach Pr^{3+} oraz Tb^{3+} w matrycach dielektrycznych [32-34],[35],[36], [H1-H6] oraz w opisie anomalnej luminescencji Eu^{2+} oraz Yb^{2+} we fluorkach [37], [38-40], [H7]

Położenie poziomów jonów lantanowców względem krawędzi pasm

Informacja o położeniu poziomów energetycznych jonów lantanowców względem krawędzi pasm oraz stanów ekscytonowych stanowi klucz do zrozumienia własności optycznych matryc dielektrycznych domieszkowanych jonami lantanowców. Podstawowym warunkiem otrzymania wydajnej luminescencji jest to, aby stan początkowy ($\text{Ln}^{\alpha+}$)* i końcowy ($\text{Ln}^{\alpha+}$) biorące udział w przejściu nie były zdegenerowane z pasmem przewodnictwa. W przypadku bowiem gdy poziom wzbudzony ($\text{Ln}^{\alpha+}$)* znajduje się w paśmie przewodnictwa nie obserwuje się emisji pochodzącej z tego stanu. Im wyższy jest stan ładunkowy danego jonu lantanowca (2+, 3+, 4+), tym niżej leży jego poziom podstawowy w stosunku do pasma przewodnictwa. [13] Degeneracja stanów jonu domieszki z pasmem przewodnictwa dotyczy więc przede wszystkim jonów dwuwartościowych Ln^{2+} .

Korzystając z danych literaturowych dotyczących materiałów nieorganicznych domieszkowanych jonami lantanowców, zwłaszcza z energii przejść CTT oraz przejść międzykonfiguracyjnych $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ w wielu matrycach nieorganicznych, Pieter Dorenbos zaprezentował diagram obrazujący położenia poziomów podstawowych wszystkich lantanowców w stosunku do krawędzi pasm danej matrycy [41], [42], [43]. Przykładowy diagram tego typu zaprezentowano na Rys.3. Czerwonym kolorem zaznaczono położenia poziomów podstawowych jonów dwuwartościowych, kolorem czarnym oznaczono poziomy podstawowe jonów trójwartościowych.



Rys. 3 Diagram przedstawiający energie stanów podstawowych jonów lantanowców trójwartościowych Ln^{3+} (czarne punkty) oraz dwuwartościowych Ln^{2+} (czerwone punkty) w odniesieniu do krawędzi pasma walencyjnego (V.B.) oraz przewodnictwa (C.B.). n jest liczbą elektronów konfiguracji $4f^n$ jonów Ln^{3+} . Strzałkami pionowymi zaznaczono przejścia IT oraz CTT dla wybranych jonów.

Charakterystyczne krzywe („zygzaki”) łączące punkty odpowiadające poziomom podstawowym kolejnych lantanowców [43] są zgodne z półempirycznie wyznaczoną krzywą otrzymaną przez Nakazawę [44, 45]. Kształty te w niezmienionej postaci można przenieść do innych matryc; zmienia się natomiast odległość pomiędzy „zygzakami”.

Aby określić strukturę energetyczną układu w sposób zaprezentowany na Rys. 3 (opisujący położenie wszystkich jonów Ln^{2+} oraz Ln^{3+} względem krawędzi pasm danej matrycy) należy znać wartość energii E_g , energię przejścia CTT oraz energię przejścia IT.

Przejście CTT często obserwowane jest jako szerokie pasmo w widmie absorpcji/wzbudzenia trójwartościowych jonów lantanowców zwłaszcza Eu^{3+} oraz Yb^{3+} . Przejście CTT dla jonu domieszki Ln^{3+} definiuje się jako wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do stanów lokalnych Ln^{2+} . Energia przejścia pomiędzy pasmem walencyjnym a poziomami podstawowymi jonów lantanowców jest najmniejsza w przypadku jonów Eu^{2+} oraz Yb^{2+} (Rys. 3). W wielu matrycach daje to możliwość obserwacji pasm absorpcji związanych z przejściem CTT nienakrywających się z przejściami pasmo-pasmo. Ponadto emisja jonów Eu^{3+} znajduje się w zakresie widzialnym, w przeciwieństwie do emisji Yb^{3+} w zakresie podczerwieni, co powoduje że jony Eu^{3+} są najczęściej używane do wyznaczania energii CTT. Dla pozostałych jonów energia CTT zazwyczaj przewyższa energię przerwy energetycznej co powoduje trudności w jej jednoznacznym określeniu. [46] Korzystając z otrzymanej energii przejścia CTT dla wybranego jonu lantanowca Ln^{3+} możemy wyznaczyć

położenie poziomów wszystkich dwuwartościowych jonów lantanowców (Ln^{2+}) w stosunku do krawędzi pasma walencyjnego.

Położenie względem pasma przewodnictwa poziomów podstawowych wszystkich trójwartościowych jonów lantanowców można określić, jeżeli znana jest energia przejścia IT dla jednego wybranego jonu. Przejścia IT definiujemy jako wzbudzenie elektronu ze stanów zlokalizowanych domieszki do pasma przewodnictwa. Przejść tych należy się spodziewać w widmach wzbudzenia jonów Tb^{3+} oraz Pr^{3+} ze względu na to, że energie IT są w ich przypadku najmniejsze i mogą być obserwowane jako szerokie pasma w widmach wzbudzenia, najczęściej w zakresie UV. W tym miejscu należy nadmienić, iż poziom podstawowy Ce^{3+} znajduje się wyżej niż poziom podstawowy jonów Tb^{3+} oraz Pr^{3+} . Jednakże w przypadku jonu Ce^{3+} , charakteryzującego się nisko leżącymi stanami wyższej konfiguracji 5d, trudno jest określić energię przejścia IT na tle silnego przejścia absorpcyjnego $f-d$. Energię stanu podstawowego jonu Ce^{3+} możemy jednak określić z energii termicznej jonizacji (czyli termicznego przeniesienia ładunku ze stanu wzbudzonego 5d jonu Ce^{3+} do pasma przewodnictwa) czego przykład zaprezentowano w pracy [H11].

W przypadku domieszkowania matryc tlenkowych jonami Pr^{3+} oraz Tb^{3+} aby wyznaczyć energię przejścia jonizacyjnego można dodatkowo skorzystać z empirycznego modelu opracowanego przez Philippea Boutinaud wraz ze współpracownikami [5-8] nazywanego przez autorów IVCT (z ang. Inter-Valence Charge Transfer). Model ten bierze pod uwagę dystans pomiędzy jodem centralnym (Pr^{3+} , Tb^{3+}) oraz kationami odpowiedzialnymi za tworzenie pasma przewodnictwa oraz elektrojemność optyczną χ_{opt} [47] i pozwala wyznaczyć energię przejścia E_{IVCT} z poziomu podstawowego jonu Pr^{3+} oraz Tb^{3+} do pasma przewodnictwa.

Spektroskopia wysokociśnieniowa

Wiodącą techniką eksperymentalną stosowaną w ramach niniejszej pracy była spektroskopia wysokociśnieniowa. Obejmowała ona pomiary widm luminescencji, widm luminescencji czasowo rozdzielonych z jednoczesnym pomiarem profili zaniku luminescencji, widm rozproszenia ramanowskiego oraz widm wzbudzenia luminescencji. Wysokie ciśnienia do 400 kbar (40 GPa) otrzymywano za pomocą komór z kowadłami diamentowymi (DAC) typu Merrill-Basset, pozwalającymi pracować w zakresie spektralnym powyżej 250 nm w zakresie temperatur od 10 K do 400 K. [48, 49, 12]

Wysokie ciśnienie hydrostatyczne, podobnie jak temperatura, pole elektryczne czy magnetyczne jest jednym z zewnętrznych czynników mogących wywoływać zmiany w

strukturze energetycznej badanych materiałów. Podstawowy wpływ ciśnienia polega na zmniejszaniu objętości materiału V , a co za tym idzie, na zmniejszaniu odległości pomiędzy atomami tworzącymi materiał. Zmiany objętości zależą od przyłożonego ciśnienia oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej K (odwrotność sprężystości objętościowej B_0), cechującego dany materiał [50, 51]:

$$K = \frac{1}{B_0} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4)$$

Badane w pracy materiały miały znacząco różne moduły sprężystości, jednakże mieszczące się w zakresie od kilkudziesięciu do ponad 200 GPa. Warto sobie uzmysłowić, iż zakres stosowanych ciśnień (do 40 GPa) pozwalał na zmianę odległości międzyatomowych w badanych materiałach od kilku do ok. 30 %. Jak duże zmiany w strukturze energetycznej badanych układów może powodować taka zmiana odległości międzyatomowych zaprezentowano w dalszej części niniejszej pracy.

Próbki

Materiały do badań zostały pozyskane w ramach współpracy międzynarodowej i krajowej z zespołami naukowymi, którymi kierują:

- *prof. Marco Bettinelli (Laboratory of Solid State Chemistry, DB, Università a di Verona, and INSTM, UdR Verona, Verona, Italy)*
- *prof. Philippe Boutinaud (Clermont Université, ENSCCF, Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Clermont-Ferrand and CNRS, Aubière)*
- *prof. Enrico Cavalli (Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, Università a di Parma, Parma, Italy)*
- *prof. Ru Shi Liu (Department of Chemistry, Taiwan National University, Taiwan)*
- *prof. Setsuhisa Tanabe (Graduate School of Human and Environmental Studies, Division of Materials Function, Kyoto University, Japan)*
- *prof. Mike Reid (MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology and Department of Physics and Astronomy, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand)*
- *dr hab. Beata Grobelna (Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Polska)*

Cel pracy

Celem pracy było określenie wpływu stanów pośrednich na własności luminescencyjne materiałów dielektrycznych domieszkowanych jonami lantanowców.

W ramach pracy badano wpływ stanów pośrednich na luminescencję jonów Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} a także Yb^{2+} w matrycach dielektrycznych. Ponadto badano wpływ stanów pośrednich na przejścia optyczne w matrycy zachodzące bez udziału domieszek.

Badania koncentrowały się na pomiarach spektroskopowych w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych, otrzymywanych w komorach z kowadłami diamentowymi. Zmiany ciśnienia powodowały znaczące zmiany w strukturach energetycznych badanych układów, co obserwowano bezpośrednio poprzez zmiany położenia pasm emisji oraz absorpcji/wzbudzenia lub pośrednio poprzez wygaszanie lub nasilanie luminescencji.

Szczegółowe cele pracy obejmowały:

1. Zbudowanie warsztatu doświadczalnego pozwalającego na szereg badań spektroskopowych w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych otrzymywanych w komorach z kowadłami diamentowymi obejmującego:

-pomiarów widm luminescencji rozdzielonej w czasie z jednoczesnym pomiarem profili zaniku w funkcji temperatury

-pomiarów widm Ramana

-pomiarów widm wzbudzenia luminescencji

2. Określenie zmiany w funkcji ciśnienia:

-położenia poziomów wzbudzonych jonów lantanowców względem poziomu podstawowego,

-energii przejść CTT oraz IT oraz położenia stanów pośrednich,

-energii relaksacji sieci po wzbudzeniu jonu domieszki,

-przerwy energetycznej E_g matrycy dielektrycznej,

-głębokości pułapek odpowiedzialnych za luminescencję przedłużoną w czasie,

3. Analizę otrzymanych wyników spektroskopowych, prowadzącą do:

-określenia struktury energetycznej badanych układów oraz do określenia natury przejść promienistych i bezpromienistych.

-określenia natury przekazu energii pomiędzy pasmami a poziomami domieszek oraz pomiędzy poziomami zlokalizowanymi domieszek.

4. Stworzenie spójnego modelu opisującego układy matryca-jon domieszki z uwzględnieniem stanów pośrednich

Omówienie cyklu prac [H1-H12]

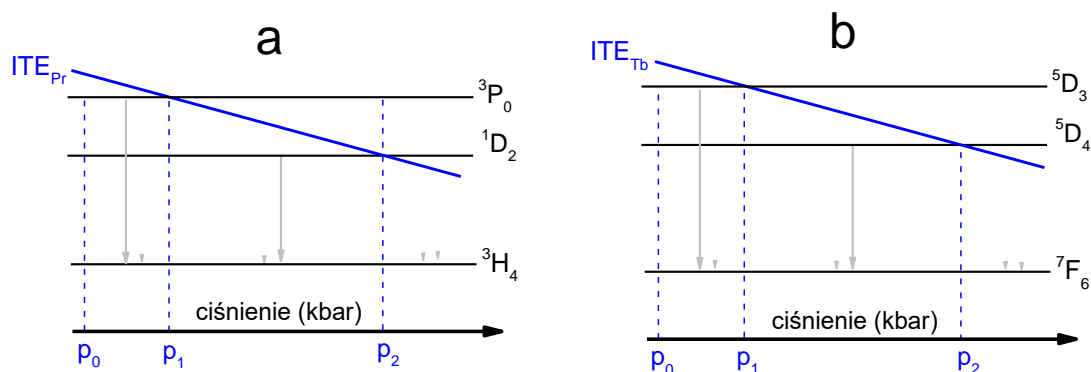
Wpływ stanów pośrednich na luminescencję jonu Pr^{3+}

W pracy [H1] badano wpływ wysokiego ciśnienia na własności spektroskopowe materiału $CaWO_4$ domieszkowanego jonami Pr^{3+} . [52] Wzrost ciśnienia powodował spadek intensywności przejść ze stanów wzbudzonych jonów Pr^{3+} (3P_0 a następnie 1D_2) czemu towarzyszyło skracanie się czasu zaniku tych przejść. Efekt ten, obserwowany już wcześniej w materiałach tlenkowych domieszkowanych jonami Pr^{3+} , tłumaczy się zwiększającym się przekazem energii pomiędzy poziomami lokalnymi jonów Pr^{3+} za pośrednictwem stanów ITE. [32-34], [35], [36] Mianowicie, wraz ze wzrostem ciśnienia następuje obniżanie się energii stanu ITE w stosunku do energii poziomów wzbudzonych jonów domieszki, powodując wygaszanie emisji z kolejnych stanów wzbudzonych. Energia z wygaszanego stanu wzbudzonego jest przekazywana bezpromieniście przez stan ITE do niżej leżących stanów wzbudzonych jonu Pr^{3+} . W skrajnym przypadku, gdy energia stanu ITE jest niższa niż energia najniższego stanu wzbudzonego, bezpromienisty przekaz energii może zachodzić poprzez stan ITE bezpośrednio do stanu podstawowego jonu domieszki powodując całkowite wygaszenie luminescencji.

Z powodu ograniczonego zakresu stosowanych ciśnień, we wcześniej badanych materiałach tlenkowych domieszkowanych jonami Pr^{3+} , obserwowano indukowane wysokim ciśnieniem wygaszanie włącznie jednego z poziomów emisyjnych: poziomu o wyższej energii 3P_0 [34, 36] lub poziomu o niższej energii 1D_2 [32, 33, 35] (w przypadku braku emisji z poziomu 3P_0 w ciśnieniu atmosferycznym). W pracy [H1] po raz pierwszy udało się zaobserwować całkowite wygaszanie emisji: 3P_0 oraz 1D_2 wraz ze wzrostem ciśnienia. Znając odpowiednie wartości energii kolejnych stanów wzbudzonych a także ciśnienia, w których następuje wygaszenie emisji z tych stanów można wyznaczyć zmianę energii ITE w funkcji ciśnienia.

Wykres na Rys. 4 (a) pokazuje zmianę położenia stanu ekscytonowego ITE względem poziomów 3P_0 oraz 1D_2 jonów Pr^{3+} . Znając energię poszczególnych stanów 3P_0 oraz 1D_2 oraz ciśnienia w jakich następuje zrównanie energii tych stanów ze stanem ITE (p_1 oraz p_2) można wyznaczyć strukturę energetyczną układu w ciśnieniu atmosferycznym.

Oczywiście metoda ta może być stosowana również w przypadku innych jonów lantanowców, w przypadku których obserwuje się wygaszenie emisji z kolejnych stanów wzbudzonych na przykład: jonów Tb^{3+} co przedstawiono na Rys. 4 (b)



Rys.4 Położenie wybranych poziomów energetycznych w funkcji ciśnienia (a) jonu Pr^{3+} oraz (b) jonu Tb^{3+} , w odniesieniu do stanu ITE.

Opisana metoda wyznaczania poziomów energetycznych układów matryca-jon bazująca na wysokociśnieniowej spektroskopii, pozwalająca wyznaczyć położenia poziomów lantanowców jest użyteczna przede wszystkim w materiałach domieszkowanych jonami lantanowców, w których nie można wyznaczyć energii przejścia jonizacyjnego IT z widma wzbudzenia, ze względu na nakrywanie się przejścia IT z przejściami pasmo-pasmo (na przykład w $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$).

W przypadku materiału CaWO_4 mamy do czynienia ze skokową zmianą energii stanów wywołaną przejściem fazowym z fazy o strukturze szelitu do fazy o strukturze fergusonitu w ciśnieniu 100 kbar. [53, 54] Aby przewidzieć kierunek zmian energii ITE podczas przejścia fazowego trzeba wziąć pod uwagę średnią odległość pomiędzy jodem centralnym a otaczającymi go jonami w obydwu fazach. Jeżeli przy przejściu fazowym odległość ta ulegają zmniejszeniu, to należy się spodziewać zmniejszenia energii stanu ITE. Dokładne jednak wyznaczenie odpowiednich energii jest bardzo trudne ze względu na następujące jednocześnie zmiany koordynacji oraz symetrii. Położenia stanów Pr^{3+} względem stanu ITE w ciśnieniu atmosferycznym udało się wyznaczyć korzystając z metody opisanej powyżej, dopiero poprzez analizę spektroskopową dwóch materiałów $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ oraz $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ [55], co pokazano w pracy [H2].

Wpływ stanów pośrednich na luminescencję jonu Tb^{3+}

Dotychczasowe badania skupiały się wyłącznie na badaniu wpływu stanów ITE na własności optyczne jonów Pr^{3+} [32-34],[35],[36], [H1] oraz Eu^{2+} . [37], [38-40] W pracy [H2] **po raz pierwszy eksperymentalnie pokazano wpływ stanu ITE na własności spektroskopowe jonów Tb^{3+}** . W pracy badano własności optyczne matrycy CaWO_4 domieszkowanej jonami Tb^{3+} i porównywano je z własnościami materiału $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$. Wraz ze wzrostem ciśnienia

obserwowano wygaszenie emisji pochodzącej z poziomów wzbudzonych jonów Tb^{3+} : 5D_3 a następnie 5D_4 , czemu towarzyszyło skracanie się czasów zaniku. Efekt ten, wytłumaczono wpływem stanów ITE na przejścia optyczne w Tb^{3+} , podobnie jak to miało miejsce w przypadku domieszkowania matrycy jonami Pr^{3+} . Mianowicie, wraz ze wzrostem ciśnienia następuje obniżanie się energii stanu ITE w stosunku do energii poziomów wzbudzonych jonów Tb^{3+} : 5D_3 a następnie 5D_4 , powodując wygaszanie emisji z tych stanów. Energia wzbudzenia z wygaszanego stanu wzbudzonego jest przekazywana bezpromieniście przez stan ITE do niżej leżących stanów jonu Tb^{3+} . Podobne wyniki otrzymano również w przypadku matrycy $CaMoO_4$ domieszkowanej jonami Tb^{3+} co zaprezentowano w pracy [H4].

Wpływ stanów pośrednich na luminescencję matrycy

W pracy [H3] badano wpływ wysokiego ciśnienia na własności spektroskopowe materiału $CaMoO_4$ domieszkowanego jonami Pr^{3+} . [56] Podobnie jak to miało miejsce w materiale $CaWO_4:Pr^{3+}$ tutaj również zaobserwowano ciśnieniowe wygaszanie luminescencji związanej z przejściami $f-f$, co wytłumaczono wpływem stanów ITE.

Oprócz przejść $f-f$ związanych z jonami Pr^{3+} materiał $CaMoO_4:Pr^{3+}$ charakteryzuje się szerokopasmową emisją własną matrycy w zakresie spektralnym 400-700 nm. Wraz ze wzrostem ciśnienia obserwowano spadek intensywności emisji matrycy czemu towarzyszyło skracanie się jej czasu zaniku.

W tym miejscu należało zadać następujące pytania: Jaki mechanizm powoduje tak silne wygaszanie emisji matrycy wraz ze wzrostem ciśnienia? Jaki wpływ na własności luminescencyjne matrycy mają stany pośrednie?

Aby na pytania te odpowiedzieć trzeba było porównać wpływ wysokiego ciśnienia na emisję pochodzącą od niedomieszkowanego materiału $CaMoO_4$ oraz materiału domieszkowanego jonami Pr^{3+} oraz Tb^{3+} , co uczyniono w pracy [H4].

Zarówno w przypadku domieszkowanego oraz niedomieszkowanego materiału wraz ze wzrostem ciśnienia obserwowano nieznaczne przesuwanie się maksimum pasma emisji matrycy, w kierunku wyższych energii, związane ze zmianami struktury energetycznej (zmianą przerwy energetycznej). Co jednak ważniejsze, niedomieszkowana matryca charakteryzowała się intensywną luminescencją w całym zakresie zastosowanych ciśnień do 300 kbar. W przeciwieństwie do niedomieszkowanego materiału $CaMoO_4$, w materiałach domieszkowanych jonami Pr^{3+} oraz Tb^{3+} luminescencja własna matrycy gasła wraz ze wzrostem ciśnienia, czemu towarzyszyło silne skracanie czasu zaniku luminescencji. Luminescencja matrycy została kompletnie wygaszona powyżej ciśnienia 106 kbar w

materiale $\text{CaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$ oraz 120 kbar w przypadku $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$. Zaobserwowane zmiany wytłumaczono zwiększającym się przekazem energii ze stanów matrycy do stanów ITE, a następnie do jonów lantanowców. Wynik ten pokazał jednoznacznie, że **stany ITE mogą wpływać nie tylko na przejścia optyczne pomiędzy poziomami jonów domieszek, ale również na przejścia optyczne związane z matrycami i w sposób znaczący uczestniczyć w transferze energii od matrycy do domieszki.**

Należy jeszcze wspomnieć, że w pracy [H4] po raz pierwszy zaprezentowano widma rozproszenia ramanowskiego otrzymane w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych, zbadane na nowym stanowisku pomiarowym, dostosowanym do pomiarów w komorach z kowadłami diamentowymi. Pomiarzy te pozwoliły w sposób jednoznaczny kontrolować przejścia fazowe z fazy o strukturze szelitu do fazy o strukturze fergusonitu [57, 58] występujące w ciśnieniu około 80 kbar w materiale CaMoO_4 .

Zmiana sposobu myślenia

Dla szeregu materiałów domieszkowanych jonami Pr^{3+} oraz Tb^{3+} wykazano, że zwiększanie ciśnienia powoduje wygaszanie emisji pochodzącej od tych jonów. Proces wygaszeniowy wytłumaczono wpływem stanów pośrednich ITE oraz ich zmianą wraz ze wzrostem ciśnienia. [32-34],[35],[36], [H1-H4] Należało jednak odpowiedzieć na pytanie: dlaczego we wszystkich obserwowanych do tej pory materiałach obserwowano wygaszenie? Ponadto, należało wyjaśnić: czy wygaszenie spowodowane stanami ITE będzie dotyczyło również innych jonów domieszek? Wiadomo, że w przypadku niektórych matryc następuje poszerzenie się przerwy energetycznej wraz ze wzrostem ciśnienia (np. YVO_4 [13]), co mogłoby sugerować zwiększanie się energii krawędzi pasma przewodnictwa, a co za tym idzie również energii stanów ITE. Tymczasem w przeprowadzonych analizach zawsze otrzymywano zmianę odwrotną polegającą na liniowym obniżaniu się energii stanu ITE w funkcji ciśnienia. Aby poradzić sobie z tym problemem należało **zmienić sposób myślenia i przestać rozważać zmianę energii stanu ITE, a zacząć rozważać zmianę położenia poziomów konfiguracji $4f^n$ w funkcji ciśnienia.**

W pracy [59] z 2012 roku Pieter Dorenbos zademonstrował prosty model, w którym zaproponował, że położenie poziomów podstawowych jonów lantanowców względem poziomu próżni zmienia się w sposób liniowy wraz ze zmniejszającą się odległością jon centralny-ligandy. Punktem wyjścia tego modelu jest określenie energii wiązania elektronu na powłoce f (energii jonizacji) dla swobodnych jonów lantanowców dwuwartościowych $E_0(Ln^{2+}, n)$ oraz trójwartościowych $E_0(Ln^{3+}, n)$; gdzie n - to liczba elektronów na powłoce f .

Energie te w stosunku do poziomu próżni wynoszą odpowiednio $E_0(Ln^{2+}, 7) = -24,92$ eV oraz $E_0(Ln^{3+}, 6) = -42,97$ eV. Po umieszczeniu jonu w matrycy energie te są zmniejszone poprzez elektrostatyczne oddziaływania elektronów na powłocę f z jonami sieci. Energie jonizacji jonów dwuwartościowych $E(Ln^{2+}, n)$ oraz trójwartościowych $E(Ln^{3+}, n)$ w matrycy opisano następującymi relacjami:

$$E(Ln^{2+}, n + 1) = E_0(Ln^{2+}, n + 1) + 1440 \frac{2}{R_{2+}} \quad (5)$$

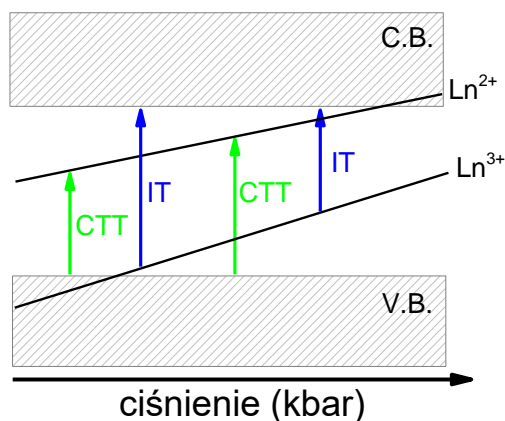
$$E(Ln^{3+}, n) = E_0(Ln^{3+}, n) + 1440 \frac{3}{R_{3+}} \quad (6)$$

W powyższych zależnościach energia wyrażona jest w eV natomiast R_{2+} , oraz R_{3+} oznaczają efektywne promienie jonowe wyrażone w pm [59] proporcjonalne do promieni jonowych odpowiednio dla Ln^{2+} oraz Ln^{3+} .

W pracy Grinberga i Mahlika [9] zaproponowano, że energia stanu ITE może być opisana funkcją $1/R^m$ (R-średnia odległość jon centralny–ligandy) gdzie potęga m zależy od przyjętego modelu: m=1 dla klasycznego potencjału elektrostatycznego (potencjał Madelunga), m=2 odpowiada energii elektronu w studni potencjału, m=5 energia elektronu w polu krystalicznym, m=12 reprezentuje międzyjonowe oddziaływanie opisywane przez potencjał Lenarda-Jonesa. Okazało się jednak, iż w stosowanym zakresie ciśnień, w którym względna zmiana odległości R nie przekracza kilkudziesięciu procent, wystarczy wziąć pod uwagę wyłącznie oddziaływanie kulombowskie czyli zależność $1/R$. Co ciekawe, taka sama zależność $1/R$ pojawia się również w modelu IVCT opisywanym przez Philippe’a Boutinaud. [5-8]

Podsumowując powyższe modele wyciągnięto następujący wniosek: **wraz ze wzrostem ciśnienia następuje liniowa zmiana położenia poziomów podstawowych jonów lantanowców względem pasm. Zmiana ta jest jednakowa dla wszystkich jonów lantanowców o danej wartościowości i jest proporcjonalna do $1/R$.**

Opisywany model można przedstawić za pomocą prostego diagramu zaprezentowanego na Rys. 5, w którym są rozważane jedynie zmiany położenia poziomów podstawowych jonów lantanowców wraz ze wzrostem ciśnienia. Nie bierzemy pod uwagę wywołanych ciśnieniem zmian energii pasma przewodnictwa oraz pasma walencyjnego. Przy takim założeniu wyraźnie widać, że wraz ze wzrostem ciśnienia energia przejścia IT (oraz energia stanów $ITE_{Ln^{3+}}$) powinna maleć co jest zgodne z obserwacjami dla jonów Pr^{3+} oraz Tb^{3+} , natomiast energia przejścia CTT (oraz energia stanów $ITE_{Ln^{2+}}$) powinna rosnąć.



Rys. 5 Zależność energii poziomów podstawowych jonów lantanowców dwu- oraz trójwartościowych względem pasm w funkcji ciśnienia.

Opisany powyżej sposób myślenia zaczął formułować się już w pracach [H1-H4] jednakże stał się niezbędny do opisu zjawisk obserwowanych w pracy [H5]. W pracy tej badano własności spektroskopowe materiałów $Gd_2(WO_4)_3$ domieszkowanych jonami Pr^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} oraz Dy^{3+} . Korzystając z danych spektroskopowych udało się skonstruować diagram prezentujący położenia poziomów podstawowych wszystkich dwu oraz trójwartościowych jonów lantanowców w stosunku do krawędzi pasm.

W przeciwieństwie do materiałów $Gd_2(WO_4)_3$ domieszkowanych jonami Tb^{3+} i Pr^{3+} , w przypadku których obserwowano silne wygaszenie emisji $f-f$, w materiałach domieszkowanych jonami Eu^{3+} oraz Dy^{3+} luminescencja $f-f$ pozostawała stabilna w całym zakresie zastosowanych ciśnień do 250 kbar.

W przypadku jonów Tb^{3+} oraz Pr^{3+} obniżanie się energii stanu $ITE_{Ln^{3+}}$ w stosunku do poziomów 4f domieszek, wraz ze wzrostem ciśnienia, powodujące wygaszenie emisji rozważano jako wzrost energii stanów Ln^{3+} w stosunku do krawędzi pasma przewodnictwa (wzrost energii przejścia IT).

Ponieważ formalnie przejście CTT jest przeniesieniem ładunku, w przypadku jonu Eu^{3+} , jest to przejście elektronu z pasma walencyjnego na stan Eu^{2+} to wraz ze wzrostem ciśnienia powinno się obserwować wzrost energii przejścia CCT a co za tym idzie stabilizację emisji związanej z Eu^{3+} . Dodatkowo można spodziewać się pojawienia emisji z wyższych stanów wzbudzonych jonów Eu^{3+} . W przypadku materiału $Gd_2(WO_4)_3:Eu^{3+}$, co prawda nie widać przejść z wyższych stanów wzbudzonych Eu^{3+} (ze względu na multifononową relaksację) jednakże emisja jonów Eu^{3+} pozostawała stabilna w całym zakresie stosowanych ciśnień co potwierdziło tę zależność.

W 2014 roku w pracy [60], zaprezentowano pojawianie się emisji z wyższego stanu wzbudzonego 5D_3 jonów Eu^{3+} w materiale $Y_2O_3:Eu^{3+}$ wywołane wzrostem energii przejścia CTT wraz ze wzrostem ciśnieniem. Podobne rezultaty otrzymano również dla innych materiałów dielektrycznych domieszkowanych jonami Eu^{3+} . [61-63]

Stany ITE mogą mieć różną multipletowość

W pracy [H6] skupiono się na procesie przekazu energii od matrycy do jonów domieszki w materiałach $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($x=1/2$ oraz $x=1/3$) domieszkowanych jonami Pr^{3+} . [64] Pokazano, iż transfer ten odbywa się głównie za pośrednictwem stanów pośrednich ITE, a nie bezpośrednio z matrycy do jonów domieszki. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku poprzednio omawianych matryc, tutaj również obserwowano typowe wygaszanie emisji $f-f$ wywołane wysokim ciśnieniem hydrostatycznym. Korzystając z wcześniej opisanej metody znając ciśnienia, w których następowało wygaszanie emisji z poziomów wzbudzonych Pr^{3+} 3P_0 oraz 1D_2 udało się określić położenie poziomów podstawowych w stosunku do stanu ITE w ciśnieniu atmosferycznym.

W pracy [H6] zauważono ponadto, że **stan ITE może być stanem o różnej multipletowości**: singletowym lub trypletowym natomiast poziom podstawowy jonu Pr^{3+} jest poziomem trypletowym. Może to w sposób znaczący wpływać na prawdopodobieństwa przejść promienistych pomiędzy poziomami jonów lantanowców a stanami ITE. Przejście ze zmianą spinu będzie oczywiście mniej prawdopodobne od przejścia bez zmiany spinu.

Sposób opisu stanów ITE z uwzględnieniem spinu wykorzystano w pracy [H7], w której zbadano własności spektroskopowe materiału CaF_2 domieszkowanego jonami Yb^{2+} . [65] Jak zaprezentowano we wcześniejszych pracach [H1-H6], stany pośrednie ITE w przypadku domieszkowania jonami Pr^{3+} oraz Tb^{3+} mogą prowadzić do całkowitego wygaszania luminescencji $f-f$. W przypadku domieszkowania matryc dielektrycznych jonami Eu^{2+} , gdy stan ITE leży poniżej poziomów wzbudzonych $4f^65d^1$ jonów Eu^{2+} , obserwuje się szerokopasmową emisję związaną z przejściem pomiędzy stanem ITE a poziomem podstawowym jonu Eu^{2+} [37], [38-40], tzw. anomalną luminescencją. [31] Dokładnie w ten sam sposób została opisana emisja obserwowana w materiale CaF_2 domieszkowanym jonami Yb^{2+} w pracy [H7].

Anomalna luminescencja

Luminescencja $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{2+}$ charakteryzuje się szerokopasmową emisją w zakresie widzialnym, obserwowaną w ciśnieniu atmosferycznym jedynie w temperaturach poniżej 200 K. Emisja ta zachodzi pomiędzy stanem ITE a poziomem podstawowym jonu Yb^{2+} . Poziom podstawowy $^1\text{S}_0$ jonu Yb^{2+} jest singletem, natomiast stan wzbudzony ITE jest tworzony przez 13 elektronów konfiguracji $f^{13}(^2\text{F})$ oraz dodatkowy elektron przyciągany potencjałem kulombowskim. W tym przypadku stan ITE może być stanem singletowym ^1ITE , bądź trypletowym ^3ITE . Analiza danych doświadczalnych pokazała, że odpowiedzialny za emisję jest stan o najniższej energii ^3ITE , powyżej którego znajduje się stan ^1ITE powodujący silne skracanie się czasu zaniku luminescencji wraz ze wzrostem temperatury, na skutek termicznego obsadzania stanu trypletowego o krótszym czasie życia. W przypadku jonów Yb^{2+} w materiale CaF_2 mamy więc do czynienia z przejściami spinowo zabronionymi dla emisji ekscytonowej.

W jonie Eu^{2+} poziom podstawowy to oktet $^8\text{S}_{7/2}$, a stany wzbudzone to stany $4f^65d$ lub stany ITE, które w przypadku Eu^{2+} mogą być sektetami ^6ITE , bądź oktetami ^8ITE . Zgodnie z regułą Hunda stan o wyższej multipletowości, czyli stan ^8ITE , powinien być stanem o niższej energii. W rezultacie w przypadku jonów Eu^{2+} obserwujemy przejścia spinowo dozwolone dla emisji ekscytonowej.

Tezy te wyraźnie potwierdzają badania zaników luminescencji w niskich temperaturach (10 K). Czasy zaniku luminescencji ITE w przypadku jonów Yb^{2+} wynoszą kilka ms natomiast w przypadku jonów Eu^{2+} czasy zaniku ITE wynoszą kilka μs .

W pracy [H7] zaprezentowano metodę polegającą na obserwacji zmian profili zaniku luminescencji w funkcji temperatury oraz ciśnienia. Metoda ta dostarcza wielu istotnych informacji dotyczących struktury energetycznej badanych układów, których nie można otrzymać standardowymi metodami spektroskopowymi. W materiale $\text{CaF}:\text{Yb}^{2+}$ wyznaczono różnicę energii pomiędzy stanem singletowym oraz trypletowym, a także zmianę energii stanów ITE w funkcji ciśnienia. Wraz ze wzrostem ciśnienia luminescencja ze stanów ITE stawała się stabilna temperaturowo co, z powodu braku zmiany położenia pasma emisji, wskazywało na zmniejszanie się relaksacji sieci wraz ze wzrostem ciśnienia. Należy wspomnieć, iż kierunek zmian energii relaksacji sieci dla stanów pośrednich, wraz ze wzrostem ciśnienia, nie został dotychczas jednoznacznie określony, głównie ze względu na niewielką ilość przeprowadzonych do tej pory eksperymentów pozwalających otrzymać widma wzbudzenia bądź absorpcji w wysokich ciśnieniach.

Kolejna droga ucieczki

W dotychczas omawianych przykładach pokazano, że po wzbudzeniu materiału poprzez przejścia HA, CTT lub IT energia przekazywana jest poprzez stany ITE do jonów domieszek, bądź emitowana promieniście w postaci emisji ekscytonowej. Może się jednak zdarzyć, iż po wzbudzeniu do pasma elektron (bądź dziura) zostanie spułapkowany w pułapce nie związanej z jonom domieszki, znajdującej się w sieci krystalicznej. Pułapki takie mogą mieć różne pochodzenie, a ich analizę, można znaleźć w książce [1].

W pracy [H8] przeprowadzono analizę wpływu stanów pośrednich ITE na mechanizmy pułapkowania nośników w materiale $\text{Sr}_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$. Po wzbudzeniu HA w paśmie przewodnictwa pojawiają się swobodne elektrony, podczas gdy w paśmie walencyjnym tworzą się dziury. Dziura może zostać schwytała przez jon Pr^{3+} tworząc Pr^{4+} , który oddziałując potencjałem kulombowskim przyciąga elektron z pasma przewodnictwa tworząc stan ITE. Dokładnie ten sam stan osiągnąć jest bezpośrednio po wzbudzeniu IT. Wzbudzony elektron może zamiast zostać schwytany na stanie ITE zostać spułapkowany w innej pułapce elektronowej. Podobny mechanizm można zastosować do opisu pułapkowania dziur, tyle że będzie on miał zastosowanie zazwyczaj w przypadku jonów Eu^{3+} lub Dy^{3+} . Wynika to bezpośrednio z położeń poziomów podstawowych jonów lantanowców względem krawędzi pasm (patrz Rys. 3). W pracy [H8] pokazano, iż pułapki mogą być obsadzone zarówno poprzez przejścia HA jak i poprzez przejście IT, co w sposób jednoznaczny potwierdziło, iż w materiale $\text{Sr}_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Nb}_2\text{O}_6$ domieszkowanym jonami Pr^{3+} mamy do czynienia z pułapkami elektronowymi.

Badania materiału $\text{Sr}_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Nb}_2\text{O}_6$ domieszkowanego jonami Pr^{3+} przeprowadzono w dwóch fazach paraelektrycznej oraz ferroelektrycznej otrzymanej w ciśnieniu 76 kbar. Analiza wyników pokazała, że ilość pułapek nie zmienia się wraz z przejściem fazowym, następuje natomiast zmiana ich energii względem krawędzi pasma przewodnictwa.

Należy w tym miejscu wspomnieć, iż wysokociśnieniowa spektroskopia może rozstrzygnąć pytanie o naturę pułapek oraz o naturę samego mechanizmu pułapkowania nośników w przypadku luminescencji przedłużonej w czasie, w najbardziej wydajnych materiałach domieszkowanych jonami Eu^{2+} oraz kodomieszkowanymi jonami Dy^{3+} np. w materiale $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+};\text{Dy}^{3+}$. [1, 2] Ponieważ można przewidzieć jak zmieniają się położenia poziomów jonów lantanowców względem pasm wraz ze wzrostem ciśnienia, można jednoznacznie odpowiedzieć na pytanie czy rzeczywiście jony Dy^{3+} są w tych materiałach pułapkami elektronowymi. Na przeszkodzie w odpowiedzi na to pytanie stoi brak aparatury do pomiarów długich czasów zaniku (rzędu minut) w funkcji ciśnienia oraz temperatury.

Stany pośrednie istnieją zawsze

Przykładem materiału, w którym nie obserwowano silnego wygaszenia emisji Pr^{3+} wraz ze wzrostem ciśnienia jest materiał $\beta\text{-SiAlON:Pr}^{3+}$. [66]

W pracy [67] pokazano, że jony Pr^{3+} mogą lokować się w dwóch miejscach sieciowych: 2b o sześciokrotnej koordynacji oraz 2a o dziewięciokrotnej koordynacji. W pracy [H9] pokazano, że stan ITE na jonach Pr^{3+} w otoczeniu 2a ma niższą energię niż w przypadku ITE na Pr^{3+} w otoczeniu 2b. Spodziewano się więc, że emisja pochodząca od jonów Pr^{3+} w położeniu 2a będzie wygaszona w niższych ciśnieniach niż emisja jonów Pr^{3+} w położeniu 2b. Wraz ze wzrostem ciśnienia obserwowano jednak wyłącznie nieznaczne wygaszenie luminescencji ze stanów $^3\text{P}_0$ jonów Pr^{3+} , porównywalne w obydwu położeniach sieciowych. Obserwowane niewielkie wygaszenie luminescencji w $\beta\text{-SiAlON:Pr}^{3+}$ wytłumaczono poprzez wywołane ciśnieniem zwiększenie prawdopodobieństwa przejść multifononowych (nieradiacyjnych) ze stanu $^3\text{P}_0$ do niższego stanu wzbudzonego $^1\text{D}_2$, spowodowane wzrastającą energią fononów. Aby odpowiedzieć na pytanie dlaczego w tym materiale nie obserwowano wygaszenia przejść $f-f$ w wysokich ciśnieniach, należy przyjrzeć się nietypowej strukturze takiego układu. W $\beta\text{-SiAlON}$ -ie jony lantanowców nie mogą zastępować jonów sieci, ze względu na zbyt dużą różnicę promieni jonowych. Jony lantanowców mogą jednak wbudowywać się w strukturę krystaliczną $\beta\text{-SiAlON}$ -u obsadzając puste węzły sieci [67], [68]. W przypadku gdy jon wbudowuje się w pusty węzeł sieci, oprócz stanów zlokalizowanych i pośrednich, wprowadza dodatkowe stany wiążące i antywiązące, związane z oddziaływaniem pomiędzy Pr^{3+} a N^{3-} . Wiązania pomiędzy Pr a N mają charakter kowalencyjny i są silniejsze niż wiązania pomiędzy Pr a O. W wyniku tego, ciśnienie nie zmieniało długości wiązania Pr - N lub nieznacznie zmieniało ich długości, a zatem miało niewielki wpływ na zmianę energii stanów konfiguracji elektronowej $4f^2$ w odniesieniu do stanu ITE.

Można wskazać również inne materiały dielektryczne (np. LiLuF_4 [69]), w przypadku których poziomy jonów Pr^{3+} czy Tb^{3+} leżą na tyle głęboko w przerwie energetycznej, że w dostępnym zakresie ciśnień nie zauważono wpływu stanów pośrednich na własności optyczne jonów domieszek.

Należy tutaj wspomnieć, że model IVCT opracowany przez Boutinaud [5-8] zakładał istnienie stanów pośrednich wyłącznie wtedy gdy matryce tworzą metale przejściowe, wykluczał więc ich istnienie w materiale takim jak $\beta\text{-SiAlON}$. Natomiast model ITE zakłada istnienie stanów ITE w każdej matrycy dielektrycznej domieszkowanej jonami lantanowców bez względu na jej budowę.

ITE/IVCT/CT

W pracy [H10] jednoznacznie pokazano, iż używane równolegle modele ITE oraz IVCT w przypadku materiału CaWO_4 opisują dokładnie ten sam stan. Ponieważ pasmo przewodnictwa w głównej mierze składa się z poziomów d pochodzących od jonów W^{6+} , przejście jonizacyjne IT można opisać jako przejście z przeniesieniem ładunku CT z jonów Pr^{3+} na jony W^{6+} . Stan pośredni ITE/IVCT został w pracy tej nazwany CT.

Ponadto, znając zmianę przerwy energetycznej w funkcji ciśnienia oraz korzystając z relacji $1/R$ (opisanej w pracy za pomocą empirycznego modelu bazującego na modelu IVCT Philippe'a Boutinaud) [7, 8], opisującej zmianę położenia poziomów jonów lantanowców względem stanów ITE oraz pasma przewodnictwa, określono położenie poziomów Tb^{3+} w stosunku do krawędzi pasm w funkcji ciśnienia. Ponieważ nieznana była zmiana położenia pasm względem poziomu próżni w obliczeniach ustalono położenie pasma walencyjnego na poziomie 0, badano względną zmianę położenia pasma przewodnictwa. Otrzymane wyniki zgadzały się z wynikami otrzymanymi wcześniej w pracy [H2], kiedy to nie znając zmian przerwy energii podczas przejścia fazowego, obliczono skokową zmianę stanu ITE (położenia poziomów lantanowców względem pasm). W pracy [H10] korzystając z danych literaturowych [70] wyznaczono zmianę średnich odległości pomiędzy jonami tworzącymi matrycę CaWO_4 w funkcji ciśnienia.

Choć nie zaznaczono tego w pracy [H10], jeden z wyników okazał się być bardzo znaczący, a mianowicie zmiana względnego położenia stanów f względem pasma walencyjnego w fazie wysokociśnieniowej o strukturze fergusonitu. W fazie tej wyraźnie widać, że poziom podstawowy jonów Tb^{3+} zbliża się do krawędzi pasma walencyjnego. Pamiętając, iż poziomy konfiguracji f lantanowców przesuwają się wraz ze wzrostem ciśnienia w kierunku poziomu próżni może to oznaczać tylko jedno: krawędź pasma walencyjnego przesuwa się również w kierunku wyższych energii wraz ze wzrostem ciśnienia. O ile zmiana taka w przypadku pasma przewodnictwa nie budzi wątpliwości, o tyle w przypadku pasma walencyjnego raczej należałoby się spodziewać obniżania energii lub ewentualnie, że pozostanie ona niezmienną. W kolejnej pracy [H11] udało się udowodnić, że nie był to odosobniony przypadek, a **zwiększanie się energii pasma walencyjnego wraz ze wzrostem ciśnienia występuje powszechnie.**

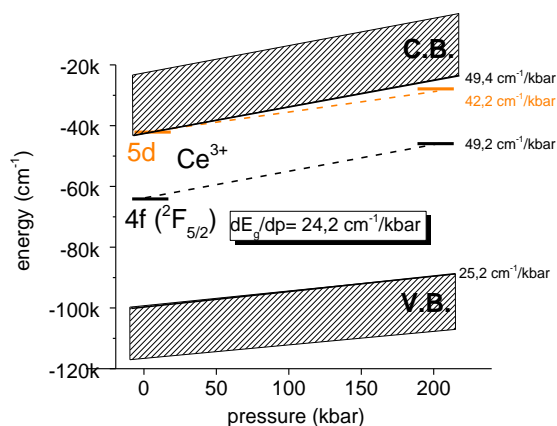
Zmiana energii pasm w funkcji ciśnienia

W pracy [H11] badano własności luminescencyjne materiału $Y_3Al_5O_{12}$ (YGG) domieszkowanego jonami Ce^{3+} w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych oraz zmiennych temperaturach. Jony Ce^{3+} w matrycach krystalicznych charakteryzują się szerokopasmową emisją związaną z przejściem pomiędzy najniższym poziomem wzbudzonym d_1 konfiguracji $5d^1$ a poziomami $^2F_{7/2}$ oraz $^2F_{5/2}$ konfiguracji podstawowej $4f^1$ (emisja $d-f$). W ciśnieniu atmosferycznym materiał YGG: Ce^{3+} z powodu degeneracji stanu d_1 z pasmem przewodnictwa nie wykazuje typowej emisji $d-f$ związanej z jonami Ce^{3+} . Nie obserwuje się również emisji ITE, co może świadczyć o braku stabilności tych stanów w matrycy YGG, bądź o bezpromienistej relaksacji energii z tych stanów do stanu podstawowego jonu Ce^{3+} .

Wraz ze wzrostem ciśnienia obserwowano pojawienie się emisji $d-f$ w ciśnieniu 20 kbar wyłącznie w niskich temperaturach związane ze zniesieniem degeneracji stanu d_1 z pasmem przewodnictwa. Dalszy wzrost ciśnienia powodował stabilizację temperaturową emisji $d-f$ obserwowaną poprzez wydłużanie się czasów zaniku oraz możliwość obserwacji luminescencji w coraz wyższych temperaturach. W ciśnieniu powyżej 50 kbar emisja $d-f$ była już wyraźnie widoczna w temperaturze pokojowej. Pojawianie się emisji $d-f$ w wyższych ciśnieniach niż atmosferyczne było już obserwowane w granatach domieszkowanych jonami Ce^{3+} i opisane kilkakrotnie w pracach zespołu A. Suchockiego. [71, 72] Fakt pojawiania się emisji tłumaczono typowym zmniejszaniem się energii poziomu d_1 w ciśnieniu (wywołane wzrostem pola krystalicznego w skutek skracania się dystansu jon centralny-ligandy) powodującym znoszenie degeneracji z pasmem przewodnictwa.

W pracy [H11] pokazano, iż w przypadku materiału YGG: Ce^{3+} zmiana energii przejścia $d-f$ wynosi $-7,2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Dzięki badaniom ciśnieniowo-temperaturowym określono, że szybkość oddalania się pasma przewodnictwa od poziomu d_1 jest równa $7 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ co znaczyło, że zmiana poziomu podstawowego jonu Ce^{3+} w stosunku do krawędzi pasma przewodnictwa wynosiła tylko $0,2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Z wcześniejszych rozważań wynikało jednoznacznie, iż energie poziomów podstawowych jonów lantanowców w stosunku do poziomu próżni powinny się zwiększać wraz z ciśnieniem. Proste przekształcenia algebraiczne zaprezentowane w pracy [H11] pozwoliły wyznaczyć tę zmianę, która w przypadku materiału YGG wyniosła $49,2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ co oznaczało, iż zmiana krawędzi pasma przewodnictwa w stosunku do poziomu próżni, w funkcji ciśnienia, powinna wynosić $49,4 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Co ciekawe wynik ten był zgodny z otrzymanym teoretycznie metodami ab initio w pracy Montesuegro, w której obliczona zmiana położenia pasma przewodnictwa wyniosła $50,8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. [73] Znając zmianę szerokości przerwy energetycznej wraz ze wzrostem

ciśnienia wynoszącą $24,2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, [73] można było w łatwy sposób wyznaczyć zmianę położenia pasma walencyjnego względem pasma przewodnictwa, a co za tym idzie również względem poziomu próżni. Powyższe wyniki zaprezentowano na Rys. 6 obrazującym zmianę położenia pasm oraz poziomów jonów Ce^{3+} w funkcji ciśnienia.



Rys. 6 Struktura energetyczna $\text{YGG}:\text{Ce}^{3+}$ w odniesieniu do poziomu próżni (0 cm^{-1}) w funkcji ciśnienia.

Należy w tym miejscu zauważyć, iż **położenie poziomów zlokalizowanych związanych z jonami lantanowców zmienia się bardzo silnie w funkcji ciśnienia**. Ponadto, ponownie zaobserwowano **zwiększanie się energii pasma walencyjnego wraz ze wzrostem ciśnienia**. Te dwa wyniki stoją w dużej sprzeczności z intuicją fizyków ciała stałego i często spotykają się z krytyką, jednakże dotychczas nie zostały w żaden sposób podważone, a kolejne doświadczenia oraz wstępne kalkulacje teoretyczne jedynie je potwierdzają.

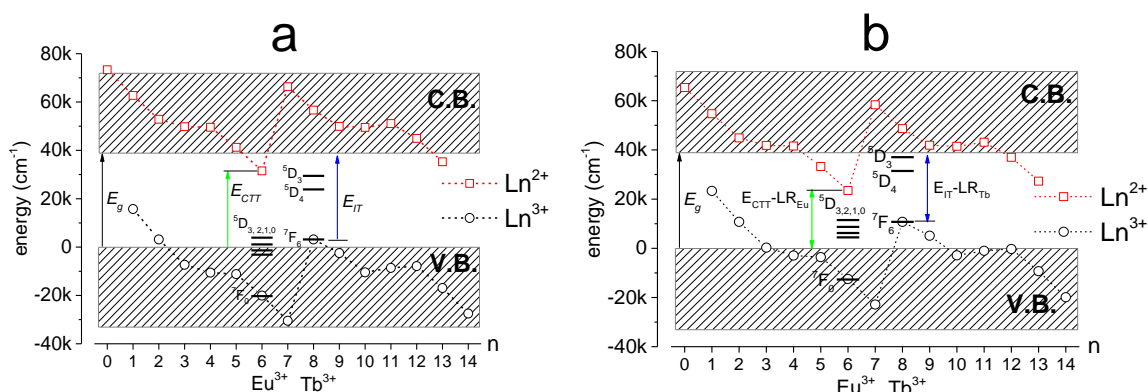
Relaksacja sieci

W pracy [H12] badano materiały $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ domieszkowane jonami Eu^{3+} oraz jonami Tb^{3+} . W pracy tej po raz pierwszy pokazano wyniki badań widm wzbudzenia luminescencji w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych wykonane w Zakładzie Spektroskopii Fazy Skondensowanej UG. Pomiar widm wzbudzenia w funkcji ciśnienia przeprowadzono następnie dla materiałów fluorkowych domieszkowanych jonami Mn^{4+} . [74, 75]

W przypadku materiału $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ domieszkowanego jonami Eu^{3+} oraz jonami Tb^{3+} przejścia CTT jak i przejścia IT były wyraźnie widoczne w widmach wzbudzenia luminescencji. Dodatkowo w pracy [H12] skorzystano z modelu Dorenbosa [42], pozwalającego określić względną energię poszczególnych jonów lantanowców oraz ze znajomości przerwy energii obliczonej w pracy [76]. Znajomość energii przejść CTT, IT oraz przerwy energetycznej

(odpowiednio E_{CTT} , E_{IT} , E_g) pozwoliła na wyznaczenie struktury energetycznej obrazującej położenie wszystkich jonów dwu- oraz trójwartościowych w stosunku do krawędzi pasm, co zaprezentowano na Rys. 7.

W pracy [H12] pokazano, iż tworząc tego typu wykresy należy zwrócić uwagę na relaksację sieci LR_{Ln} (lattice relaxation) czyli zmianę położenia najbliższych jonów (ligandów) otaczających jon lantanowca, która następuje po przeniesieniu nośników pomiędzy jonami domieszki a siecią podczas przejść IT oraz CTT.



Rys. 7 Diagramy przedstawiające energie stanów podstawowych jonów lantanowców trójwartościowych Ln^{3+} (czarne punkty) oraz dwuwartościowych Ln^{2+} (czerwone punkty) w odniesieniu do krawędzi pasm. (a) Stan podstawowy układu w którym obsadzone są stany Ln^{3+} natomiast stany Ln^{2+} są puste. (b) Stan wzbudzony układu, w którym obsadzone są stany Ln^{2+} natomiast stany Ln^{3+} są puste czyli nastąpiło przeniesienie ładunku z Ln^{3+} na Ln^{2+}

Diagram na Rys. 7 (a) odpowiada sytuacji w stanie podstawowym: jon domieszki trójwartościowej oraz pasmo walencyjne są obsadzone, a stany jonu domieszki dwuwartościowej oraz pasma przewodnictwa są puste. Jeżeli uwzględnimy relaksację sieci, która następuje podczas oddawania elektronu z jonu lub pułapkowania elektronu na jonie, otrzymujemy diagram zaprezentowany na Rys. 7(b). Diagram ten prezentuje sytuację związaną z podwójnym domieszkowaniem różnymi jonami lantanowców i pokazuje położenie stanów jonów lantanowców w przypadku gdy elektron z jednego jonu lantanowca został schwytyany przez inny jon lantanowca. W pracy [H12] rozważano teoretycznie system, w którym domieszkowano materiał Y_2O_2S jednocześnie jonami Tb^{3+} oraz Eu^{3+} . W stanie podstawowym sytuacja taka odpowiada zaprezentowanej na Rys. 7 (a). W stanie wzbudzonym zaprezentowanym na Rys. 7 (b) jon Tb^{3+} oddaje elektron, który zostaje schwytyany przez jon Eu^{3+} (Tb^{3+} , $Eu^{3+} \rightarrow Tb^{4+}$, Eu^{2+}). Po takim przejściu odległość energetyczna między poziomami podstawowymi Eu^{2+} i Tb^{3+} musi zostać zmniejszona o

wartość energii relaksacji sieci wokół jonu Tb^{3+} (LR_{Tb}) wywołaną przejściem IT oraz wokół jonu Eu^{3+} (LR_{Eu}) wywołaną przejściem CTT.

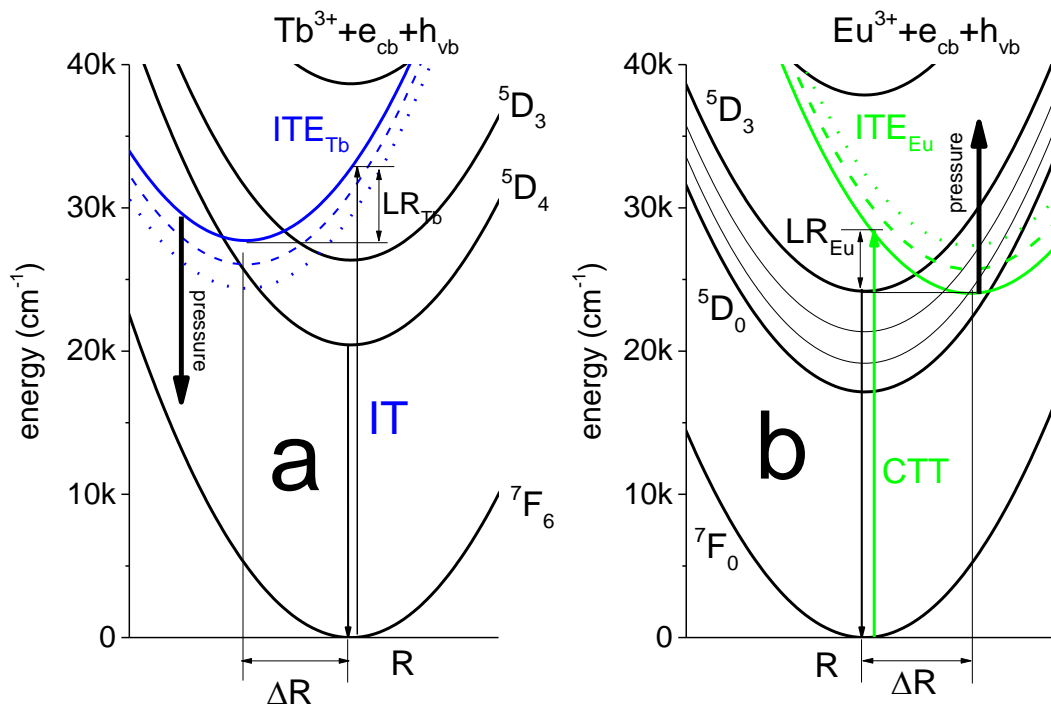
Uwzględnienie relaksacji sieci jest bardzo istotne w przypadku rozważania zagadnienia związanego z luminescencją przedłużoną w czasie, tłumaczoną pułapkowaniem nośników z Eu^{2+} na jonach Dy^{3+} , którą często w literaturze błędnie tłumaczy się za pomocą diagramu skonstruowanego jak na Rys. 7 (a) zarówno w momencie pułapkowania jak i opuszczania pułapek przez nośniki. Tymczasem, w momencie uwalniania spułapkowanych elektronów powinno się brać pod uwagę diagram przedstawiony na Rys. 7 (b).

Wpływ wysokiego ciśnienia na przejścia IT oraz CTT

Analiza widm wzbudzenia materiału $Y_2O_2S:Tb^{3+}$ pokazała, że wraz ze wzrostem ciśnienia obserwowano liniowe przesunięcie w kierunku niższych energii przejścia IT, a co za tym idzie również stanu ITE_{Tb} . Zmiana taka była wielokrotnie przewidywana we wcześniejszych pracach, jednakże dopiero w pracy [H12] została bezpośrednio zaobserwowana doświadczalnie. Podobnie jak to miało miejsce we wcześniej omawianych materiałach domieszkowanych jonami Tb^{3+} , tutaj również obserwowano wygaszenie emisji z wyższego poziomu wzbudzonego 5D_3 wywołane wpływem wysokiego ciśnienia. Oczywiście można się spodziewać również wygaszenia poziomu 5D_4 , jednakże wymagałoby to ciśnienia wychodzącego poza dostępny w eksperymencie zakres.

W przypadku przejść CTT w Eu^{3+} w widmach wzbudzenia obserwowano odwrotną zależność, a mianowicie przesunięcie się widma w kierunku wyższych energii. Zmiana taka była już wcześniej przewidywana w pracy [60], jednakże bezpośredni dowód doświadczalny znajduje się w pracy [H12]. Podobny wynik przesunięcia ku wyższym energiom przejścia CTT udało się następnie otrzymać dla materiału $LaAlO_3:Eu^{3+}$. [63] W widmie emisji wraz ze wzrostem ciśnienia zaobserwowano pojawianie się przejść z wyższego stanu wzbudzonego 5D_3 .

Obserwowane zmiany można wytłumaczyć za pomocą diagramów konfiguracyjnych zaprezentowanych na Rys. 8.

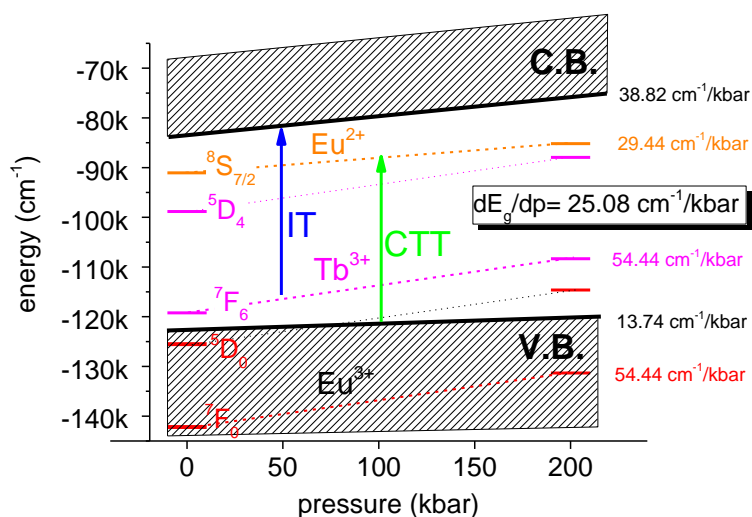


Rys. 8 Diagram konfiguracyjny przedstawiający strukturę energetyczną układu jon lantanowca-matryca (a) $Y_2O_2S:Tb^{3+}$ (b) $Y_2O_2S:Eu^{3+}$

Czarne parabole odpowiadają stanom $4f^n$, natomiast niebieskie oraz zielone parabole odpowiadają stanom ITE (ciągła- 1 bar, przerywana- 100 kbar, kropkowana- 200 kbar) odpowiednio dla jonu Tb^{3+} oraz Eu^{3+} . Po przejściu elektronu do stanu ITE następuje relaksacja sieci. Na Rys. 8 (a), obrazującym sytuację dla materiału $Y_2O_2S:Tb^{3+}$ widać, że wraz ze wzrostem ciśnienia następuje obniżanie się stanu ITE_{Tb} względem poziomów f jonu Tb^{3+} powodując wygaszenie emisji ze stanu 5D_3 . Energia z tego stanu jest przekazywana przez stan ITE_{Tb} matrycy do niżej leżącego stanu 5D_4 . W przypadku domieszkowania Y_2O_2S jonami Eu^{3+} , co zaprezentowano na Rys. 8 (b), w ciśnieniu atmosferycznym stan ITE_{Eu} leży poniżej stanu wzbudzonego 5D_3 jonu Eu^{3+} powodując jego wygaszenie. Wraz ze wzrostem ciśnienia następuje wzrost energii ITE_{Eu} w stosunku do stanów f co powoduje odsłonięcie się stanu 5D_3 i możliwość obserwacji emisji z tego stanu. Należy tutaj wspomnieć, iż **nisko leżący stan ITE_{Eu} może całkowicie wygasić emisję Eu^{3+}** , co często ma miejsce w materiałach azotkowych i tleno-azotkowych.[77]

Jak już wielokrotnie wspomniano, obniżanie się stanu ITE_{Tb} oraz podwyższanie się stanu ITE_{Eu} jest związane ze zwiększaniem się energii poziomów podstawowych jonów lantanowców wraz ze wzrostem ciśnienia względem krawędzi pasm co pokazano na Rys. 5.

Aby otrzymać pełny obraz zmian struktury energetycznej materiału Y_2O_2S w funkcji ciśnienia niezbędna jest znajomość zmian przerwy energii. Takich informacji nie można jednak znaleźć w literaturze, a na dodatek przejście HA w przeprowadzonych eksperymentach jest widoczne jedynie częściowo ze względu na ograniczenia związane z absorpcją światła przez diamenty powyżej 40000 cm^{-1} . W pracy [H12] ponownie skorzystano z założenia o liniowej zmianie energii stanów $4f^n$ jonów lantanowców względem poziomu próżni. Otrzymane wyniki pozwoliły na konstrukcję diagramu przedstawionego na Rys. 9 prezentującego zmiany położenia zarówno pasm jak i stanów lokalnych $4f^n$ jonów lantanowców dwu oraz trójwartościowych względem poziomu próżni.



Rys. 9 Struktura energetyczna Y_2O_2S domieszkowanego wybranymi jonami lantanowców w odniesieniu do poziomu próżni (0 cm^{-1}) w funkcji ciśnienia.

Można zauważyć, że **wzrost ciśnienia powoduje zwiększenie energii wszystkich stanów zarówno stanów zlokalizowanych jonów dwu oraz trójwartościowych jak i stanów pasmowych w stosunku do poziomu próżni. [78]**

W dotychczasowych eksperymentach (bez względu na to czy przerwa energetyczna rośnie czy maleje w ciśnieniu) zawsze obserwowano obniżanie się energii przejścia IT oraz zwiększanie się energii przejścia CTT wraz ze wzrostem ciśnienia.

Podsumowanie

Powyższe rozważania pokazały, iż unikatowe metody pomiarowe oraz szczegółowa analiza wyników doświadczalnych pozwoliły dokonać postępu w rozumieniu procesów relaksacyjnych w materiałach dielektrycznych domieszkowanych jonami lantanowców. W szczególności wyniki uzyskane w pracach [H1-H12] pokazały istotną rolę jaką odgrywają stany pośrednie w procesie wychwytu i rekombinacji nośników. Podsumowując należy zauważyć, iż pomimo fundamentalnego charakteru prowadzonych badań, wyniki opisane w powyższych pracach stanowią źródło wiedzy niezbędnej przy projektowaniu nowych materiałów luminescencyjnych o określonych parametrach spektralnych oraz wysokiej wydajności.

Do najważniejszych osiągnięć niniejszej pracy należy zaliczyć:

- Udowodnienie powszechnego istnienia stanów ITE w materiałach dielektrycznych domieszkowanych jonami lantanowców.
- Określenie wpływu stanów pośrednich na mechanizm przenoszenia energii wzbudzenia pomiędzy stanami matrycy a jonom domieszki oraz pomiędzy domieszkami.
- Określenie zmian struktury energetycznej całego układu jon-matryca w odniesieniu do poziomu próżni wraz ze wzrostem ciśnienia.
- Udowodnienie, że modele IVCT, CT oraz ITE opisują te same stany układu.
- Zaproponowanie metody pozwalającej wyznaczyć strukturę energetyczną matrycy domieszkowanych dowolnymi jonami lantanowców z wykorzystaniem wysokociśnieniowej spektroskopii.
- Uwzględnienie relaksacji sieci w konstrukcji diagramów energetycznych matryca-jony lantanowców ze szczególnym uwzględnieniem przypadku domieszkowania dwoma różnymi jonami lantanowców.

Trzeba tutaj zaznaczyć, iż omawiane prace choć dały wiele odpowiedzi dotyczących struktury energetycznej materiałów dielektrycznych domieszkowanych jonami lantanowców, stworzyły również nowe pytania, na które (~~być może~~) z **pewnością** uda się znaleźć odpowiedź w najbliższej przyszłości.

W tym miejscu należało by umieścić plany na przyszłość, ale zamiast tego chciałbym zadać kilka pytań, na które planuję znaleźć odpowiedź w najbliższym czasie: Czy uda się doświadczalnie za pomocą pomiarów elektryczno-optycznych wyznaczyć energię pułapkowania stanów ITE? Czy uda się metodą wysokociśnieniową określić rodzaj pułapek powodujących istnienie długożyciowej luminescencji? Co ma największy wpływ na relaksację sieci i w jakim stopniu relaksacja sieci zależy od ciśnienia? ...

d) pozostałe osiągnięcia naukowe

Od rozpoczęcia studiów doktoranckich w październiku 2005 roku do chwili obecnej prowadziłem prace doświadczalne w zakresie spektroskopii ciała stałego poszerzając jednocześnie warsztat eksperymentalny w Zakładzie Spektroskopii Fazy Skondensowanej. Obecnie w Zakładzie obok standardowej spektroskopii (badanie widm absorpcji, wzbudzenia, luminescencji, wydajności kwantowych) wykonuje się badania widm rozproszenia ramanowskiego, widm luminescencji w podczerwieni, widm wzbudzenia luminescencji, widm luminescencji rozdzielonej w czasie oraz krzywych zaników luminescencji. Wszystkie wymienione pomiary mogą być wykonywane w zakresie temperatur od 10 do 500 K oraz pod wysokimi ciśnieniami hydrostatycznymi do 40 GPa, otrzymywanymi przy użyciu komór z kowadłami diamentowymi. Na uwagę zasługuje fakt, że takie techniki pomiarowe są unikatowe w skali naszego kraju a nawet świata. Tak duży wachlarz możliwości pomiarowych pozwolił na nawiązywanie szerokiej współpracy krajowej i międzynarodowej czego skutkiem były i są realizowane projekty naukowe wymienione w Załączniku nr 4. W dotychczasowych projektach badano przede wszystkim związki nieorganiczne (w postaci kryształów, proszków, cienkich warstw oraz szkieł) takie jak: tlenki, azotki, tlenoazotki, fluorki, siarczki, tlenosiarczki domieszkowane jonami lantanowców oraz metali przejściowych. Badania koncentrowały się na analizie struktury energetycznej jonów domieszek w badanych matrycach, określeniu przejść promienistych oraz bezpromienistych, a także procesów przekazywania energii wzbudzenia od matrycy do centrum luminescencji oraz pomiędzy centrami luminescencji. Wyniki tych badań zostały zaprezentowane na kilkudziesięciu międzynarodowych konferencjach oraz opisane w szeregu publikacji naukowych, których szczegółowy spis znajduje się w Załączniku nr 4.

W szeregu prac opublikowanych w latach 2008-2010 zajmowano się badaniem wybranych materiałów fluorkowych domieszkowanych jonami Eu^{2+} [31-33] oraz materiałów tlenkowych domieszkowanych jonami Pr^{3+} . [28, 29] Do analizy wyników doświadczalnych zawartych w niniejszych pracach użyto modelu ITE. Model ten tłumaczy zarówno liniowe jak i nieliniowe zachowanie się zmian energii stanu ekscytonowego w funkcji ciśnienia. Nieliniowe zachowanie się energii stanu ITE, spowodowane przez wywołane wzrostem ciśnienia mieszanie się tego stanu ze stanami wzbudzonymi jonów lantanowców (Ln^{n+})*. Mieszanie się stanów ma znaczenie w przypadku jonów Eu^{2+} gdzie stan wzbudzony jest stanem konfiguracji $4f^65d^1$ natomiast w przypadku jonów Pr^{3+} gdzie stanami wzbudzonymi są stany z podstawowej konfiguracji $4f^n$ mieszanie się tych stanów ze stanem ITE jest zanedbywalne. Wynika to bezpośrednio z większej delokalizacji elektronów obsadzających

poziomy konfiguracji $4f^65d^1$ w porównaniu z silnie zlokalizowanymi elektronami na poziomach konfiguracji $4f^n$. Wyniki tych badań zostały podsumowane w pracach [9] i [11] oraz w pracy doktorskiej S. Mahlika [10].

W pracach [79-83] badano własności spektroskopowe materiałów KMgF_3 oraz LiBaF_3 domieszkowanych jonami Eu^{2+} , w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych. W materiałach tych w ciśnieniu atmosferycznym zamiast typowych przejść $d-f$ jonów Eu^{2+} obserwowano emisję (w postaci wąskich linii ok. 360 nm) związaną z przejściami $f-f$. W materiale $\text{LiBaF}_3:\text{Eu}^{2+}$, w którym jony Eu^{2+} zajmują położenia sieciowe Ba^{2+} , w ciśnieniu atmosferycznym w niskich temperaturach obserwowano luminescencję pochodzącą zarówno od przejść typu $f-f$ jak i emisję ekscytonową ze stanu ITE. Wraz ze wzrostem ciśnienia emisje te zastępowała emisja $d-f$. Zjawisko takie nie występowało w $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$, gdzie dwuwartościowy Eu^{2+} zajmował miejsce jednowartościowego jonu K^+ . W pracy [80] stwierdzono, że ITE nie istnieje w $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$, ponieważ stan podstawowy Eu^{3+} jest zdegenerowany z pasmem walencyjnym.

Dodatkowo w materiale $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$, pokazano nieznaną wcześniej luminescencję, która pojawia się przy temperaturach poniżej 150 K jedynie przy wzbudzeniu przy długościach fali od 310 do 340 nm. Emisja ta pojawia się w miejsce przejścia $f-f$ Eu^{2+} i również składa się z szeregu wąskich linii. W pracy [81] pokazano, iż emisja ta pochodzi od centrów związanych z dwunastokrotnie skoordynowanym jonem Eu^{2+} , któremu towarzyszy jeden wakans fluorowy, wychwytyjący elektron (centrum F).

Zagadnieniem, którym się zajmowano w pracach [84-86] było określenie struktury energetycznej układów, w których występowały jednocześnie optycznie czynne jony Eu^{2+} oraz Eu^{3+} . Możliwość istnienia jednocześnie stabilnych jonów Eu w stanach $2+$ i $3+$ omówiono w odniesieniu do energii tworzenia się defektów kompensacyjnych ładunku ze szczególnym uwzględnieniem położenia poziomu Fermiego w takich układach. W pracach zwrócono uwagę na możliwość występowania kompensacji krótko-zasięgowej oraz daleko-zasięgowej oraz omówiono skutki jakie takie kompensacje wywołują. Otrzymane wyniki pokazały ogólną zasadę, że energia Fermiego w danym materiale dielektrycznym zależy od obróbki termicznej i domieszkowania a także od koncentracji naturalnych defektów takich jak wakanse kationowe. Dlatego energia Fermiego z niedomieszkowanego materiału nie może być uważana za parametr, który określa stan ładunkowy jonów Eu.

Kolejną grupę badanych materiałów stanowiły azotki oraz tleno-azotki domieszkowane jonami Ce^{3+} oraz Eu^{2+} . [87-92] Materiały te są szczególnie perspektywiczne jako luminofory do zastosowań w diodach emitujących światło białe (WLED) ze względu na wydajną

szerokopasmową absorpcję w zakresie światła niebieskiego oraz luminescencję w zakresie spektralnym od niebieskiego do czerwonego. We wszystkich badanych materiałach określono położenia jonów aktywnych optycznie w sieciach krystalicznych, określono stany, pomiędzy którymi zachodzą przejścia promieniste oraz wskazano główne kanały relaksacji bezpromienistej. W pracach [87-91] pokazano, iż przejścia bezpromieniste, odpowiedzialne za wygaszanie luminescencji jonów lantanowców, następują poprzez przejścia elektronów ze stanów wzbudzonych jonów domieszek do pasma przewodnictwa lub do stanów ekscytonowych ITE. Zależność wygaszania luminescencji w funkcji temperatury pozwoliła na wyznaczenie energii aktywacji, z której następnie wyznaczono energie stanów podstawowych jonów domieszek w strukturze pasmowej badanych układów.

Ponadto wykazano iż materiały, w których jony lokowały się w pustych węzłach sieci (AlN oraz β -SiAlON) charakteryzowały się najmniejszymi przesunięciami ciśnieniowymi pasm emisji oraz najniższymi wartościami energii relaksacji sieci, co w przypadku β -SiAlON-u skutkowało pojawianiem się w niskich temperaturach widma luminescencji składającego się z szeregu wąskich linii dla Eu^{2+} , dla którego zazwyczaj obserwuje się szerokie pasmo. [92]

W przypadku serii materiałów typu $(\text{Sr}_{0.98-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.02})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ wykazano zależność pomiędzy chemicznym (wyrażonym przez stosunek strontu do baru) i mechanicznym (wywołanym ciśnieniem) efektem kompresji kryształu, prowadzącymi do przejść fazowych. Opracowano diagram fazowy, z którego wynika że wartość ciśnienia, dla którego zachodzi przemiana fazowa maleje liniowo wraz ze wzrostem koncentracji Ba^{2+} w badanej serii materiałów. [90]

W pracy [90], pokazano również jak druga strefa koordynacyjna wpływa na własności spektroskopowe jonów Eu^{2+} . W szczególności wyróżniono sytuację, w której kationy tworzą liniowe łańcuchy. Orbitale 5d jonów Eu^{2+} , w takim liniowym łańcuchu jonów dodatnich, są przestrzennie zorientowane w kierunku łańcucha jonów dodatnich i rozciągają się częściowo poza pierwszą strefę koordynacyjną. Skutkiem takiej delokalizacji jest wzrost relaksacji sieci obserwowany jako poszerzenie pasma emisji oraz wzrost przesunięcia Stokesa.

W pracach [74,75, 93-95] pokazano potencjalne możliwości zastosowania materiałów fluorkowych oraz tlenkowych domieszkowanych jonami Mn^{4+} jako luminoforów do diod fotoluminescencyjnych. Do opisu własności spektroskopowych jonów Mn^{4+} użyto rozszerzonego modelu pola krystalicznego ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita. Model ten opisuje prawdopodobieństwo spinowo wzbronionego przejścia luminescencyjnego ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ w oparciu o mieszanie stanu wzbudzonego z wyższymi stanami kwartetowymi na skutek oddziaływania spin-orbita. W pracach określono również wpływ lokalnego otoczenia wokół jonów Mn^{4+} na intensywność linii zero-fononowej.

5. Literatura

- [1] Y. Murayama, S. Shonoya, W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Racon, USA 1999
- [2] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlang, Berlin 1994
- [3] C.W. Struck, W.H. Fonger, *J. Lumin.* **12**, (1970), 456
- [4] G. Blasse, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, eds. K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, North-Holland, Amsterdam 1979
- [5] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli *J. Appl. Phys.*, **96**, (2004), 4923
- [6] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli *Chem. Phys. Lett.*, **418**, (2006), 185
- [7] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, *J. Lumin.*, **122/123**, (2007), 430
- [8] E. Cavalli, P. Boutinaud, R. Mahiou, M. Bettinelli, P. Dorenbos, *Inorg. Chem.* **49**, (2010), 4916
- [9] M. Grinberg, **S. Mahlik**, *J. Noncryst. Solids*, **354**, (2008), 4163
- [10] **S. Mahlik**, *Stany ekscytonu pułapkowanego na jonach Eu^{2+} i Pr^{3+} w wybranych tlenkach i fluorkach*-praca doktorska, Gdańsk 2010
- [11] M. Grinberg, **S. Mahlik**, *Crystallography Reports* **58**, (2013), 147
- [12] M. Grinberg “Principles of Energy Transfer Based on High Pressure Measurements”, Chapter 4 in “Phosphors, Up conversion Nano Particles, Quantum Dots and their Applications” 1,2, 67-151, ed. by Ru-Shi Liu, Springer, Beijing 2017
- [13] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, red. H.M. Crosswhite, H. Crosswhite, Interscience Publishers, New York 1968
- [14] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *Applied Optics*, **2**, (1963), 675
- [15] R.T. Wegh, A. Meijerink, R.J. Lamminmäki, J. Hölsä, *J. Lumin.*, **87-89**, (2000), 1002
- [16] P.S. Peijzel, A. Meijerink, R.T. Wegh, M.F. Reid, G.W. Burdick, *J. of Solid State Chem.*, **178**, (2005), 448
- [17] B. Henderson, G.F. Imbusch, „*Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*”, Clarendon Press, Oxford 1989
- [18] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, (1962), 750
- [19] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, (1962), 511
- [20] B. G. Wybourne, *Spectroscopic properties of Rare Earth*, Wiley Interscience, New York 1965
- [21] W.T. Carnall, *The Absorption and Fluorescence of Rare Earth Ions in Solution*, red. G.A. Gschneidner Jr., L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol.3, Amsterdam 1979

- [22] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York 1977
- [23] P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **91**, (2000), 155
- [24] P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **91**, (2000), 91
- [25] P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **91**, (2002), 283
- [26] H. Bethe, *Ann. d. Physik*, **3**, (1929), 164
- [27] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **41**, (1932), 208
- [28] E. G. Reut, A. I. Ryskin, *Phys. Stat. Sol. A*, **17**, (1973), 47
- [29] D. S. McClure, C. Pedrini, *Phys. Rev. B*, **32**, (1985), 8465
- [30] W. Kohn, *Solid State Phys.* **5**, (1957), 257
- [31] P. Dorenbos, *J. Phys.: Cond. Matter*, **15**, (2003), 2645
- [32] W. Gryk, D. Dyl, M. Grinberg, M. Malinowski, *Phys. Stat. Sol.*, **C2**, (2005), 188
- [33] W. Gryk, C. Dujardin, M-F. Joubert, W. Ryba-Romanowski, M. Malinowski, M. Grinberg, *J. Phys.: Cond. Matter*, **18**, (2006), 117
- [34] W. Gryk, D. Dyl, W. Ryba-Romanowski and M. Grinberg, *J. Phys.: Cond. Matter*, **17**, (2005), 5381
- [35] **S. Mahlik**, M. Grinberg, E. Cavalli, M. Bettinelli, P. Boutinaud, *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**, (2009), 105401
- [36] **Mahlik**, M. Grinberg, A.A. Kaminskii, M. Bettinelli, P. Boutinaud, *J. Lumin.*, **129** (2009), 1219
- [37] D. B. Gath, D. M. Boye, Y. R. Shen, Y. M. Yen, M. Grinberg, R. S. Meltzer, *Phys Rev. B.* (2006), **74**, 195117
- [38] **S. Mahlik**, B. Kukliński, Y.M. Yen, R.S. Meltzer, M. Grinberg, *J. Lumin.*, **128**, (2008), 715
- [39] **S. Mahlik**, K. Wisniewski, M. Grinberg, R. Meltzer, *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**, (2009), 245601
- [40] **S. Mahlik**, M. Grinberg, Liang Shi and Hyo Jin Seo, *J. Phys.: Cond. Matter*, (2009), **21**, 235603
- [41] P. Dorenbos, *J. Lumin.*, **111**, (2005), 89
- [42] P. Dorenbos, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2**, (2013), R3001
- [43] P. Dorenbos, A. H. Krumpel, E. van der Kolk, P. Boutinaud, M. Bettinelli, E. Cavalli, *Opt. Mater.*, **32**, (2010), 1681
- [44] E. Nakazawa, *J. Lumin.*, **100**, (2002), 89
- [45] E. Nakazawa, F. Shiga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, (2003), 1642

- [46] A. M. Srivastava, P. Dorenbos, *J Lumin.* **129**, (2009), 634
- [47] C. K. Jorgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, Publishing Company—Amsterdam, London, 1971
- [48] L. Merrill, W.A. Bassett, *Rev. Sci. Instr.*, **45**, (1974), 290
- [49] W.B. Hozapfel, N.S. Isaacs, *High pressure Techniques in Chemistry and Physics, A practical Approaches*, Oxford University Press, Oxford 1997
- [50] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley, New York. 1985
- [51] K. L. Bray *High pressure probes of electronic structure and luminescence properties of transition metal and lanthanide systems*. Top Curr Chem, **213**, (2001), 1
- [52] E. Cavalli, E. Bovero, A. Belletti, *J. Phys.: Cond. Matter*, **14**, (2002), 5221
- [53] D. Christofilos, S. Ves, G.A. Kourouklis, *Phys. Status Solidi B*, **189**, (1996), 539
- [54] R. Lacomba-Perales, D. Errandonea, A. Segura, J. Ruis-Fuertes, P. Rodrigues-Hernandes, S. Ladescu, J. Lopez-Solano, A. Mujica, A. Munoz, *J. Appl. Phys.* **110**, (2011), 043703
- [55] E. Cavalli, P. Boutinaud, R. Mahiou, M. Bettinelli, P. Dorenbos, *Inorg. Chem.*, **49**, (2010), 4916
- [56] E. Cavalli, E. Bover, A. Belletti, *J. Phys. Cond. Matter*, **14**, (2002), 5221
- [57] M. Nicol, J. F. Durana, *J. Chem. Phys.* **54**, (1971), 1436
- [58] D. Christofilos, G. A. Kourouklis S. Ves, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, (1995), 1125
- [59] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B*, **85**, (2012), 165107
- [60] M. Behrendt, K. Szczodrowski, **S. Mahlik**, M. Grinberg, *Opt. Mater.*, **36**, (2014), 1616
- [61] Ch. Yuanbin, L. Shenxin, W. Qiuping, W. Lizhong, *Physica B*, **245**, (1998), 293
- [62] W. Qiuping, *J. Phys. Cond. Matter*, **4**, (1992), 6491
- [63] M. Behrendt, **S. Mahlik**, M. Grinberg, D. Stefańska, P. J. Dereń, *Opt. Mat.*, **63**, (2017), 158
- [64] M. Bettinelli, A. Speghini, A. Rodenas, P. Molina, M. dela, O. Ramirez, B. Capote, D. Jaque, L. E. Bausa, J. G. Sole, *J. Lumin.*, **122–123**, (2007), 307
- [65] R. B. Hughes-Currie, A. J. Salkeld, K. V. Ivanovskikh, M. F. Reid, J.-P. R. Wells, R. J. Reeves, *J. Lumin.*, **158**, (2015), 197
- [66] Liu, T. C.; Cheng, B. M.; Hu, S. F.; Liu, R. S. *Chem. Mater.* **23**, (2011), 3698
- [67] A. Lazarowska, **S. Mahlik**, M. Grinberg, Tzu-Chen Liu, Ru-Shi Liu, *Opt. Mater.*, **35** (2013), 2001

- [68] Jeong Ho Ryu, Youn-Gon Park, Hyong Sik Won, Hideo Suzuki, Sang Hyun Kim, Chulsoo Yoon, *JCS-Jpn.* **116**, (2008) 389
- [69] A Lazarowska, **S Mahlik**, M. Krosnicki, M. Grinberg, M. Malinowski, *J. Phys. Cond. Matter*, **24**, (2012), 115502
- [70] A. Grzechnik, W. A. Crichton, M. Hanfland and S. van Smaalen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, (2003) 7261
- [71] A. Kaminska, A. Duzynska, M. Berkowski, S. Trushkin and A. Suchocki, *Phys. Rev. B.*, **85**, (2012), 155111
- [72] A. Wittlin, H. Przybylińska, M. Berkowski, A. Kamińska, P. Nowakowski, P. Sybilski, Chong-Geng Ma, M.G. Brik and A. Suchocki, *Opt. Mater. Express* **5**, (2015), 1868
- [73] V. Monteseguro, P. Rodriguez-Hernandez, V. Lavin, F. J. Manjon, A. Munoz, *J. Appl. Phys.*, **113**, (2013), 183505
- [74] Y. Jin, M.H. Fang M. Grinberg, **S. Mahlik**, T. Lesniewski, M. G. Brik, G. Y. Luo, J. G. Lin, R. S. Liu, *ACS Appl. Mat. & Inter.* **8**, (2016), 11194
- [75] W. L. Wu, Mu-Huai Fang, Wenli Zhou, Tadeusz Lesniewski, **S. Mahlik**, M. Grinberg, M. G. Brik, Hwo-Shuenn, S. Bing-Ming, C. J. Wang, R. S. Liu, *Chem. Mater.* **29**, (2017), 935
- [76] G. Czack, H. Hein, H. Hinz, H. Bergmann, P. Kuhn, in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, ed. G. Czack, H. Hein, G. Kirschstein and P. Merlet and U. Vetter, Springer, Berlin, 1983
- [77] Y. -T. Tsai, H.-D. Nguyen, A. Lazarowska, **S. Mahlik**, M. Grinberg, R. -S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, (2016), 9652
- [78] M. G. Brik, **S. Mahlik**, D. Jankowski, P. Strak, K. P. Korona, E. Monroy, S. Krukowski and A. Kaminska, *Jpn. J. of Appl. Phys.* **56**, (2017) 05FA02
- [79] **S. Mahlik**, M. Grinberg, Liang Shi, Hyo Jin Seo, *J. Phys. Cond. Matter*, **21**, (2009), 235603
- [80] **S. Mahlik**, K. Wisniewski, M. Grinberg, Hyo Jin Seo, *J. Non-Crystal. Solids*, **356**, (2010), 1888
- [81] M. Grinberg, **S. Mahlik**, K. Wisniewski, H. J. Seo, *J. Phys. Cond. Matter*, **23**, (2011) 035404
- [82] K. Wisniewski, **S. Mahlik**, M. Grinberg, H. J. Seo, *J. Lumin.*, **131** (2011), 306
- [83] **S. Mahlik**, K. Wisniewski, M. Grinberg, H. J. Seo, *Opt. Mat.* **33** (2011), 996
- [84] A. Baran, **S. Mahlik**, M. Grinberg, E. Zych, *J. Phys. Cond. Matter*, **25**, (2013), 025603

- [85] A. Baran, J. Barzowska, M. Grinberg, S. Mahlik, K. Szczodrowski, Y. Zorenko *Opt. Mater.* **35** (2013), 2107
- [86] A. Baran, S. Mahlik, M. Grinberg, P. Cai, S. I. Kim, H. J. Seo, *J. Phys. Cond. Matter*, **26**, (2014), 385401
- [87] A. Lazarowska, S. Mahlik, M. Grinberg, Chiao-Wen Yeh, Ru-Shi Liu, *Opt. Mater.* **37**, (2014), 734
- [88] A. Lazarowska, S. Mahlik, M. Grinberg, C.-W. Yeh, R.-S. Liu, *J. Lumin.* **159** (2015), p.183-187; IF(2015)=2.693
- [89] Y. -T. Tsai, H.-D. Nguyen, A. Lazarowska, S. Mahlik, M. Grinberg, R. -S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, (2016), 9652
- [90] A. Lazarowska, S. Mahlik, M. Grinberg, G. Li, R-S. Liu *Sci. Rep.* **6** (2016), 34010
- [91] J. L. Leño, Jr., Shin-Ying Lin, A. Lazarowska, S. Mahlik, M. Grinberg, Chaolun Liang, Wuzong Zhou, M. S. Molokeev, V. V. Atuchin, Yi-Ting Tsai, Chun Che Lin, Hwo-Shuenn Sheu, Ru-Shi Liu, *Chem. Mater.* **28**, (2016), 6822
- [92] X.J. Zhang, M.H. Fang, Y.T. Tsai, A. Lazarowska, S. Mahlik, T. Lesniewski, M. Grinberg, W.K. Pang, F.J. Pan, C.L. Liang; W.Z. Zhou, J. Wang, J.F. Lee, B.M. Cheng; T.L. Hung, Y.Y. Chen, R.S. Liu, *Chem. Mater.* **29**, (2017), 6781
- [93] A. Lazarowska, S. Mahlik, M. Grinberg, C. C. Lin, R. S. Liu, *J. of Chem. Phys.* **143**, (2015), 134704
- [94] N. M. Zhang, Y. T. Tsai, M. H. Fang; C. G. Ma, A. Lazarowska, S. Mahlik; M. Grinberg, C. Y. Chiang, W. Z. Zhou, J. G. Lin, J. F. Lee, J. M. Zheng, C. F. Guo, R. S. Liu, *ACS Appl. Mat. Inter.* **9**, (2017), 23995
- [95] M. Grinberg, T.Lesniewski, S. Mahlik, R.S. Liu, *Opt. Mater.* **74**, (2017), 93

Sebastian Mahlik