

Wniosek o nagrodę naukową Polskiego Towarzystwa Fizycznego im. Wojciecha Rubinowicza

za badania nad nowymi materiałami (monokryształami, proszkami i nanoproszkami) z grupy wolframianów, molibdenianów, fosforanów i wanadanów ziem rzadkich i metali przejściowych o niskiej symetrii dla potrzeb optoelektroniki.

Zarząd Oddziału Szczecińskiego na posiedzeniu w dniu 27 marca 2014 roku postanowił przedstawić Zarządowi Głównemu PTF wniosek o nagrodę naukową PTF dla **prof. dr hab. inż. Sławomira Maksymiliana Kaczmarka Instytutu Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego.**

Uchwała rekomendująca kandydata do nagrody została podjęta *jednogłośnie* w obecności *ośmiu spośród dziewięciu* członków Zarządu Oddziału.

Profesor S.M. Kaczmarek przejawia bardzo wszechstronną działalność naukową. Jest bardzo aktywny zarówno w kształceniu młodej kadry naukowej (wypromował 3 doktorów a obecnie prowadzi 4 przewody doktorskie), popularyzacji nauki (jest organizatorem seminariów często dostępnych także dla młodzieży szkolnej), aktywnym recenzentem w bardzo wielu renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej (np. *J. Alloys Comp.*, *J. Lumin.*, *Opt. Mater.*, *Mat. Chem. Phys.*, *J. Cryst. Growth*) a także *Senior Editor* w *Journal of Spectroscopy and Dynamics (EPR)* oraz *Journal of Crystallography*. Pełen dorobek Profesora można znaleźć na stronie osobistej <http://skaczmarek.zut.edu.pl/index.html>

Głównym tematem badawczym prof. S.M. Kaczmarka są nowe materiały dla potrzeb optoelektroniki: materiały scyntylacyjne ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$), materiały o dielektrycznych i optycznych właściwościach nieliniowych takie jak: niobiany litu (LN), niobiany strontowo-barowe (SBN), germaniany litowo-sodowe (LNG), czy też molibdeniany, wolframiany i molibdeniano-wolframiany jako matryce laserowe, fosfory i scyntylatory. W swoich pracach prof. Kaczmarek hodował metodą Czochralskiego monokryształy (LGT, PbMoO_4 , FeVO_4 , LTB, BGO, SBN, LNG) w swojej pracowni wzrostu kryształów, badał ich właściwości optyczne, dielektryczne i magnetyczne wykorzystując znane metody badawcze spektroskopii rozszerzonej (spektroskopia optyczna, spektroskopia Ramana, XRD, EPR, SQUID).

W okresie ostatnich 5 lat 2009-2013 prof. S.M. Kaczmarek opublikował imponującą liczbę 52 prac naukowych, z czego 46 prac w JCR oraz 6 na LM:

1 - T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, "Temperature dependence of the EPR spectra and optical measurements of LiNbO_3 : Er, Tm single crystal", *J. Alloys Comp.* 468(1/2) (2009) 581-585 (IF=2.135), 3 cyt

2 - [E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, "New cadmium and rare-earth metal tungstates with the sheelite type structure", *J. Rare-Earths*, 27\(4\) \(2009\) 569-573 \(IF=0.572\).](#) 11 cyt

- 3 - G. Leniec, B. Kołodziej, P. Przybylski, S.M. Kaczmarek, J. Typek, B. Brzeziński, E. Grech, "FTIR, ESI and EPR studies of a Dy(III) Schiff base podand complex", *J. Non-Cryst. Sol.* 355 (2009) 1355-1359 (IF=1.252) 2 cyt (5)
- 4 - S.M. Kaczmarek, G. Leniec, "Spectral and magnetic properties of macroacyclic and macrobicyclic Schiff base RE complexes", *J. Non-Cryst. Sol.* 355 (2009) 1325-1332 (IF=1.252) 5 cyt
- 5 - S.M. Kaczmarek, A. Bensalah, G. Boulon, Erratum to: "γ-Ray induced color centers in pure and Yb doped LiYF₄ and LiLuF₄ single crystals" [*Optical Materials* 28 (2006) 123–128], *Opt. Mater.* 31 (11) (2009) 1749 (IF=1.728)
- 6 - S.M. Kaczmarek, D. Piwowska, K. Matyjasek, M. Orłowski, I.L. Ivleva, "Optical and dielectric properties of SBN61 single crystals doped with Co, Cr, Ni and Ce", *Opt. Mater.* 31 (12) (2009) 1794-1797 (IF=1.728), 1 cyt
- 7 - D. Piwowska, S.M. Kaczmarek, P. Potera, P. Sagan, M. Berkowski, "Structural and lattice defects studies of PbMoO₄ single crystals doped with Co²⁺ ions", *Opt. Mater.* 31 (12) (2009) 1798-1801 (IF=1.728)
- 8 - H. Fuks, S.M. Kaczmarek, L. Macalik, B. Macalik, J. Hanuza, "EPR and vibrational studies of YVO₄:Tm³⁺, Yb³⁺ single crystal", *Opt. Mater.* 31 (12) (2009) 1883-1887 (IF=1.738) 6 cyt
- 9 - [S.M. Kaczmarek, G. Leniec, J. Typek, G. Boulon, A. Bensalah, "Optical and EPR study of BaY2F8 single crystals doped with Yb", *J. Lumin.* 129 \(2009\) 1568-1574 \(IF=1.847\)](#), 16 cyt
- 10 - [E. Tomaszewicz, J. Typek, S.M. Kaczmarek, "Synthesis and some properties of new copper and rare-earth metal tungstates", *J. of Therm. Anal. & Cal.* 98 \(2009\) 409-421 \(IF=1.587\)](#), 11 cyt
- 11 - [W. Drozdowski, A. Wojtowicz, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, "Scintillation yield of BGO pixel crystals", *Physica B* 405 \(2010\) 1647-1651 \(0.856\)](#), 22 cyt
- 12 - S.M. Kaczmarek, M. Orłowski, T. Skibiński, A. Jasik, I.L. Ivleva, "Ferroelectric properties of relaxor type SBN single crystals doped with Cr, Ni and Ce", *Rev. Adv. Mat. Sci.* 23 (2010) 80-87 (IF=0.649), 5 cyt
- 13 - T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, R. Kruk, "Magnetic properties of LiNbO₃ single crystals weakly doped by Yb and/or codoped by Pr", *Rev. Adv. Mat. Sci.*, 23 (2010) 1-7 (IF=0.649), 3 cyt
- 14 - [E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, "Reactivity in the solid state between CdWO₄ and RE₂WO₆ \(RE=Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er and Lu\)", *Rev. Adv. Mat. Sci.* 23 \(2010\) 88-96 \(IF=0.649\)](#), 5 cyt
- 15 - [H. Fuks, S.M. Kaczmarek, M. Bosacka, "IR and magnetic properties of some chromium \(III\) phosphate \(V\) compounds", *Rev. Adv. Mat. Sci.* 23 \(2010\) 57-63 \(IF=0.649\)](#), 5 cyt

- 16 - [E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, "New cadmium and rare-earth metal molybdates with scheelite type structure", *Mat. Chem. Phys.*, 122 \(2010\) 595-601 \(IF=2.356\), 7 cyt](#)
- 17 - [E. Tomaszewicz, G. Dąbrowska, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, "Solid-state synthesis and characterization of new cadmium and rare-earth metal molybdato-tungstates \$Cd_{0.25}RE_{0.50}\(MoO_4\)_{0.25}\(WO_4\)_{0.75}\$ \(RE=Pr, Nd, Sm-Dy\)", *J. Non-Cryst. Sol.*, 356 \(2010\) 2059-2065 \(IF=1.483\), 10 cyt](#)
- 18 - [M. Guzik, E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, J. Cybińska, H. Fuks, "Spectroscopic investigations of new class of rare-earth and cadmium/zinc tungstates", *J. Non-Cryst. Sol.*, 356 \(2010\) 1902-1907 \(IF=1.483\), 28 cyt](#)
- 19 - [S.M. Kaczmarek, H. Fuks, G. Leniec, T. Skibiński, A. Jasik, E. Tomaszewicz, T. Groń, "EPR characterization of new cadmium, zinc and rare-earth tungstates and molybdates", *Current Topics in Biophysics* \(2010\) vol. 33 \(suppl A\) 55-60](#)
- 20 - G. Leniec, J. Typek, S.M. Kaczmarek, A. Szady-Chelmeniecka, "EPR study of three cooper(II) Schiff base complexes", Special Issue *Current Topics in Biophysics* 2010, vol. 33 (suppl A), 181-186
- 21 - [E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, G. Leniec, "Re-investigations of thermal decomposition of gadolinium sulphate octahydrate", *J. Thermal Anal. and Calorim.* \(IF=1.752\), 102 \(2010\) 875-881, 5 cyt](#)
- 22 - [H. Fuks, S.M. Kaczmarek, G. Leniec, L. Macalik, B. Macalik, J. Hanuza, "EPR and vibrational studies of some tungstates and molybdates single crystals", *Opt. Mater.*, 32 \(2010\) 1560-1567 \(IF=1.678\), 12 cyt](#)
- 23 - [S. M. Kaczmarek, E. Tomaszewicz, D. Moszyński, G. Leniec, A. Jasik, "DTA/TG, IR, EPR and XPS studies of some praseodymium\(III\) tungstates", *Mat. Chem. Phys.*, \(IF=2.356\), 124 \(2010\) 646-651, 12 cyt](#)
- 24 - K. Matyjasek, K. Wolska, R.Z. Rogowski, S.M. Kaczmarek, L.I. Ivleva, "Polarization Reversal Kinetics in Strontium Barium Niobate Relaxor Crystals", *Ferroelectrics*, 413 (2011) 311-327 (IF=0.391), 3 cyt
- 25 - [P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, "Influence of Co moment on magnetic properties of \$Co_2Sm_2W_3O_{14}\$ tungstate", *Sol. St. Phenomena*, 170 \(2011\) 1-5](#)
- 26 - [P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, J. Krok-Kowalski, "Influence of orbital moment on magnetic properties of the \$\(Co, Zn\)Re_4W_3O_{16}\$ tungstates \(Re = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy and Ho\)", *J. Phys. Chem. Sol.* 72 \(2011\) 891-898, \(IF=1.632\), 7 cyt](#)
- 27 - [T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, R. Kruk, "Low temperature magnetic measurements of \$LiNbO_3\$ single crystal weakly doped with Er and codoped with Tm ions", *Journal of Spectroscopy and Dynamics*, 2011, 1: 6](#)

- 28 - [K. Matyjasek, K. Wolska, S.M. Kaczmarek, J. Subocz, L. Ivleva, "Effects of Ni doping on ferroelectric and dielectric properties of strontium barium niobate crystals", *Applied Physics B- Lasers and Optics* \(IF=2.189\), 106 \(2012\) 143-150, 4 cyt](#)
- 29 - [S.M. Kaczmarek, G. Leniec, H. Fuks, E. Tomaszewicz, G. Dąbrowska, T. Skibiński, "EPR studies of new cadmium and rare-earth molybdates, molybdatotungstates and their solid solutions", *J. Alloys Comp.* \(IF=2.289\), 520 \(2012\) 195-201, 4 cyt](#)
- 30 - [S. M. Kaczmarek, L. Macalik, H. Fuks, G. Leniec, T. Skibiński, J. Hanuza, *Central Eur. J. Physics*, "EPR and optical properties of KYb\(WO₄\)₂ and KTb_{0.2}Yb_{0.8}\(WO₄\)₂ single crystals", \(IF=0.909\), 10\(2\) \(2012\) 492-499, 1 cyt](#)
- 31 - [G. Leniec, T. Skibiński, S.M. Kaczmarek, P. Iwanowski, M. Berkowski, "Growth and EPR properties of KSm\(WO₄\)₂ and KEr\(WO₄\)₂ single crystals", *Central Eur. J. Physics* \(IF=0.909\), 10\(2\) \(2012\) 500-505, 1 cyt](#)
- 32 - [A. Jasik, M. Berkowski, S.M. Kaczmarek, A. Suchocki, A. Kamińska, G. Leniec, P. Nowakowski, V. Domukhovskii, "Growth, optical and EPR properties of Li_{1.72}Na_{0.28}Ge₄O₉ single crystals pure and slightly doped with Cr", *Central Eur. J. of Physics* , \(IF=0.909\), 10\(2\) \(2012\) 506-513, 4 cyt](#)
- 33 - [K. Matyjasek, S.M. Kaczmarek, L.I. Ivleva, "Temperature dependence of domain switching in Cr doped Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆ single crystals", *Ferroelectrics* \(IF=0.391\), 426 \(2012\) 97-102](#)
- 34 - [Hubert Fuks, Sławomir Maksymilian Kaczmarek, Lucyna Macalik, Jerzy Hanuza, "EPR and Raman properties of KY\(WO₄\)₂ single crystals weakly doped with Er, Yb and Nd", *Opt. Mater.* \(IF=2.023\), 34 \(2012\) 2086-2090, 3 cyt](#)
- 35 - [Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, H. Duda, S. Pawlus, S. M. Kaczmarek, H. Fuks, T. Mydlarz, "Colossal relative permittivity of \(Cd,Co,Mn\)Pr₂W₂O₁₀", *Phil. Magazine* \(IF=1.51\), 92 \(33\) \(2012\) 4167-4181, 5 cyt](#)
- 36 - [Leniec Grzegorz; Macalik Lucyna; Kaczmarek Sławomir Maksymilian; Skibiński Tomasz; Hanuza Jerzy, "EPR and optical properties of KY\(WO₄\)₂:Gd³⁺ powders", *Journal Materials Research* \(IF=1.434\) 27\(23\) \(2012\) 2973-2981](#)
- 37 - [A. Jasik, S.M. Kaczmarek, K. Matyjasek, J. Barczyński, M. Berkowski' "Effect of Cr and Mn doping on ferroelectric and dielectric properties of Li_{1.72}Na_{0.28}Ge₄O₉ single crystals", *Phase Transitions* \(IF=1.006\), 86 \(2\) \(2013\) 230-237, 3 cyt](#)
- 38 - [S.M. Kaczmarek, H. Fuks, G. Leniec, T. Skibiński, J. Hanuza, L. Macalik, A. Majchrowski' "Ho³⁺ complexes in KHo\(WO₄\)₂ single crystals", *Journal of Spectroscopy and Dynamics*, 2013, 3: 18](#)
- 39 - [S.M. Kaczmarek, G. Leniec, T. Bodziony, H. Fuks, T. Skibinski, J. Hanuza, L. Macalik, "Magnetic properties of KGd\(WO₄\)₂ single crystal studied by EPR spectroscopy", *Journal of Materials Science Research*, 2 \(3\) \(2013\) 23-32](#)

40 - D. Piwowarska, A. Ostrowski, I. Stefaniuk, S.M. Kaczmarek, C. Rudowicz, "EPR investigations of the local environment around Co^{2+} ions doped in PbMoO_4 single crystals- Correlation with optical studies", *Opt. Mater.*, 35(12) (2013), 2296-2302, (IF=2.023)

41 - T. Skibiński, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, T. Bodziony, K. Hermanowicz, M. Mączka, M. Ptak, J. Hanuza, "Synthesis and characterization of $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ nanopowders and single crystals doped with chromium(III) ions", *Central European Journal of Physics*, (IF=0.905) 11(11) (2013) 1559-1566

42 - H. Fuks, T. Skibiński, S.M. Kaczmarek, J. Hanuza, G. Leniec, K. Hermanowicz, M. Mączka, M. Ptak, "Structural and optical properties of crystalline and nanocrystalline $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}$ ", *J. All. Comp.* (IF=2.39) 585 (2014) 722-728

43 - P. Godlewska, A. Matraszek, S. M. Kaczmarek, H. Fuks, T. Skibiński, K. Hermanowicz, M. Ptak, I. Szczygieł, L. Macalik, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, J. Hanuza, "Structural, optical and EPR studies of Cr^{3+} doped $\text{NaCe}(\text{PO}_3)_4$ metaphosphate", *J. Lumin.*, 146 (2014) 342-350 (IF=2.144), 1 cyt

44 - T. Tsuboi, S.M. Kaczmarek, Y. Nakai, Wei Huang, "The effect of Mg^{2+} ions in $\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ - codoped LiNbO_3 single crystal", *J. Lumin.*, 149 (2014) 99-102 (IF=2.144)

45 - Sławomir M. Kaczmarek, Taiju Tsuboi, Yosuke Nakai, Marek Berkowski, Wei Huang, Zbigniew Kowalski "Temperature dependence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ photoluminescence spectra", *Materials Sciences-Poland*, 32(1) (2014) 1-7 (IF=0.258)

46 - T. Skibiński, S.M. Kaczmarek, G. Leniec, T. Tsuboi, Y. Nakai, M. Berkowski, Z. Kowalski, Wei Huang, "Magnetic and optical properties of Co-doped PbMoO_4 single crystals", *Journal of Crystal Growth*, 2014, in the print (IF=1.552) doi: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.026

47 - S.M. Kaczmarek, T. Tsuboi, Y. Nakai, M. Berkowski, G. Leniec, A. Leniec, Wei Huang, "Magnetic and optical properties of $\text{Li}_{0.28}\text{Na}_{1.72}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}, \text{Mn}$ (0.1mol%) single crystals", *Journal of Crystal Growth*, 2014, in the print (IF=1.552) doi: 10.1016/j.jcrysgro.2013.12.068

48 - G. Leniec, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, M. Głowacki, T. Skibiński, A. Suchocki, Y.A. Zhydachevskii, "Growth and EPR properties of HoVO_4 single crystals", *Journal of Crystal Growth*, 2014, in the print (IF=1.552) doi: 10.1016/j.crysgro.2014.01.038

49 - W. Drozdowski, K. Brylew, S.M. Kaczmarek, D. Piwowarska, Y. Nakai, T. Tsuboi, W. Huang, "Studies on shallow traps in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Mn}$ ", *Radiation Measurements*, 63 (2014) 26-31 (IF=0.861)

50 - S.M. Kaczmarek, T. Tsuboi, Y. Nakai, G. Leniec, A. Leniec, M. Berkowski, Wei Huang, "Temperature dependence of PL and EPR spectra of $\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}$ (0.02mol.%) single crystals", *Journal of Crystal Growth*, in the print, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.02.035> (IF=1.552)

51 - B. Bojanowski, S.M. Kaczmarek, "EPR spectroscopy of FeVO₄. Single crystal study", *Materials Sciences-Poland*, accepted to print, 2014 (IF=0.258)

52 - P. Godlewska, A. Matraszek, S. M. Kaczmarek, H. Fuks, K. Hermanowicz, M. Ptak, I. Szczygieł, L. Macalik, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, J. Hanuza, "Structural, optical and ESR studies of Cr³⁺ doped Na₃Ce(PO₄)₂ orthophosphate", *J. All. Compd.*, accepted to print, (IF=2.39)

oraz otrzymał 2 patenty:

53 - [E. Tomaszewicz, S. Kaczmarek, H. Fuks, "Oksysól w dwuskładnikowym układzie molibdenianu \(VI\) kadmu i molibdenianów \(VI\) metali i sposób wytwarzania oksysoli w dwuskładnikowym układzie molibdenianu \(VI\) kadmu i molibdenianów \(VI\) metali", Patent RP, NDW/37-s-09/491/09, Dec. 19.09.2012](#)

54 - [E. Tomaszewicz, G. Dąbrowska, S. Kaczmarek, H. Fuks, "Sposób wytwarzania oksysoli w dwuskładnikowym układzie molibdenianu \(VI\) kadmu i wolframianów \(VI\) metali", Patent RP, NDW/45-s-09/542/09, Dec. 19.09.2012](#)

Prace podkreślone w powyższym wykazie obejmują *spójną tematykę: Nowe materiały (monokryształy, proszki i nanoproszki) z grupy wolframianów, molibdenianów, fosforanów i wanadanów ziem rzadkich i metali przejściowych o niskiej symetrii dla potrzeb optoelektroniki*. Prace te dołączone są w postaci drukowanej do niniejszego wniosku oraz w wersji elektronicznej. Zastosowania wymienionych wyżej materiałów obejmują matryce laserowe o wysokiej stabilności emisji impulsów nano- i femtosekundowych, o wysokiej mocy, sprawności, długim czasie życia i niskim progu wzbudzenia, wyświetlacze FED, wyświetlacze plazmowe (PDP), wyświetlacze próżniowe (VFDs), fosfory i scyntylatory. Ilość cytowań wyróżnionych prac wynosi 140, natomiast wszystkich przedstawionych 54 prac wynosi 206. Spośród nich 11 ma impact factor IF>2, 14 ma IF>1.5 i 6 ma IF>1.

Uzasadnienie:

Ostatnimi laty w światowej literaturze naukowej szeroko badane były właściwości optyczne jonów ziem rzadkich domieszkowanych w różnych kryształach. W większości przypadków badano kryształy o niskiej koncentracji domieszek. W takich badaniach prof. Kaczmarek uczestniczył wcześniej. Jednak efektywność optyczna wysokodmieszkowanych materiałów wymusiła badania kryształów stechiometrycznych. Rozwój nanotechnologii zaś rozszerzył Jego zainteresowania badawcze w okresie ostatnich pięciu lat o materiały najpierw proszkowe, potem nanoproszki.

We tej części uzasadnienia przedstawiona jest merytoryczna analiza prac prof. Kaczmarka. Opisane jest otrzymywanie oraz właściwości fizyczne i chemiczne trzech dużych grup materiałów, którymi zajmował się On przez ostatnie pięć lat: **wolframiany i molibdeniany, fosforany i wanadany** ziem rzadkich i metali przejściowych. Wśród Jego prac są również wyróżnić prace, które koncentrowały się na monokrystalicznych materiałach scyntylacyjnych, takich jak: Bi₄Ge₃O₁₂ [45], PbMoO₄ [7, 46], czy Li₂B₄O₇ [49]. Część z tych materiałów powstawała w Laboratorium Wzrostu Kryształów IF ZUT (Li₂B₄O₇, PbMoO₄, BGO, FeVO₄)

kierowanym przez prof. S. Kaczmarka, pozostałe wykonane zostały w ZUT, IF PAN Warszawa, WAT Warszawa lub INTiBS Wrocław).

Oprócz powyższych, prof. Kaczmarek badał również zasady Schiffa [3, 4, 20], monokryształy LiNbO_3Er , Tm [1, 13, 27, 44], $\text{YVO}_4\text{:Tm}$, Yb [8], SBN [6, 12, 24, 28, 33, 50], $\text{BaY}_2\text{F}_8\text{:Yb}$ [9], $\text{Li}_{1.72}\text{Na}_{0.28}\text{Ge}_4\text{O}_9\text{:Cr}$ [32, 37, 47]. Monokryształy te badane były pod względem właściwości optycznych, dielektrycznych, EPR i magnetycznych.

Podwójne wolframiany i molibdeniany o wzorze ogólnym $\text{ARe}(\text{MO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{W}$, Mo ; A – metal alkaliczny, Re – ziemie rzadkie) są dobrymi matrycami laserowymi, w których (z uwagi na strukturę) niskoczęstotliwościowe widma fononowe zdominowane przez drgania międzywarstwowe, krzyżują się z elektronowymi wzbudzeniami ziem rzadkich. Dzięki temu obserwuje się w nich kooperatywny efekt Jahna-Tellera i inne strukturalne niestabilności indukowane przez pole magnetyczne. Znajdują one zastosowanie nie tylko jako matryce laserowe, ale również jako fosfory, falowody optyczne (telekomunikacja) i scyntylatory.

Wyniki badań właściwości EPR polikryształów (proszków) znanych molibdenianów i wolframianów oraz całkowicie nowych roztworów stałych tych związków przedstawiono w pracach [2] ($\text{CdWO}_4+\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9 \rightarrow \text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.5}\square_{0.25}\text{WO}_4$ ($\text{RE}=\text{Nd}$, Sm , Eu , Gd , \square – statystyczny rozkład wakansów w podsieci kationowej o strukturze scheelitu), [10] ($\text{CuRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Nd}$, Sm , Eu) oraz $\text{Cu}_3\text{RE}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ ($\text{RE} = \text{Sm}$, Eu albo $\text{RE} = \text{Dy}$, Ho , Er), [14] ($\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{RE} = \text{Y}$, Nd , Sm , Eu , Gd , Dy , Ho , Er), [16] ($\text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.50}\text{MoO}_4$ ($\text{RE} = \text{Pr}$, Nd , Sm – Dy), [17, 19] (roztwory stałe $\text{Cd}_x\text{Gd}_{2-2x}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{3-3x}$ dla $0.50 < x < 1.00$), [18, 19] ($\text{Cd}_{0.25}\text{Eu}_{0.50}\square_{0.25}\text{WO}_4$ oraz $\text{Cd}_{0.25}\text{Gd}_{0.50}\square_{0.25}\text{WO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (0.5, 1, 5, 10 mol.%), [21] ($\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$), [23] ($\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ and Pr_2WO_6)), [25] ($\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$), [26] ($(\text{Co,Zn})\text{RE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ $\text{RE}=\text{Nd}$, Sm , Eu , Gd , Dy i Ho), [29] ($\text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.50}\square_{0.25}\text{MoO}_4$, $\text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.50}\square_{0.25}(\text{MoO}_4)_{0.25}(\text{WO}_4)_{0.75}$ ($\text{RE} = \text{Nd}$ oraz Dy), a także roztwory stałe $\text{Cd}_{1-3x}\text{RE}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ i $\text{Cd}_{1-3x}\text{RE}_{2x}\square_x(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ dla $\text{RE} = \text{Nd}$ i Dy), [35] ($(\text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn})\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$) oraz [36] ($\text{KY}(\text{WO}_4)_2\text{:Gd}^{3+}$).

Wprowadzenie ziem rzadkich do związków $\text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.5}\square_{0.25}\text{WO}_4$ o strukturze scheelitu [2] prowadzi do zmniejszenia wartości stałych sieci i objętości komórki elementarnej ze zmniejszeniem promienia jonowego RE^{3+} . Związki te topią się kongruentnie ($\text{RE}=\text{Nd}$, Sm) lub niekongruentnie ($\text{RE}=\text{Eu}$, Gd). W pierwszym przypadku monokryształy tych związków można otrzymać metodą Czochralskiego. W drugim przypadku należy stosować metodę hydrotermalną. W widmie EPR widać wpływ obecności dużej grupy wakansów (niejednorodne poszerzenie linii EPR). Związki $\text{CuRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ oraz $\text{Cu}_3\text{RE}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ ($\text{RE} = \text{Dy}$, Ho , Er) [10] krystalizują w strukturze monoklinicznej, zaś $\text{Cu}_3\text{RE}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ z dużymi jonami RE^{3+} (Sm , Eu) w strukturze trójklinicznej. Wszystkie topią się niekongruentnie. Stałe sieci jak i objętość komórki elementarnej zachowują się podobnie jak dla związków $\text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.5}\square_{0.25}\text{WO}_4$. Związki te mają strukturę warstwową. W widmie EPR, poza jonami ziem rzadkich, obserwuje się jony Cu^{2+} , ale tylko te, które występują na powierzchni ziaren proszków. Jony objętościowe nie są widoczne z uwagi na bardzo krótki czas relaksacji sieciowej. Związki $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{RE} = \text{Y}$, Nd , Sm , Eu , Gd , Dy , Ho , Er [14] krystalizują w strukturze monoklinicznej. Wszystkie otrzymane fazy są izostructuralne. Ich stałe sieci zachowują się jak wyżej. Jak wynika z badań EPR, w związkach tych mogą występować złożone układy magnetyczne, tzn. klastery lub jednowymiarowe łańcuchy. Związki $\text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.50}\text{MoO}_4$ ($\text{RE} = \text{Pr}$, Nd , Sm – Dy) [16] krystalizują w strukturze scheelitu. Wykazują one rozpuszczalność w CdMoO_4 tworząc roztwory stałe $\text{Cd}_x\text{RE}_{2-2x}(\text{MoO}_4)_{3-2x}$ ($0.5 < x < 1$) [17, 19]. Pomiar EPR wykazały, że jony Gd^{3+} , np., zajmują w nich położenia oktaedryczne.

$\text{Cd}_{0.25}\text{Eu}_{0.50}\square_{0.25}\text{WO}_4$ oraz $\text{Cd}_{0.25}\text{Gd}_{0.50}\square_{0.25}\text{WO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.5, 1, 5, 10 mol.%) są nowymi zupełnie fosforami charakteryzującymi się czerwoną emisją (WLED). Lokalna symetria jonów gadolinu jest niska. Wraz ze zmianą koncentracji jonów Eu/Gd obserwuje się zmianę charakteru oddziaływań pomiędzy jonami gadolinu.

Wyniki badań monokryształów tej grupy związków przedstawione są w pracy: [22] (monokryształy $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KLa}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KLa}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}(\text{MoO}_4)_2$), [30] ($\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ oraz $\text{KTb}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{WO}_4)_2$), [31] ($\text{KSm}(\text{WO}_4)_2$ i $\text{KEr}(\text{WO}_4)_2$), [34] $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$: Er, Yb, Nd), [38] ($\text{KHo}(\text{WO}_4)_2$), [39] ($\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$), [41] ($\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2:\text{Cr}$) oraz [42] ($\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2:\text{Cr}$) oraz [46] ($\text{PbMoO}_4:\text{Co}$).

Pomiary EPR tych monokryształów wykazały obecność jonów RE^{3+} oraz izolowanych jonów $\text{Mo}^{5+}/\text{W}^{5+}$ powstałych w efekcie redukcji jonów 6+ [22]. Jony RE wykazywały znaczące oddziaływania typu dipol-dipol, ujawniając jednocześnie złożone oddziaływania magnetyczne pochodzące od niskowymiarowych łańcuchów jonów RE występujących wzdłuż krystalograficznej osi *a*. Jony Yb^{3+} podstawiające się w położenia Y^{3+} w kryształach $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ wykazują silną anizotropię magnetyczną zależną od ich koncentracji [30]. Przyczyną jest silne oddziaływanie nadsubtelne oraz spin-spin (dipolowe i wymienne). Anizotropia ta maleje wraz ze wzrostem koncentracji diamagnetycznych jonów terbu. Widma EPR kryształów $\text{KEr}(\text{WO}_4)_2$ [31] wykazały obecność złożonych oddziaływań między jonami erbu. Dla niskich temperatur (<25 K) obserwuje się dominację oddziaływań dipol-dipol. Powyżej tej temperatury dominują oddziaływania wymienne. Policzono parametry Hamiltonianu spinowego dla jonów samaru oraz erbu (5 różnych centrów). W obu kryształach oddziaływania magnetyczne wykazywały charakter ferromagnetyczny. Widma EPR wykazywały silną anizotropię. Widma EPR domieszkowanych jednocześnie Er, Yb i Nd kryształów $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ wykazywały niską symetrię otoczenia tych jonów [34]. Określono podstawowe parametry Hamiltonianu spinowego uwzględniając oddziaływanie Zeemana i nadsubtelne. Widma EPR kryształu $\text{KHo}(\text{WO}_4)_2$ wykazały obecność w tym kryształach złożonych kompleksów holmowych o spinie $S=1/2$, będących efektem występowania w nim wakansów jonów W^{6+} [38]. Badania EPR monokryształu $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ wykazały obecność w nim kilku centów Gd^{3+} [39]. Widma EPR zostały opisane przez Hamiltonian spinowy o symetrii monoklinicznej dla spinu $S=7/2$. Przy pomocy programu EPR-NMR znaleziono składowe macierzy *g* oraz parametry struktury subtelnej. Oprócz izolowanych jonów gadolinu stwierdzono obecność w tym kryształach dwóch rodzajów par jonów gadolinu różniących się siłą oddziaływań wymiennych. Widma EPR monokryształów $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2:\text{Cr}$ oraz $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2:\text{Cr}$ wykazały obecność nisko- i wysokopolowych centrów chromowych o niskiej symetrii [41, 42]. Pierwsze z nich związane zostało z izolowanymi jonami chromu, które oddziałują ferromagnetycznie wzdłuż łańcucha. Drugie centrum charakteryzuje się oddziaływaniem antyferromagnetycznym pochodzącym od międzywęzłowych jonów chromu.

Wyniki badań nanoproszków tej grupy związków przedstawione były w pracy: [41] ($\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2:\text{Cr}$) oraz [42] ($\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2:\text{Cr}$). Ostatnie dwa związki badane były w postaci zarówno monokryształów jak i nanoproszków.

Stwierdzono, że wysokopolowy sygnał od jonów chromu, w przypadku nanoproszków, pochodzi od kompleksów chromowych (pary, klastery), a nie od jonów międzywęzłowych. W/w nanoproszki były wygrzewane w różnych temperaturach. Analizując wartość temperatury Curie, policzonej z analizy widma EPR dla różnych temperatur, stwierdzono wzrost zawartości izolowanych jonów chromu ze wzrostem temperatury wygrzewania kosztem ilości kompleksów chromowych do wartości krytycznej (700°C), powyżej której obserwuje się tendencję

odwrotną. Przyczyną jest współzawodnictwo pomiędzy powstawaniem klasterów i rosnącym wymiarem nanocząstki.

Efektom badań prowadzonych przy realizacji powyższych zadań badawczych były nowe materiały, wcześniej nie znane, takie jak np. roztwory stałe molibdeniano-wolframianów. Dwa z wyżej opisanych materiałów, znajdujących zastosowanie do wytwarzania laserów krystalicznych i diód luminescencyjnych, zostały opatentowane [53, 54]. Ponadto celem tych badań była często weryfikacja zastanej wiedzy [2, 23, 36]. *Właściwości EPR i magnetyczne większości z tych materiałów zostały zbadane po raz pierwszy.*

Ciągle rosnące zainteresowanie **fosforanami ziem rzadkich** obserwuje się ostatnio w związku z tym, że gęste magnetycznie, są one dobrymi luminoforami, scyntylatorami i matrycami laserowymi nie tylko w postaci monokryształów, ale również proszków, nanoproszków, czy szkielek. Swoimi badaniami prof. S. Kaczmarek objął następujące fosforany: $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ oraz $\beta\text{-CrPO}_4$ [15], metafosforany $\text{NaCe}(\text{PO}_3)_4\text{:Cr}^{3+}$ [43] oraz ortofosforany $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2\text{:Cr}^{3+}$ w postaci proszków i nanoproszków.

Pierwsza grupa fosforanów, materiałów wcześniej znanych, domieszkowanych chromem, ku zaskoczeniu, charakteryzowała się antyferromagnetycznymi oddziaływaniami sprzężonych par jonów chromu. Oddziaływania wymienne jonów chromu stymulowane były przez tetraedry PO_4 . Spośród dwóch pozostałych grup fosforanów lepszą matrycą dla zastosowań laserowych - ze względu na domieszkowanie chromem - okazały się metafosforany [43]. Jony chromu występują w metafosforanach w odkształconym otoczeniu oktaedrycznym, w słabym polu krystalicznym. Są więc dobrymi materiałami laserowymi z emisją w bliskiej podczerwieni.

Wanadany są nie tylko dobrymi katalizatorami, ale również - z uwagi na obserwowaną dwójtomność - doskonałymi materiałami dla celów laserowych jako matryce. Moim zainteresowaniem objąłem monokryształy $\text{YVO}_4\text{:Tm,Yb}$ [8], NdVO_4 , HoVO_4 [48], ErVO_4 oraz FeVO_4 [51]. Przy badaniu wyżej wymienionych wanadanów skupiłem się na ocenie właściwości EPR liczonych dla rozcieńczonych magnetycznie [8] i gęstych magnetycznie ośrodków [48, 51].

W przypadku wspomnianych na początku krystalicznych materiałów scyntylacyjnych, moje badania i publikacje objęły nie tylko właściwości EPR, ale również optyczne tych materiałów. Zarówno w przypadku kryształów $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ jak i $\text{PbMoO}_4\text{:Co}$ czy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Eu, Mn}$, opisałem właściwości optyczne i magnetyczne wcześniej nie obserwowane, uzupełniając luki w wiedzy na temat tych materiałów.

Prezentowane prace obejmują współautorów z różnych dyscyplin naukowych - od chemii do fizyki, od preparatyki do charakteryzacji. Udziałem prof. S. Kaczmarka i Jego zespołu badawczego było wykorzystanie techniki EPR oraz pomiaru podatności magnetycznej do określenia lokalnej symetrii jonów ziem rzadkich oraz ich właściwości magnetycznych. Z uwagi na strukturę tych materiałów (monokliniczna i trójkliniczna) przedmiotem moich badań były efektywnie jony ziem rzadkich zajmujące pozycje o niskiej symetrii (C_2 , C_1) w monokryształach, polikryształach i nanomateriałach. Literatura naukowa dotycząca analizy właściwości takich jonów jest - jak dotąd - niezbyt bogata. Ponadto prof. S. Kaczmarek często badał i opisywał właściwości jonów ziem rzadkich o wysokim spinie, który to problem badawczy również nie znajduje w literaturze naukowej wystarczająco obszernego odniesienia.

Technika EPR pozwala na badanie poziomów optycznych stanu podstawowego nie tylko ośrodków rzadkich ale również gęstych magnetycznie. Zrobiono to wcześniej dla $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{CsNd}(\text{MoO}_4)_2$ ale również (przez prof. S.

Kaczmarka) dla roztworów stałych CdMoO_4 , $\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$ oraz $\text{Re}_2(\text{WO}_4)_3$ o strukturze Scheelitu [29, 39]. Oprócz prac [29, 39] wyniki badań EPR gęstych magnetycznie ośrodków zamieściłem i opisałem w pracach [48] i [51].

W świetle wymienionych wyżej wybitnych osiągnięć naukowych Zarząd Oddziału Szczecińskiego PTF uważa, że prof. Sławomir Kaczmarek w pełni zasługuje na nagrodę naukową PTF im. Wojciecha Rubinowicza.

Dane kontaktowe osoby nominowanej: prof. dr hab. inż. Sławomir Maksymilian Kaczmarek, Zakład Optoelektroniki WIMiM, Instytut Fizyki ZUT, al. Piastów, 48, 70-311 Szczecin (Slawomir.Kaczmarek@zut.edu.pl).

Dane kontaktowe nominującego: Oddział Szczeciński PTF, przewodniczący prof. dr hab. Mariusz P. Dąbrowski (mpdabfz@wmf.univ.szczecin.pl, tel. 503 00 22 44); sekretarz dr hab. Janusz Typek (typjan@zut.edu.pl).