

Sprawozdanie Statut 2017

Zadanie 3.

1) „Właściwości spektralne i EPR monokryształów tlenkowych do zastosowań laserowych”

(Kierownik zadania – prof. dr hab. inż. Sławomir Maksymilian Kaczmarek)

2) Celem badań było otrzymywanie i scharakteryzowanie właściwości optycznych, magnetycznych i strukturalnych nowych materiałów dla potrzeb optoelektroniki.

3) Opis zrealizowanych prac:

Monokryształy dla zastosowań w optoelektronice (lasery, scyntylatory) otrzymano w Laboratorium Wzrostu Kryształów IF ZUT przy współpracy z IF PAN: $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Sm}$, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Er}$, BaWO_4 oraz $\text{BaWO}_4:\text{Ce}$ i $\text{BaWO}_4:\text{Pr}$. W ramach współpracy z innymi ośrodkami naukowymi w kraju badano również polikryształy nowych związków: ortofosforanów $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Gd) (Wrocław) oraz nanokryształów $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Ho}_x\text{Yb}_y(\text{WO}_4)_2$; $x=0,05$; $y=0,02$, $\text{KY}_{1-x-y}\text{Ho}_x\text{Yb}_y(\text{WO}_4)_2$; $x=0,02$; $y=0,01$ (Wrocław), a także polikryształy wolframianów i molibdeniano- wolframianów domieszkowanych Gd^{3+} i Mn^{2+} , otrzymanych metodą wzrostu z fazy stałej na wydziale ICH ZUT. W ramach współpracy z innymi ośrodkami naukowymi z zagranicy (Taiwan) badano związki $\text{Na}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ oraz $\text{Na}_2(\text{Ge}_y\text{Ti}_{1-y})\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$, otrzymane metodą wzrostu z fazy stałej na Tajwanie, pod kątem zmiany ich właściwości strukturalnych i elektronicznych poprzez zmianę ich składu.

4) Opis najważniejszych osiągnięć:

Badania pomiarów magnetycznych monokryształów $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Sm}$ oraz $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Er}$ wykazały, że jony domieszki okupują dwa nierównoważne magnetycznie położenia w sieci LGT o symetrii co najmniej C_2 . Pomiar magnetyzacji wykazały ponadto silne sprzężenie jonów Sm^{3+} i przeciwnie, słabe, jonów Er^{3+} z siecią LGT. Ponadto, w przypadku kryształów domieszkowanych erbem stwierdzono, że w zakresie temperatur, w którym wykonywane były pomiary EPR spin jonu erbu można przyjąć w postaci efektywnej wartości $1/2$; powyżej temperatury ok. 61 K, spin jonu erbu (jak wynika z pomiarów magnetyzacji) jest równy $3/2$. Oprócz izolowanych jonów erbu, niewielka ich ilość tworzyła pary o spinie $S=1$, będące efektem dyslokacji występujących w sieci krystalicznej LGT. Podstawienie erbu w położenie talu jest mało prawdopodobne, gdyż wymaga kompensacji ładunku, co byłoby możliwe w efekcie powstania wakansu tlenowego w pobliżu domieszki erbu, a takowego w widmie EPR nie zaobserwowaliśmy. Oba rodzaje jonów wykazywały lokalną symetrię C_4 . Wyniki powyższych badań prezentowano wcześniej w postaci wykładu na międzynarodowej konferencji naukowej APMAS w Turcji (2016) oraz opublikowano a w Acta Physica Polonica oraz Journal of Alloys and Compounds (2017).

Badania EPR i optyczne monokryształów $\text{BaWO}_4:\text{Ce}$, $\text{BaWO}_4:\text{Pr}$ wykazały, że kryształy BaWO_4 domieszkowane Ce i Pr oraz kodomieszkowane sodem (1at.%) rosną niespękane i przezroczyste, aczkolwiek obszary braku defektów nie obejmują całego kryształu. Kryształy tego typu otrzymano i opisano w literaturze po raz pierwszy. Wyniki zaprezentowaliśmy na konferencjach IWASOM'17 Gdańsk, OMEE

we Lwowie oraz w postaci wykładu proszonego w ECS Meeting National Harbor, USA. Przeprowadzono pomiary absorpcji i fotoluminescencji w niskich temperaturach, pomiary termoluminescencji oraz lightyield w/w kryształów pod kątem ich zastosowania jako scyntylatorów. Cztery różne monokryształy $\text{BaWO}_4\text{:Ce}$ zbadano również przy pomocy EPR. W każdym z nich, niezależnie od ilości domieszki i obecności kodomieszki (Na) stwierdzono występowanie trzech różnych centrów paramagnetycznych, jednego o wyższej symetrii i dwóch o symetrii niższej. Aktualnie analizowane są wyniki tych pomiarów i przygotowywana jest publikacja w Radiation Measurements. Właściwości monokryształów BaWO_4 jako potencjalnych scyntylatorów, mimo wprowadzenia zmian strukturalnych (kodomieszka Na), okazały się być przeciętnymi, nie rokującymi potencjalnymi zastosowaniami. Wyniki badań tych kryształów wysłano w postaci publikacji do Journal of Alloys and Compounds.

Polikryształy ortofosforanów i podwójnych wolframianów sodowych i potasowych domieszkowanych holmem oraz iterbem badano techniką EPR oraz przy pomocy techniki SQUID. Badania strukturalne i optyczne zostały wykonane we Wrocławiu. Tak więc wykonano pomiary EPR, optyczne, magnetyczne oraz widm Ramana, badania rentgenowskie (w ramach współpracy z innymi ośrodkami). Wyniki tych badań przedstawiono na konferencji IWASOM'17 w Gdańsku oraz opublikowano w World Journal of Applied Physics. Część wyników wysłano, w postaci publikacji, do Current Nanoscience, Optical Materials oraz Materials Sciences-Poland.

Polikryształy wolframianów i molibdeniano- wolframianów domieszkowanych Gd^{3+} i Mn^{2+} badano pod względem ich struktury (poza IF) oraz przy pomocy techniki EPR. Wyniki tych badań zamieszczono w postaci dwóch publikacji w Ceramics International.

Polikryształy fluorków $\text{Na}_2(\text{S}_{1-x}\text{Ge}_{1-x})\text{F}_6\text{:Mn}^{4+}$ oraz $\text{Na}_2(\text{Ge}_y\text{Ti}_{1-y})\text{F}_6\text{:Mn}^{4+}$ badano techniką EPR. Wyniki badań strukturalnych i EPR umieszczono w czasopiśmie Angewandte Chemie (IF=12).

5) Wykorzystanie uzyskanych wyników:

Tematykę powyższych badań realizowano zgodnie z potrzebami społecznymi (zapotrzebowanie na nowoczesne materiały dla potrzeb optoelektroniki) oraz edukacyjnymi. Kryształy LGT znajdują zastosowania jako materiały podłożowe, ale również lasery, gdy domieszkowane są jonami ziem rzadkich. Wyniki naszych badań są pionierskimi dla tych kryształów domieszkowanych samarem i erbem. Kryształy BaWO_4 czyste i domieszkowane jonami Ce^{3+} oraz Pr^{3+} są potencjalnymi scyntylatorami i w zaplanowanej przez nas konfiguracji domieszek stanowią rozwiązanie nowatorskie w skali światowej. Wyniki badań tych materiałów wchodziły w zakres rozprawy doktorskiej mgr Z. Kowalskiego i pomnażają dorobek naukowy dr H. Fuks, dr inż. G. Leniec. Wyniki badań były przedmiotem kilku prac naukowych, jak niżej. Zadanie będzie kontynuowane.

6. Wykaz publikacji:

- 1 - S.M. Kaczmarek, G. Leniec, M. Berkowski, S. Kazan, M. Acikgoz, "Magnetic properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ single crystals doped with Sm^{3+} and Er^{3+} ions", *Acta Phys. Pol. A*, 131(3) (2017) 366-369 (0.469), 15 pkt
- 2 - G. Leniec, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, M. Acikgoz, S. Kazan, "Investigations on magnetic properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ single crystals doped with Er^{3+} ions", *Journal of Alloys and Compounds* (3.133), 699 (2017) 11-15, 35 pkt
- 3 - S.M. Kaczmarek, G. Leniec, H. Fuks, T. Skibiński, A. Pelczarska, P. Godlewska, J. Hanuza, I. Szczygieł, "Magnetic investigations of $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ orthophosphates codoped with erbium and chromium (Ln = La, Gd)", *World Journal of Applied Physics*, SciencePG, 2017; 2(1): 7-18, ISSN Print: 2376-7014, 2017, 10 pkt
- 4 - M. Piątkowska, H. Fuks, E. Tomaszewicz, A.E. Kochmańska, "New vacancied and Gd^{3+} -doped lead molybdate-tungstates and tungstates prepared via solid state and citrate-nitrate combustion method", *Cer. Int.*, 43 (2017) 7839-7850, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.098> (2.986), 40 pkt
- 5 - D. PIWOWARSKA, S.M. KACZMAREK, P. GNUTEK, C. RUDOWICZ, "Spin Hamiltonian Parameters for Co^{2+} Ions in PbMoO_4 Crystal - Interplay between the *Fictitious Spin S* = 1/2 and the *Effective Spin S* = 3/2", *Acta Phys. Pol. A*, 132 (2017) 73-76 (0.469), 15 pkt
- 6 - M. Pawlikowska, H. Fuks, E. Tomaszewicz, "Solid state and combustion synthesis of Mn^{2+} -doped scheelites – Their optical and magnetic properties", *Cer. Int.*, 130 (2017) 69-76 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.154> (2.986), 40 pkt

7. Wykaz konferencji naukowych:

1. S. M. Kaczmarek, G. Leniec, H. Fuks, T. Skibiński, A. Pelczarska, I. Szczygieł, J. Hanuza, "EPR and magnetic studies of sub-microcrystalline pure and Yb, Er and Cr doped $\text{Na}_3\text{B}(\text{PO}_4)_2$ (B=Y, La, Gd) orthophosphates synthesized by hydrothermal and Pechini method", **poster**, IWASOM'17, Gdańsk, 9-14.07.2017
2. S. M. Kaczmarek, G. Leniec, L. Macalik, P. Ropuszyńska-Robak, J. Hanuza, **oral**, "Magnetic properties of $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Ho}_x\text{Yb}_y(\text{WO}_4)_2$; $x=0,05$; $y=0,02$, $\text{KY}_{1-x-y}\text{Ho}_x\text{Yb}_y(\text{WO}_4)_2$; $x=0,02$; $y=0,01$ nanopowders obtained by Pechini and hydrothermal methods", IWASOM'17, Gdańsk, 9-14.07.2017
3. D. Włodarczyk, M. Berkowski, M. Głowacki, S. Kaczmarek, Z Kowalski, A. Wittlin, H. Przybylinska, L.-I. Bulyk, Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, **oral**, "Optical studies of $\text{BaWO}_4:\text{Ce}$ ", IWASOM'17, Gdańsk, 9-14.07.2017
4. D. Włodarczyk, M. Berkowski, M. Głowacki, S.M. Kaczmarek, Z Kowalski, A. Wittlin, H. Przybylinska, S. Zhydachevskii, A. Suchocki, "Optical properties of $\text{BaWO}_4:\text{Ce}$ crystals", OMEE, International Conference on Oxide Materials for

Electronic Engineering – fabrication, properties and application, Lwów, Ukraina, 29.05-02.06. 2017, **oral**

5. D. Włodarczyk, M. Berkowski, M. Głowacki, S.M. Kaczmarek, Z. Kowalski, M. Brik, A. Wittlin, H. Przybylinska, Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, "Studies of luminescence efficiency of BaWO₄:Ce crystals", 232nd ECS Meeting, National Harbor, USA, 1-6. Oct. 2017, **invited paper**