

**Sprawozdanie z realizacji badań statutowych w 2007 r.**

*“Właściwości spektralne i EPR monokryształów tlenkowych dla zastosowań laserowych”*

**Ad. 1. W 2007 r. tematyka badań statutowych obejmowała:**

A - badanie właściwości spektralnych monokryształów tlenkowych: YAG, YAP, SLGO, SGGO, LiNbO<sub>3</sub>, FeVO<sub>4</sub> oraz Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Kryształy YAG, YAP, SLGO, SGGO i LiNbO<sub>3</sub>, wytworzone w ITME, naświetlane były kwantami gamma i protonami. Badano wpływ dawki kwantów gamma oraz protonów na rodzaj i ilość powstających defektów poradiacyjnych. Stwierdzono złożoną zależność intensywności dodatkowej absorpcji od dawki protonów, wskazującą, na co najmniej dwa różne mechanizmy oddziaływania protonów z kryształami tlenkowymi: defekty powstające w efekcie jonizacji i konwersji (dla strumieni do 10<sup>14</sup> prot/cm<sup>2</sup>) oraz defekty Frenkla (powyżej 10<sup>14</sup> prot/cm<sup>2</sup>). Badania te przeprowadzono w kontekście wykorzystania tych materiałów jako materiałów aktywnych laserów w przestrzeni kosmicznej oraz w kontekście kontrolowanej zmiany ich właściwości optycznych pod wpływem promieniowania jonizującego.

Kryształy FeVO<sub>4</sub> oraz czteroboranu litu otrzymane zostały w Laboratorium Wzrostu Kryształów IF PS. Pierwsze z nich, otrzymane metoda transportu chemicznego, są wykorzystywane w przemyśle (w postaci proszkowej), jako katalizatory. Analizowaliśmy ich właściwości EPR w celu zrozumienia mechanizmu katalizy. Z uwagi na kłopoty z interpretacją niektórych linii EPR postanowiliśmy rozszerzyć nasze zainteresowanie o InVO<sub>4</sub> czysty oraz słabo i silnie domieszkowany Fe oraz o izostrukuralny względem FeVO<sub>4</sub> związek AlVO<sub>4</sub>. Z analizy związku InVO<sub>4</sub> różnie domieszkowanego żelazem okazało się, że obserwowane w ortowanadanie żelaza w niskich temperaturach linie EPR pochodzą od wanadu czterowartościowego. Uznaliśmy za konieczne zbadanie wszystkich możliwych rodzajów struktury, w której krystalizują FeVO<sub>4</sub> oraz AlVO<sub>4</sub>, stąd zdecydowaliśmy się przeprowadzić analizę XRD w wysokich ciśnieniach. Wyniki tych badań są aktualnie analizowane.

Monokryształy LBO wykorzystywane są jako przetworniki na wyższe harmoniczne promieniowania lasera YAG:Nd. Otrzymano je metodą Czochralskiego, badano zaś w kontekście ich potencjalnego wykorzystania dla otrzymania stabilnego źródła promieniowania w zakresie UV. Przeprowadzono analizę ich właściwości optycznych i EPR. Kryształy LBO domieszkowane kobaltem, zostały naświetlone kwantami gamma w celu określenia mechanizmów prowadzących do obserwowanego spadku realnej koncentracji domieszki ze wzrostem ich intencjonalnej koncentracji. Stwierdzono, że przyczyną tego zjawiska jest występowanie w tych kryształach defektów typu V<sub>k</sub> złożonych z dwóch wakansów kationowych Li. Przy pomocy techniki EPR określono symetrie położenia jonów kobaltu w sieci kryształu LBO. Wyniki badań zostały opisane w dwóch pracach:

**1 - S.M. Kaczmarek, "Recharging processes of active ions and radiation defects in some laser crystals doped with RE and TM under proton irradiation", *Opt. Mat.*, 29 (2007) 1400-1407**

**2 - D. Piwowarska, S.M. Kaczmarek. M. Berkowski, "Growth and characterization of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystals pure and doped with Co ions", *Cryst. Res. Tech.*, 42 (12) (2007) 1329-1344**

oraz przedstawione na międzynarodowych konferencjach: Int. Conf. on Cryst. Growth w Zakopanem, International Conference on Physics of Laser Crystals w Sewastopolu oraz XXII Conference on Radio and Microwave Spectroscopy (RAMIS) w Będlewie k/Poznania:

- D. Piwowarska, S.M. Kaczmarek. M. Berkowski, I. Stefaniuk, "Growth and characterization of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystals pure and doped with Co ions", ICCG Zakopane 2007, *poster*

- S.M. Kaczmarek, International Conference on Physics of Laser Crystals, International Workshop: Radiation Processes in Nano and Bulk Materials, Sevastopol, September, 17-21, 2007, *lecture*, "Ionizing radiation as a tool of crystal characterization", a member of the Scientific Advisory Committee

- B. Bojanowski, S.M. Kaczmarek, "EPR spectroscopy of  $\text{FeVO}_4$  - single crystal study", XXII Conference on Radio and Microwave Spectroscopy RAMIS 2007, 22-25.04.2007, Będlewo k/Poznania, *poster*

W drugiej z tych konferencji uczestniczyliśmy, jako współorganizatorzy biorąc udział w pracach Scientific Advisory Committee.

Jednocześnie analizowano właściwości EPR monokryształów laserowych  $\text{SLGO}:\text{Co}$ ,  $\text{V}$  oraz  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}$  pod kątem symetrii otoczenia jonów ziem rzadkich i metali przejściowych. Stwierdzono występowanie niskiej symetrii jonów Yb w  $\text{LiNbO}_3$  oraz podstawianie się tych jonów w konfiguracji par. Ostatni wniosek znalazł potwierdzenie w badaniach podatności magnetycznej (SQUID). Wyniki prac przedstawiono na konferencji RAMIS:

- H. Fuks, S.M. Kaczmarek, T. Bodziony, "EPR measurements of highly doped  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ : Co, V single crystals", XXII Conference on Radio and Microwave Spectroscopy RAMIS 2007, 22-25.04.2007, Będlewo k/Poznania, *poster*

- T. Bodziony, R. Kruk, S.M. Kaczmarek, "Magnetic properties of weakly doped  $\text{LiNbO}_3$ : Yb single crystals", XXII Conference on Radio and Microwave Spectroscopy RAMIS 2007, 22-25.04.2007, Będlewo k/Poznania, *poster*

W ramach tej tematyki podjęto również prace nad otrzymaniem i badaniem właściwości dielektrycznych i optycznych monokryształów  $\text{PbMoO}_4$  czystych i domieszkowanych kobaltem, a także monokryształów SBN czystych i domieszkowanych Cr, Yb. Pierwsze z nich znajdują zastosowanie, jako matryce laserów Ramana, drugie są znanymi ferroelektrykami, relaksorami, z temperaturą

przejścia fazowego silnie zależną od rodzaju i koncentracji domieszki aktywnej. Kryształy te otrzymano metodą Czochralskiego. Szczegółowe badania przenikalności dielektrycznej, przewodnictwa i tangensa strat w funkcji temperatury (290-400 K) przy częstości 10 kHz oraz częstotliwości (1Hz-100kHz) pokazały wyraźny wpływ domieszki kobaltu na właściwości dielektryczne monokryształów PbMoO<sub>4</sub>. Energia aktywacji przewodnictwa czystych i domieszkowanych kobaltem kryształów oszacowana została, jako: 0.74 oraz 0.66 eV, odpowiednio. Badania spektralne wykazały obecność słabego pasma absorpcji z maksimum dla 500 nm, odpowiadającego przejściu elektronowemu <sup>4</sup>A<sub>2</sub>-<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P) w jonach kobaltu w położeniach tetraedrycznych. Zaobserwowano również pasmo z maksimum dla 860 nm, charakterystyczne dla centrów typu F (tlen) oraz wakansów Pb. Badania EPR potwierdziły obecność w kryształach PbMoO<sub>4</sub> sprzężonych antyferromagnetycznie jonów kobaltu.

Stwierdzono, że obserwowane w kryształach SBN:Cr widma absorpcji i emisji pochodzą od jonów Cr<sup>3+</sup> położonych w miejscach Nb<sup>5+</sup> o symetrii oktaedrycznej oraz w międzywęzłach, co potwierdziły również pomiary EPR. Domieszkowanie Yb prowadzi do wzrostu absorpcji kryształu SBN w paśmie OH<sup>-</sup> w efekcie kompensacji ładunków podstawionych domieszek Yb, zaś w widmie absorpcji domieszki te nie są widoczne. Temperatury przejścia fazowego z fazy ferro do paraelektrycznej są równe: T<sub>c</sub>=382K, T<sub>c</sub>=372K, T<sub>c</sub>=340K dla SBN czystego, domieszkowanego Cr oraz Cr i Yb, odpowiednio. Wartość tej temperatury zależy od stechiometrii kryształu, typu i koncentracji domieszki. Wzrost koncentracji domieszek RE lub TM obniża wartość temperatury Curie. Obliczono wartość spontanicznej polaryzacji: P = 2,44 (C/cm<sup>2</sup>) (SBN:33:Cr), oraz P = 1 (C/cm<sup>2</sup>) (SBN:58:Cr:Yb).

Wyniki prac przedstawiono na konferencji w Gdańsku: 4-th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials, 01-06.09.2007, Gdańsk-Jelitkowo.

**B** - badanie właściwości spektralnych nowych materiałów, mogących być matrycami laserowymi, w tym wolframianów i molibdenianów. Stwierdzono, że nieznanne dotąd rodzaje materiałów, domieszkowane jonami ziem rzadkich, mogą wykazywać właściwości luminescencyjne, interesujące z punktu widzenia ich zastosowań, jako potencjalnych laserów. Wyniki badań właściwości chemicznych oraz spektralnych badań IR oraz EPR przedstawiono w pracach:

**3 - E. Tomaszewicz, A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, "Subsolidus phase relations in CuWO<sub>4</sub>-Gd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> system", *Solid State Science*, 9 (2007) 43-51**

**4 - M. Bosacka, A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, P. Jakubas, "Reactivity of FeVO<sub>4</sub> towards selected molybdates(VI) of divalent transition metals", *J. Phys. & Chem. Sol.*, 68(5) (2007) 1184-1192**

**5 - E. Tomaszewicz, A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, "Reactivity in the solid state between CuWO<sub>4</sub> and Re<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> where RE=Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er", *Materiały IX Seminarium im. St. Bretsznajdera*, pp. 319-323, Płock 27/28.09.2007**

**6 - A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, E. Tomaszewicz, "Magneto-chemical properties of some new Ni and Co rare-earth metal tungstates", *Solid State Phenomena*, 128 (2007) 207-212**

oraz na konferencji Seminarium im. St. Bretsznajdera, Płock:

E. Tomaszewicz, A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, "Reactivity in the solid state between  $\text{CuWO}_4$  and  $\text{Re}_2\text{WO}_6$  where  $\text{RE}=\text{Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er}$ ", *Seminarium im. St. Bretsznajdera, Płock, 27/28 IX 2007*

**C** – badanie struktury i właściwości spektralnych związków  $\text{A}_2\text{BV}_3\text{O}_{11}$  z rodziny wanadanów. Związki te, stosowane są szeroko w przemyśle chemicznym, wykazują bardzo dobre właściwości katalityczne. Metodą reakcji w ciele stałym otrzymano nowe związki:  $\text{A}=\text{Zn, Mg, Ni}$  oraz  $\text{B}=\text{Cr}$  i przeprowadzono dla nich pomiary widm IR, Ramana oraz XRD. Dla jednego z tych związków  $\text{A}=\text{Mg}$  oraz  $\text{B}=\text{Cr}$ , z dużą dokładnością określono jego strukturę metodą Rietvelda. Wyniki tych badań przedstawiono w pracach:

**7 - A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, V. Mody, R.S. Czernuszewicz, "Vanadochromates with divalent metals; structural and magnetic characterization", *Rev. Adv. Mat. Sci.*, 14(1) (2007) 33-40**

**8 - A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, W. Paszkowicz, R. Minikayev, "Crystal structure of magnesium chromium vanadate  $\text{Mg}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11}$ , a member of  $\text{A}_2\text{BV}_3\text{O}_{11}$  vanadate family", *Powder Diff.*, 22(3) (2007) 246-252**

**9 - A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, M. Bosacka, V. Mody, R.S. Czernuszewicz "Structural and magnetic characterization of the  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ion species in  $\text{Ni}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11}$ ", *Rev. Adv. Mat. Sci.*, 14(1) (2007) 24-32**

**D** – badanie właściwości magnetycznych i optycznych nowych związków makrobicyklicznych i makrocyklicznych, będących zasadami Schiffa ziem rzadkich, stosowanymi, jako sztuczne enzymy, antybiotyki i środki kontrastujące. Wyniki badań zamieszczono w pracach:

**10 - G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, B. Kołodziej, E. Grech, W. Schilf, "Spectroscopic and magnetic properties of gadolinium macrocyclic and macrobicyclic complexes", *Solid State Phenomena*, 128 (2007) 199-205**

**11 - G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, B. Kołodziej, E. Grech, W. Schilf, "Magnetic and spectroscopic properties of gadolinium macrocyclic Schiff base complex", *Solid State Sciences*, 9 (2007) 267-273**

oraz przedstawiono na konferencji RAMIS:

G. Leniec, J. Typek, S.M. Kaczmarek, "Magnetic properties of a new Er (III) macrobicyclic complex studied by EPR", *XXII Conference on Radio and Microwave Spectroscopy RAMIS 2007, 22-25.04.2007, Będlewo k/Poznań, poster*

Wszystkie wyżej opisane zagadnienia są ściśle związane z ogólną tematyką badań statutowych prowadzonych w Instytucie Fizyki PS, obejmującą właściwości strukturalne, dielektryczne, magnetyczne i optyczne nowych materiałów analizowane przy pomocy metod spektroskopowych: EPR, spektroskopii optycznej, spektroskopii mas oraz SQUID.

Nasze badania dotyczyły nowych matryc laserowych (wolframiany, molibdeniany i molibdeniano-wanadany), nowych materiałów katalitycznych ( $A_2CrV_3O_{11}$  – A=Zn, Mg, Ni), nowych materiałów ferroelektrycznych (SBN), które mogą znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle optoelektronicznym i chemicznym oraz nowych materiałów na bazie zasad Schaffa, mogących znaleźć zastosowanie w medycynie.

Przy okazji przeprowadzanych badań eksperymentalnych, niezbędne były prace w zakresie badań podstawowych, pozwalające zinterpretować otrzymane wyniki eksperymentalne. Oba rodzaje badań wykorzystane zostały przez pracowników zakładu do realizacji ich osobistych planów zawodowych (na bazie prowadzonych prac powstały dwie prace doktorskie, a trzecia jest w trakcie realizacji).

## **Ad. 2. Uzasadnienie kontynuowania prowadzonych dotychczas zadań badawczych.**

Wykorzystanie wyników naszych badań pozwoli podnieść konkurencyjność polskiej gospodarki względem gospodarki innych państw na świecie. Pozwoli też na poszerzenie dotychczasowych możliwości wykonawczych i umiejętności zespołu w zakresie analiz wysokociśnieniowych widm XRD dla potrzeb analizy strukturalnej. Mam nadzieję na kontynuację rozpoczętej wcześniej jednej pracy doktorskiej (mgr Bojanowski). Podczas współpracy przy realizacji tego zadania z innymi jednostkami PS, przewiduję zakończenie przewodów habilitacyjnych (dr Tomaszewicz, dr Bosacka, dr Bodziony).

Dlatego powyższe badania powinny być kontynuowane.

Umiejętności pracowników zakładu, jak również naszych współpracowników z innych zespołów badawczych PS, wykształcone podczas prowadzenia dotychczasowej pracy naukowej predestynują ten zespół do kontynuowania wyżej opisanych badań w dalszej perspektywie czasowej. Chodzi o umiejętności przeprowadzania analizy właściwości magnetycznych, optycznych, dielektrycznych, ferroelektrycznych i w konsekwencji strukturalnych nowych materiałów dla potrzeb optoelektroniki (matryce laserowe), przemysłu chemicznego (katalizatory) i medycyny (enzymy, antybiotyki).

Oprócz wytwarzanych w zakładowym Laboratorium Wzrostu Kryształów monokryształów tlenkowych oraz nowych związków chemicznych syntetyzowanych w innych pracowniach PS, zajmujemy się analizą właściwości spektralnych nowych kryształów laserowych, takich jak: fluorki domieszkowane iterbem, wytwarzane przez współpracującą z naszym zakładem laboratoria w Lyonie we Francji, monokryształy wolframianów domieszkowane ziemiami rzadkimi oraz  $YVO_4:Yb, Tm$ , wytwarzane przez Laboratorium Wzrostu Kryształów w INTiBS we Wrocławiu, oraz, monokryształy ferroelektryczne SBN wytwarzane metodą Stiepanova w Moskwie.

**Ad. 3. Podać temat zadania badawczego przewidzianego do finansowania w 2009 r.**

W 2009 r. przewidujemy kolejne prace w zakresie „synteza, otrzymywanie metodą Czochralskiego oraz badania właściwości spektralnych i EPR materiałów tlenkowych i fluorków, domieszkowanych ziemiemi rzadkimi i metalami przejściowymi, dla zastosowań w optoelektronice”.

**Ad. 4. Podać uzasadnienie podjęcia nowego zadania badawczego i ewentualne przewidziane efekty.**

Optoelektronika jest obecnie jedna z najprężniej rozwijających się dziedzin nauki. Nowe zagadnienie badawcze wpisuje się w zapotrzebowanie optoelektroniki krajowej na nowe materiały. Efektem podjętego zadania badawczego będzie opracowanie technologii wytwarzania nowych kryształów oraz związków chemicznych. Wyniki prac opisane zostaną w licznych publikacjach, w czasopismach z LF. Podczas realizacji tej tematyki przewiduję zakończenie prac nad jedną rozprawą doktorską (mgr. Bojanowski) oraz wszczęcie przewodu habilitacyjnego (dr Fuks).

Kierownik Zakładu Optoelektroniki IF PS

Dr hab. inż. S.M. Kaczmarek, Prof. PS