

Sprawozdanie z realizacji badań statutowych Zakładu Optoelektroniki w roku 2005.

Temat badań: Badania właściwości magnetycznych, piezoelektrycznych i optycznych materiałów tlenkowych

Realizacja: Badania właściwości optycznych, magnetycznych i piezoelektrycznych przeprowadzono dla następujących materiałów tlenkowych: 1 – monokryształów: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) czystych i domieszkowanych Co^{2+} oraz Mn^{2+} , w ramach pracy doktorskiej dr D. Piwowarskiej (obrona 4.07.2005) oraz prac dyplomowych B. Felusiaka (obrona 24.10.2005) i R. Wyrobka (obrona 17.10.2005), monokryształów $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) czystych i domieszkowanych chromem przeprowadzanych w ramach grantu profesorskiego i pracy dyplomowej Katarzyny Repow, monokryształów $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGT) domieszkowanych Co^{2+} oraz Yb^{3+} i Ho^{3+} , a także V^{3+} , monokryształów $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (BGO) oraz monokryształów $\text{SrAl}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3:\text{LaAlO}_3:\text{CaAlTaO}_3$; 2 – polikryształów: $\text{M}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11-x}$ (M=Zn, Mg) w ramach pracy doktorskiej A. Worsztynowicza.

Wszystkie w/w monokryształy zostały otrzymane w Laboratorium Wzrostu Kryształów Zakładu Optoelektroniki IF PS oraz IF PAN w Warszawie (przy współpracy z prof. Berkowskim).

Przeprowadzono ponadto pomiary właściwości optycznych (widma transmisji, fotoluminescencji i Ramana), EPR i podatności magnetycznej kryształów niobianu litu (LN) domieszkowanych Yb, Yb+Pr, Pr, Tm, otrzymanych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie oraz kryształów CaF_2 , LiLuF_4 i BaY_2F_8 domieszkowanych Yb otrzymanych w Laboratorium Wzrostu Kryształu w Uniwersytecie Lyon1 Francja.

Wszystkie te kryształy wykazują właściwości nieliniowe. Zbadano możliwe przejścia fazowe (T_c), określono wartość polaryzacji spontanicznej, zmierzono pętlę histerezy i tangens strat.

Do najważniejszych osiągnięć zaliczyć należy opracowanie technologii wzrostu monokryształów LBO i LGT czystych oraz domieszkowanych Co, Mn, Yb, Ho, V.

W przypadku kryształu LBO, podczas wzrostu metodą Czochralskiego, krytycznym parametrem wzrostu okazała się być wysoka prężność par boru. Poprzez nadmiar B_2O_3 w roztopie, odpowiednią atmosferę ochronną (N_2) i oprogramowanie sterujące procesem wyciągania kryształu, udało się opracować technologię pozwalającą otrzymać kryształy o wysokiej jakości optycznej. Właściwości dielektrycznych tych monokryształów nie udało się pomierzyć z uwagi na bardzo silne przewodnictwo jonowe (Li), ale z otrzymanych kryształów wytworzono przetwornik na drugą harmoniczną lasera Nd:YAG o sprawności przetwarzania rzędu 30%. Kryształy LBO domieszkowane metalami przejściowymi wykazywały w zakresie temperatur $-100 - +10$ °C zmianę wartości przenikalności dielektrycznej z 7.99 do 7.55 (9.33 dla kryształu czystego) dla kryształu LBO domieszkowanego Co (otrzymano kryształy o koncentracjach 0,5; 0.85 i 1 % mol) oraz z 3.39 do 3.29 dla kryształu domieszkowanego Mn (0.1 % mol), co należy wiązać z obniżeniem wartości przewodnictwa elektrycznego tych kryształów (przewodnictwo jonowe jonów Li). Odpowiednie badania przeprowadzono w układzie mostka Wheatstone'a przy napięciu polaryzującym około 100 V (specjalnie skonstruowana przystawka). Bardzo silne zmiany przenikalności dielektrycznej zaobserwowano w tych kryształach dla częstotliwości 300 i 500 kHz. Określono tangens

strat, wykazujący silny wzrost w zakresie temperatur +10-+20 °C. Zmierzono termoluminescencję kryształów czystych i domieszkowanych stwierdzając obecność szeregu pułapek elektronowych i dziurowych, charakterystycznych dla określonego rodzaju domieszek. Kryształy LBO domieszkowane Co, charakteryzowały się graniczną wartością koncentracji jonów Co na poziomie 0.85%.

W przypadku kryształu LGT, podczas wzrostu metodą Czochralskiego, obserwowano nieznaczny dysocjacje tlenku galu. Wzrost kryształu przeprowadzono w tyglu irydowym z dogrzewaczem. Otrzymane monokryształy charakteryzowała wysoka jakość optyczna. Niezwykle interesującym okazał się być monokryształ LGT domieszkowany wanadem, w którym stwierdzono obecność jonów V^{3+} w miejscach o symetrii tetragonalnej, co skutkuje możliwością emisji promieniowania o długości fali około 1.6 μm w przypadku wykorzystania go jako materiału laserowego. Przeprowadzono pomiary właściwości optycznych i EPR tych kryształów.

Przeprowadzono również kilka procesów technologicznych w celu otrzymania monokryształu $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ czystego oraz domieszkowanego Cr oraz Cr+Yb. Wszystkie próby zakończyły się pomyślnie. Zmierzono transmisję i fotoluminescencję stwierdzając podstawienie się intencjonalnych domieszek Cr oraz Yb do kryształu w położenia Nb. Zbadano właściwości EPR i dielektryczne tych kryształów (dla 1 kHz), stwierdzając występowanie w nich przejścia fazowego o charakterze rozmytym (typowym dla relaksora) w obszarze temperatury 106 °C. Literatura podaje temperaturę przejścia 75 °C, ale dla kryształu SBN o innej stechiometrii $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Zdjęto pętlę histerezy (dla 50 Hz) określając wartość pola koercji na poziomie 48 kV/m oraz spontaniczną polaryzację $P=24.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Jest to wartość większa zarówno od odpowiedniej wartości dla TGS (ok. 3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) jak i dla BaTiO_3 (ok. 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Materiał wykazywał ciekawe zjawisko spadku wartości polaryzacji spontanicznej w funkcji czasu (efekt zmęczeniowy obserwowany na ogół w warstwach, a nie w kryształach objętościowych).

Dla kryształów BGO przeprowadzono optymalizację procesu technologicznego wzrostu metodą Czochralskiego oraz pomiary właściwości scyntylacyjnych uzyskując dla pikseli (PET) o wymiarach $2*2*10 \text{ mm}^3$ i $2*2*2 \text{ mm}^3$ wyniki porównywalne z prezentowanymi przez najlepsze na świecie Laboratoria Wzrostu Kryształów.

W przypadku monokryształów LN:Yb (1mol.%) oraz LN:Yb, Pr (0.8mol%, 0.1mol.%), na podstawie pomiarów widm absorpcji i emisji w niskich temperaturach oraz widma Ramana i pomiarów EPR stwierdzono występowanie jonów Yb tworzących pary. Na podstawie analizy struktury i widm EPR przypisano lokalizacje takich par sąsiadującym położeniom jonów Li oraz Nb. Jony Yb z pary zajmują położenia o niskiej symetrii (C_1), czego do tej pory w literaturze nie stwierdzono.

Charakteryzację wszystkich w/w monokryształów przeprowadzono również badając zmiany ich absorpcji, emisji oraz widma EPR pod wpływem jonizującego promieniowania kwantów gamma ze źródła ^{60}Co . Badania te okazały się szczególnie owocne w przypadku wysoko domieszkowanych Yb monokryształów CaF_2 , gdzie stwierdzono konwersję jonów Yb^{3+} do Yb^{2+} po wychwycie elektronu comptonowskiego.

Dla polikryształów $\text{M}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11-x}$ (M=Zn, Mg, Ni), otrzymanych w Szczecinie, przeprowadzono pomiary widm EPR oraz podatności magnetycznej stwierdzając obecność par Cr-Cr oraz trymerów Ni-Cr-Ni.

Wyniki tych badań opublikowano w pracach:

- 1 - D. Podgórska, S.M. Kaczmarek, W. Drozdowski, M. Berkowski, A. Worsztynowicz, "Growth and optical properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals pure and doped with Yb, Co, Eu and Mn ions for nonlinear applications", *Acta Phys. Pol. A*, 107 (2005) 507-516
- 2 - D. Podgórska, S. M. Kaczmarek, M. Berkowski, W. Drozdowski, M. Kwaśny, S. Warchoń, V. M. Rizak, "EPR and optical properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, Eu single crystal under the influence of γ -irradiation and annealing", *Biuletyn WAT* 01 (2005) 61-80
- 3 - D. Podgórska, S. M. Kaczmarek, M. Włodarski, M. Kwaśny, S. Warchoń, V. M. Rizak, W. Drozdowski, "EPR and optical properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ glass samples under the influence of γ -irradiation and annealing", *Biuletyn WAT* 01 (2005) 45-60
- 4 - T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, W. Ryba-Romanowski, M. Berkowski, "EPR and optical properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Ho}$, Yb single crystals", *Proc. SPIE International Congress on Optics and Optoelectronics*, 2 September 2005, Ed. K. Abramski, A. Lapucci, E.F. Pliński, ISBN 0-8194-5965-8, vol. 5958 (2005), pp. 552-560
- 5 - H. Fuks, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, "EPR and optical properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Co}^{2+}$ single crystals", *Proc. SPIE International Congress on Optics and Optoelectronics*, 2 September 2005, Ed. K. Abramski, A. Lapucci, E.F. Pliński, ISBN 0-8194-5965-8, vol. 5958 (2005), pp. 541-551
- 6 - T. Bodziony, S. M. Kaczmarek, J. Hanuza, Szczecin Univ. of Technology (Poland); J. Hanuza, Institute of Low Temperature and Structure Research (Poland), "EPR and optical properties of $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}$, Pr single crystals", *Proc. SPIE International Congress on Optics and Optoelectronics*, 2 September 2005, Ed. K. Abramski, A. Lapucci, E.F. Pliński, ISBN 0-8194-5965-8, vol. 5958 (2005), pp. 64-73
7. S. M. Kaczmarek, A. Bensalah, G. Boulon, M. Kwaśny, S. Warchoń, W. Drozdowski, "Comparative study of the color centers in some fluoride single crystals", *Biuletyn WAT* 01 (2005) 29-44
8. S.M. Kaczmarek, T. Tsuboi, M. Ito, G. Boulon, G. Leniec, "Optical study of $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ conversion in CaF_2 crystals", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17 (2005) 3771-3786
- 9 - S.M. Kaczmarek, G. Boulon, G. Leniec, "EPR and optical properties of $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ single crystals", *Proc. SPIE International Congress on Optics and Optoelectronics*, 2 September 2005, Ed. K. Abramski, A. Lapucci, E.F. Pliński, ISBN 0-8194-5965-8, vol. 5958 (2005), pp. 531-540
- 10 - R. Aleksyko, M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, R. Diduszko, P. Byszewski, R. Kikalejshvili-Domukhovska, "Determination of growth conditions and structure of $\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3:\text{LaAlO}_3:\text{CaAlTaO}_3$ crystals", Fourth International Conference on Solid

State Crystals (ICSSC-4) in conjunction with Seventh Polish Conference on Crystal Growth (PCCG-7) Zakopane 16-20.05.2004, *Cryst. Res. & Tech.*, **40** (2005) 380

11 - T. Runka, R. Aleksiyko, M. Berkowski, M. Drozdowski, Raman scattering study of SAT:LA:CAT solid solution single crystals, "Fourth International Conference on Solid State Crystals (ICSSC-4) in conjunction with Seventh Polish Conference on Crystal Growth (PCCG-7) Zakopane 16-20.05.2004, *Cryst. Res. & Tech.*, **40** (2005) 453

12 - A. Worsztynowicz, S.M. Kaczmarek, M. Kurzawa, M. Bosacka, "Magnetic study of Cr³⁺ ion in M₂CrV₃O_{11-x} (M=Zn, Mg) compounds", *Journal of Solid State Chemistry*, Ms. No.: JSSC-05-156R1, 178/7 (2005) 2231-2236

Dr hab. inż. S.M. Kaczmarek Prof. PS