

## Właściwości spektralne i EPR monokryształów tlenkowych dla zastosowań laserowych – zadanie statutowe Zakładu Optoelektroniki w 2006 r.

- merytoryczny opis realizacji zadania i osiągniętych wyników,

Metodą Czochralskiego otrzymano monokryształy  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  domieszkowane kobaltem o koncentracjach 0.5 wt.%, 0.85wt.% oraz 1wt.%. Zmierzono transmisję otrzymanych kryształów w zakresie od 190 nm do 25 000 nm. Pomiary transmisji powtórzono dla kryształów naświetlonych kwantami gamma oraz wygrzanych w atmosferach wodoru (redukcyjnej) i tlenu. Przeprowadzono analizę wpływu wygrzewania i naświetlania kwantami gamma o dawkach z zakresu  $10^3$ - $10^7$  Gy na rodzaj i ilość generowanych centrów barwnych w kryształach:  $\text{Co}:\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Stwierdzono zależność zarówno rodzaju jak i ilości poradiacyjnych centrów barwnych od wyjściowej struktury defektowej (wakanse kationowe – defekty  $V_k$ ) kryształu. Wzrost koncentracji intencjonalnej jonów kobaltu, wbrew oczekiwaniom, prowadzi do spadku koncentracji rzeczywistej jonów kobaltu w kryształach, ale i do spadku ilości defektów poradiacyjnych. Dzieje się tak z powodu obsadzania przez kolejne jony kobaltu pozycji, występujących wcześniej jako defekty (wakanse kationowe), a to z kolei prowadzi do powstania par jonów kobaltu, czyli ograniczenia koncentracji izolowanych jonów kobaltu. Dodatkowo, w wyniku oddziaływania kwantów gamma na te kryształy stwierdzono spadek koncentracji jonów  $\text{Co}^{2+}$  w efekcie wychwytu elektronów Comptona, co prowadzi do powstania jonów  $\text{Co}^+$  lub atomów Co, których obecność zaobserwowano w widmach dodatkowej absorpcji i widmach termoluminescencji. Przeprowadzono również analizę właściwości EPR tych kryształów uzyskując pełną informację o możliwych położeniach jonów kobaltu i symetrii otoczenia tych domieszek. Znalezione dwie grupy miejsc o symetrii oktaedrycznej, gdzie podstawiają się jony kobaltu, każda charakteryzująca się czterema nierównoważnymi magnetycznie położeniami. Analiza zmian charakterystyk optycznych: absorpcyjnych i emisyjnych badanych kryształów po naświetleniu ich kwantami gamma, uzupełniona o analizę ich właściwości EPR, może być efektywną metodą charakteryzacji tych kryształów, zaś sam proces naświetlania – efektywnym narzędziem zmiany ich właściwości optycznych.

Przeprowadzono pomiary właściwości optycznych w zakresie podczerwieni, EPR, podatności magnetycznej oraz spektrometrii masowej makrobicyklicznych kryptatów z gadolinem i erbem. Określono w ten sposób strukturę krystaliczną tych związków oraz rodzaj kompleksacji (1:1), a także opisano rodzaj oddziaływań magnetycznych występujących w tych związkach, które wykorzystywane są jako związki imitujące naturalne związki organiczne występujące w organizmie człowieka, a także selektywne katalizatory. Z powyższych badań wynika, że dla makrobicyklicznego kompleksu Schiffa z gadolinem, najbliższe otoczenie jonu gadolinu to cztery atomy azotu: 3 atomy z ugrupowania iminowego i jeden alifatyczny atom azotu a także trzy atomy tlenu z grupy fenolowej. Odległości atomów azotu od gadolinu to odpowiednio: 2.2305 Å, 2.2866 Å, 2.2893 Å i 2.3242 Å, zaś atomów tlenu od gadolinu to odpowiednio: 2.235 Å, 2.2741 Å, 2.2708 Å.

- publikacje związane z realizacją zadania, które zostały wydane drukiem w 2006 r. lub zostały wysłane i przyjęte do druku,

1. D. Piwowarska, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, I. Stefaniuk, "Growth and EPR and optical properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystals doped with  $\text{Co}^{2+}$  ions", *J. Cryst. Growth*, **291** (2006) 123-129
2. G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, B. Kołodziej, E. Grech, W. Schilf, "Spectroscopic and magnetic properties of gadolinium macrobicyclic cryptate complex", *J. Phys.: Cond. Matter*, **18** (2006) 9871-9880

- stwierdzenie czy zadanie zostało zakończone, czy też będzie kontynuowane.

Zadanie będzie kontynuowane. Uzasadnienie:

W grupie związków tlenkowych wykorzystywanych jako matryce laserowe, a mogących być otrzymywanymi metodą Czochralskiego, interesującym z punktu widzenia zastosowań wydaje się molibdenian ołowiu (lasery Ramana). W Zakładzie Optoelektroniki PS przeprowadzono procesy krystalizacji czystego molibdenianu ołowiu oraz domieszkowanego kobaltem. Otrzymano monokryształy o bardzo dobrej jakości optycznej, zawierające kobalt na trzecim stopniu utlenienia, a także niewielkie ilości kobaltu na drugim stopniu utlenienia. Aktualnie prowadzimy badania właściwości optycznych, magnetycznych i dielektrycznych tych kryształów. Technologia otrzymywania tego kryształu została więc dobrze rozpoznana i możemy zacząć wprowadzać do niego również inne domieszki.

Badaniami optycznymi i magnetycznymi chcemy objąć również monokryształy niobianu litu domieszkowane Er i Yb, które otrzymaliśmy z ITME w ramach współpracy naukowej. Odpowiednie pomiary albo zostały już wykonane albo są w trakcie wykonywania.

Badania magnetyczne mamy zamiar przeprowadzić dla grupy wolframianów domieszkowanych ziemiami rzadkimi, które otrzymane zostały w grupie prof. Hanuzy z INTiBS z Wrocławia.

W grupie związków tlenu z fluorem, najbardziej interesującym dla zastosowania jako matryca laserowa wydaje się być  $\text{CaF}_2$ . W ramach istniejącej współpracy naukowej z Uniwersytetem w Lyonie, Francja, mamy możliwość badania kryształów  $\text{CaF}_2$  domieszkowanych Yb. Odpowiednie pomiary są w trakcie wykonywania.

W Zakładzie Optoelektroniki IF PS dysponujemy stanowiskiem do otrzymywania monokryształów metodą Czochralskiego. Badania właściwości EPR w/w kryształów możliwe są do wykonania w IF PS przy pomocy spektrometru Bruckera, zaś pomiary właściwości optycznych przeprowadzamy w zaprzyjaźnionych instytutach naukowych (IOE WAT) w ramach współpracy naukowej.

Biorąc pod uwagę powyższe, celowe jest kontynuowanie rozliczanego zadania w roku 2007.

Kier. Zakładu Optoelektroniki IF PS  
Dr hab. inż. S.M. Kaczmarek Prof. PS