

## D. OPIS PROJEKTU BADAWCZEGO, METODYKA BADAŃ ORAZ CHARAKTERYSTYKA OCZEKIWANYCH WYNIKÓW

(maks. do 10 stron standardowego maszynopisu)

1. Cel naukowy projektu ( jaki problem naukowy wnioskodawca podejmuje się rozwiązać, co jest jego istotą, dokładna charakterystyka efektu końcowego)

Celem projektu jest otrzymanie monokryształów langatitów i perowskitów domieszkowanych jonami ziem rzadkich i metali przejściowych (Yb, Pr, Ho, Er, Cr), w szczególności kodomieszkowanych, oraz zbadanie ich właściwości optycznych, magnetycznych i dielektrycznych z wykorzystaniem metod klasycznej spektroskopii optycznej, EPR, Ramana, w szczególności zbadanie mechanizmów gaszenia luminescencji jonów  $\text{Yb}^{3+}$ . Określony zostanie rozkład i koncentracja jonów domieszek, sprawdzona obecność par jonów lub innych typów klastrów oraz możliwych mechanizmów deekscytacji tych jonów w różnych typach matryc w obecności kodomieszek. Określone zostaną właściwości dielektryczne otrzymanych kryształów (przenikalność dielektryczna, tangens strat).

2. Znaczenie projektu (co uzasadnia podjęcie tego problemu w kraju, jakie przesłanki skłaniają wnioskodawcę do podjęcia proponowanego tematu, dlaczego projekt zdaniem autora powinien być finansowany, znaczenie wyników projektu dla rozwoju danej dziedziny i dyscypliny naukowej oraz rozwoju cywilizacyjnego, czy w przypadku pozytywnych wyników będą one mogły znaleźć praktyczne zastosowanie)

$\text{Yb}^{3+}$  jest najbardziej atrakcyjnym jonom do wykorzystania w laserze bez  $\text{Nd}^{3+}$  w podczerwonym obszarze spektralnym w pobliżu 1030 nm. Prosta struktura elektronowa jonów  $\text{Yb}^{3+}$  implikuje brak efektów pasożytniczych, takich jak absorpcja ze stanów wzbudzonych lub konwersja do wyższych poziomów laserowych, czyni możliwym wysokie domieszkowanie  $\text{Yb}^{3+}$  w większości materiałów laserowych. Ponadto, stosunkowo mały defekt kwantowy daje wkład do słabych efektów termicznych: materiały domieszkowane  $\text{Yb}^{3+}$  wydają się być materiałami właściwymi dla laserów pracy ciągłej o dużej mocy, aż do kilowatów. Lasery takie można wykorzystać w obróbce laserowej materiałów i wydają się być poważnymi konkurentami w tej dziedzinie laserów Nd: YAG. Już to samo wystarcza za rekomendację dla zajęcia się takimi laserami również w Polsce. Innym czynnikiem, dającym przewagę materiałom domieszkowanym  $\text{Yb}^{3+}$  jest ich zastosowanie w źródłach femtosekundowych pompowanych diodami laserowymi, wykorzystujących szerokie widmo fluorescencji  $\text{Yb}^{3+}$ . Jednak możliwość otrzymania laserów o wysokiej mocy ograniczona jest przez optymalizację optyczną, termiczną i mechaniczną ośrodka laserowego. Dlatego tak ważne wydaje się zrozumienie i poznanie mechanizmów prowadzących do gaszenia luminescencji w materiałach domieszkowanych  $\text{Yb}^{3+}$ .

Interesujące jest zbadanie, co się dzieje w kryształach domieszkowanych dwoma domieszkami jednocześnie. Ma to szczególne znaczenie w przypadku kryształów wysoko domieszkowanych Yb, gdyż w obszarze widzialnym można wtedy obserwować widmo emisji kooperatywnej, pochodzące od par jonów Yb. Kodomieszkowanie np. chromem może zmniejszyć intensywność tej emisji, poprawiając sprawność emisji w obszarze IR. Znany jest wpływ niekontrolowanych domieszek Er i Tm na specyfikę przejść elektronowych w przypadku materiałów domieszkowanych Yb. Zbadanie wpływu koncentracji tych domieszek na właściwości optyczne monokryształów perowskitów i langatitów domieszkowanych Yb może mieć istotny aspekt aplikacyjny.

3. Istniejący stan wiedzy w zakresie tematu badań (jaki oryginalny wkład wniesie rozwiązanie postawionego problemu do dorobku danej dyscypliny naukowej w kraju i na świecie, czy w kraju i na świecie jest to problem nowy czy kontynuowany i w jakim zakresie weryfikuje utarte poglądy i dotychczasowy stan wiedzy)

Drugorzędnym celem naszego projektu jest określenie właściwości fotorefrakcyjnych badanych materiałów. Dotąd przeprowadzono badania wpływu jonów ziem rzadkich na właściwości fotorefrakcyjne w/w kryształów [1, 2], brak zaś badań wpływu koncentracji jonów metali przejściowych. Jak wiadomo zmiana właściwości fotorefrakcyjnych w/w kryształów może być spowodowana przez modyfikację schematu transportu ładunku w sieci lub poprzez wzrost wartości współczynników elektrooptycznych albo zmianę charakterystyk ferroelektrycznego przełączania [2]. To ostatnie zjawisko obserwowaliśmy w przypadku monokryształów czteroboranu litu domieszkowanych Mn i Co. Napięcie przełączania ferroelektrycznego kryształów domieszkowanych Co i Mn było znacznie mniejsze (<200 V), aniżeli dla kryształu czystego.

Spodziewamy się uzyskać materiały o zależnej od koncentracji domieszki wartości temperatury Curie (efekt fotorefrakcyjny, relaksor, temperatura rzędu kilkunastu-kilkudziesięciu stopni C) [3].

Głównym celem projektu jest zbadanie wpływu domieszkowania  $\text{Yb}^{3+}$  oraz koodomieszkowania  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  i  $\text{Pr}^{3+}$  na właściwości monokryształów z grupy perowskitów ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) [1-3] oraz langatitów ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ) [4-9]. We wcześniejszych swoich pracach wielokrotnie spotykaliśmy się z sytuacją, gdy wykazujące emisję w innych matrycach jony znanych domieszek aktywnych, nie świeciły w matrycy przez nas badanej [10]. Na podobne problemy napotykali również inni badacze [11]. Jednym ze sposobów wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska jest poszukiwanie przyczyn gaszenia luminescencji. Dla jonów  $\text{Yb}^{3+}$  badania takie zostały zapoczątkowane w pracach [12-19].

Badania materiałów wysoko domieszkowanych jonami Yb wykazały obecność w nich par jonów, które pobudzone emitują promieniowanie w obszarze widzialnym. Jak pokazano w pracy [14] intensywność emisji kooperatywnej (pary jonów) zależy głównie od przestrzennego rozkładu jonów  $\text{Yb}^{3+}$ , ale w ogólności zależy ona także od wartości długofalowej krawędzi absorpcji fononowej i siły oddziaływania pomiędzy jonami (całki przekrywania). Zagadnienie emisji kooperatywnej jako mechanizm deekscytacji proponujemy rozwiązać przy pomocy techniki EPR [16]. Dotychczasowe badania pozwalają zauważyć [16], że możliwe są dwa przypadki:

- a). jony pary charakteryzowane są przez tą samą wartość współczynnika Landego  $g$ ,
- b). jony charakteryzowane są przez różne wartości  $g$

W przypadku a) widmo EPR składa się z dubletu rozdzielonego w wyniku oddziaływania magnetycznego dipol-dipol,  $D$ , które daje informację o orientacji par w strukturze oraz co do odległości,  $R$ , między oddziałującymi jonami. W przypadku b) można uważać, że jony ziem rzadkich są identyczne lecz znajdują się w nieco różniących się polach krystalicznych. Gdy różnica  $\Delta g$  pomiędzy czynnikami Landego  $g$  dają człon różnicowy Zeemana,  $\Delta g\beta B_0$ , rzędu wielkości oddziaływania pomiędzy dwoma jonami, widmo EPR pary składa się z czterech linii: zwykłej struktury dubletowej oraz dwóch dodatkowych linii satelitarnych wokół głównych położeń centralnych. Rozszczepienie tych czterech linii daje bezpośredni pomiar izotropowego oddziaływania wymiennego  $J$  oraz odległość  $R$  pomiędzy dwoma jonami.

Spodziewamy się otrzymać materiały, w których gaszenie luminescencji ograniczone zostało do minimum (odpowiednie kodomieszki i ich koncentracja).

4. **Metodyka badań** (co stanowi podstawę naukowego warsztatu wnioskodawcy i jak zamierza rozwiązać postawiony problem, na czym będzie polegać analiza i opracowanie wyników badań, jakie urządzenia [aparatura] zostaną wykorzystane w badaniach, czy wnioskodawca ma do nich bezpośredni dostęp i umiejętność obsługi)

W przypadku właściwości fotorefrakcyjnych przeprowadzimy badania właściwości dielektrycznych tych kryształów ( $\epsilon$ , tg $\delta$ ów funkcji częstości, temperatury i napięcia) w celu określenia wpływu domieszkowania na właściwości fotorefrakcyjne używając układu pomiarowego z mostkiem Wheatstone'a.

Analizę mechanizmów gaszenia luminescencji proponujemy przeprowadzić poprzez poddanie otrzymanych wcześniej materiałów następującym obserwacjom:

- przejść promienistych oraz procesów pułapkowania obserwowanych zwykle w domieszkowanych  $\text{Yb}^{3+}$  tlenkach na podstawie zależności czasu życia od koncentracji oraz reabsorpcji przejścia rezonansowego 980 nm pomiędzy najniżej leżącymi poziomami energetycznymi stanu wzbudzonego i podstawowego,
- przejść bezpromienistych obserwowanych zwykle w postaci mechanizmu konwersji do wyższych poziomów energetycznych  $\text{Er}^{3+}$  i  $\text{Tm}^{3+}$  - domieszek niekontrolowanych, aktywnych optycznie i obecnych często w granatach,
- deekscytacji par jonów  $\text{Yb}^{3+}$ , która daje efekt w postaci emisji w obszarze widzialnym w przybliżeniu dla około 500 nm. Zagadnienie emisji kooperatywnej jako mechanizm deekscytacji proponujemy rozwiązać również przy pomocy techniki EPR.

Do realizacji prac technologicznych dysponujemy:

- w pełni zautomatyzowanym, skomputeryzowanym stanowiskiem do wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego, z układem do obserwacji wzrostu kryształu (kamera telewizyjna), układem do pomiaru ciśnienia tlenu w gazie ochronnym na wejściu i na wyjściu komory do stanowiska wraz z możliwością płynnego dozowania zawartości tlenu w gazie wejściowym (w zakresie od około 30 ppm do prawie 3%),
- spektrometrem Cary-5E pozwalającym na pomiar absorpcji w obszarze 190-3100 nm i temperaturach 4.2-300 K, aparaturą do rejestracji widm fotoemisji w zakresie UV-VIS-NIR w temperaturach 4.2-300 K, oraz krzywych zaniku luminescencji
- nowoczesną aparaturą do badań zjawisk paramagnetycznych ESR firmy Bruker typ ESP300 wyposażoną w układ przepływowy firmy Oxford Inst. typ ESR900 umożliwiający pomiary w niskich temperaturach od temperatury pokojowej do 4 K . Możliwe jest także obniżenie temperatury do 2 K stosując posiadany kriostat typ ESR-910. Zespół zajmujący się badaniami defektów paramagnetycznych posiada kilkunastoletnie doświadczenie w badaniu wielu materiałów zarówno półprzewodnikowych jak i materiałów tlenkowych:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{SrLaAlO}_4$ ,  $\text{SrLaGaO}_4$ ,  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ ,  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ , LGT,  $\text{LaGaO}_3$  i inne. Ponadto badano materiały przeznaczone do akcji laserowej takie jak YAG, YAP, forsteryt  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , YLF oraz fluorki  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ . W wymienionych kryształach badano defekty paramagnetyczne wynikłe z zaburzeń struktury podczas wzrostu, oraz niezamierzonych domieszek. Badano także lokalizację jonów celowo wprowadzanych (metali przejściowych i jony ziem rzadkich).
- układem pomiarowym z wykorzystaniem mostka Wheatstone'a na zakres napięć do 200V służącym do badań właściwości dielektrycznych materiałów.

5. Wymierny, udokumentowany efekt podjętego problemu (zakładany sposób przekazu i upowszechnienia wyników - publikacje naukowe oraz referaty na konferencjach w kraju i za granicą, monografie naukowe, rozprawy doktorskie i habilitacyjne, nowe metody i urządzenia badawcze)

Przewidujemy opublikowanie wyników przeprowadzonych badań w kilku renomowanych czasopismach oraz zaprezentowanie ich na konferencjach naukowych. Tematyka związana z projektem będzie też przedmiotem dwu prac dyplomowych studentów FT PS oraz jednej pracy doktorskiej i jednej habilitacyjnej.

6. Wykaz najważniejszej literatury dotyczącej problematyki wniosku (maks. 25 pozycji)

- [1] L.I. Ivleva, N.V. Bogodaev, N.M. Polozkov, V.V. Osiko, "Growth of SBN single crystals by Stepanov technique for photorefractive applications", Opt. Mat. 4 (1995) 168
- [2] T. Volk, L. Ivleva, P. Lykov, N. Polozkov, V. Salobutin, R. Pankrath, M. Wohlecke, "Effects of rare-earth impurity doping on the ferroelectric nad photorefractive properties of strontium-barium niobate crystals", Opt. Mat. 18 (2001) 179
- [3] W. Kleeman, J. Dec, S. Miga, R. Pankrath, „Realaxor ferroelectrics – from random field models to domain state physics“, Ferroelectrics 302 (2004) 247

- [4] E. L. Belokoneva, A.v. Butashin, M.A. Simonov, B.V. Mill, N.V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. SSR*, **255**, 1094 (1980).
- [5] A.Kaminskii, I.Silvestrova, S.Sarkisov, G.Denisenko, *Phys.Stat. Sol. A* **80**, 607 (1983).
- [6] A.Kaminskii, B.Mill, G.Khodzhabagyan, A.Konstantinova, A.Okorochnikov, I.Silvestrova, *Phys.Stat. Sol. A* **80**, 387 (1983).
- [7] A.A. Kaminskii, K. Kurbanov, K. Markosian, B.V. Mill, S.E. Sarkisov, G.G. Khodzhabagyan, *Izv. AN SSSR Neorg. Mater.*, **21**, 1970 (1985).
- [8] A.A. Kaminskii, A.P. Schkadarevitch, B.V. Mill, V.G. Koptev, A.V. Butashin, A.A. Demidovitch, *Izv. AN SSSR Neorg. Mater.*, **23**, 1931 (1987).
- [9] J.Bohm, R.Heimann, M.Hengst, R.Roewer, J.Schindler, *J.Cryst. Growth* **204**, 128 (1999).
- [10] - S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, R. Jabłoński, "Recharging processes of chromium ions in SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> single crystals", *Crystal Research and Technology*, vol. 34 (8), 1999, 1023-1029
- [11] - W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, S. Gołąb, W.A. Pisarski, M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, "Growth and spectroscopy of chromium doped SrXGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (X = La, Gd) crystals" *Spectrochimica Acta A*54 (1998) 2071-2075
- [12] – L. Laversenne, C. Goutaudier, Y. Guyot, M. Th. Cohen-Adad, G. Boulon, "Growth of rare-earth (RE) doped concentration gradient crystal fibers and analysis of dynamical processes of laser resonant transitions in RE-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE=Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>), *J. of Alloys & Comp.*, 341 (2002) 214-219
- [13] – F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, "Radiation trapping and self-quenching in Yb, Er, Ho doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers", *Optical Materials* (accepted on February 23, 2003)
- [14] – G. Boulon, L. Laversenne, C. Goutaudier, Y. Guyot, "Radiative and non-radiative energy transfers in Yb<sup>3+</sup> doped sesquioxide and garnet laser crystals from a combinatorial approach based on gradient concentration fibers", *J. of Luminescence* 102-103 (2003) 417-425
- [15] – P. Goldner, B. Schaudel, M. Prassas, "Dependence of cooperative luminescence intensity on Yb<sup>3+</sup> spatial distribution in crystals and glasses", *Phys. Rev. B*, 65, 054103 (1-9)
- [16] – O. Guillot-Noel, V. Mehta, B.Viana, D. Gourier, M. Boukhris, S. Jandl, *Phys. Rev. B*, 61, 15338 (2000)
- [17] – T. Tsuboi, S.M. Kaczmarek, G. Boulon, "Spectral properties of Yb<sup>3+</sup> ions in LiNbO<sub>3</sub> single crystals co-doped with rare-earth ions", *J. of Alloys and Compounds*, 380 (2004) 196-200
- [18] – H. Canibano, Y. Guyot, G. Boulon, A. Yoshikawa, T. Fukuda, "Spectroscopic properties and quenching mechanisms of Yb<sup>3+</sup>-doped garnet crystals", *J. of Alloys & Compounds*, in the print
- [19] – G. Boulon, Y. Guyot, A. Bensalah, H. Canibano, W. Chen, M. Ito, "Analysis of quenching mechanisms in Yb<sup>3+</sup>-doped laser materials", *J. of Alloys & Compounds*, in the print