

Projekt interdyscyplinarnej tematyki doktorskiej:

Wpływ zmian strukturalnych perowskitu glinowo-prazeodymowego na jego właściwości laserowe

W chwili obecnej brak jest materiału laserowego na przestrajalny laser na ciele stałym w zakresie światła widzialnego. Dla zastosowań medycznych oraz biologicznych szczególnie ważne byłoby otrzymanie lasera przestrajalnego w zakresie światła żółtego. Światło żółte jest szczególnie interesujące między innymi w leczeniu chorób skórnych, a to dzięki temu, że hemoglobina absorbuje bardzo dobrze ten zakres promieniowania. Zastosowania przestrajalnego lasera na światło widzialne oczywiście nie są ograniczone do tego jednego przykładu. W tej chwili jedynymi laserami, które pokrywają zakres żółtego światła są lasery barwnikowe. Istnieje jednak szereg problemów związanych z laserami barwnikowymi i dużym sukcesem byłoby uzyskanie lasera na ciele stałym operującego w tym zakresie.

Perowskit glinowo-prazeodymowy – PrAlO_3 – jak wykazują nasze badania spektroskopowe, wykazuje szerokie pasmo emisji w całym zakresie widzialnym [1]. Źródłem szerokiego pasma emisji kryształu PrAlO_3 są prawdopodobnie jony Pr^{4+} [1, 2]. Ze względu na dużą koncentrację jonów prazeodymu, w kryształach tym zachodzi duże wygaszanie koncentracyjne i emisja ta jest bardzo słaba. Jedną z metod, która mogłaby doprowadzić do otrzymania emisji o większej intensywności jest zmniejszenie koncentracji prazeodymu poprzez zastąpienie części jonów prazeodymu jonami nieaktywnymi. Perowskit glinowo-lantanowy - LaAlO_3 – jest izostrukтурalnym związkiem z PrAlO_3 . Przygotowanych został szereg kryształów mieszanych $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{AlO}_3$ w celu zmniejszenia koncentracji prazeodymu [3].

W ramach pracy doktorskiej badane będą różne aspekty tych materiałów – w ogólności optymalizacja ich właściwości laserowych w funkcji składu, w tym:

- (1) Wpływ stopnia utlenienia prazeodymu na strukturę materiału oraz na jego właściwości takie jak m.in.: emisja światła. Poszukiwany będzie taki skład materiału, który może umożliwić silne świecenie w zakresie światła widzialnego.
- (2) Wpływ temperatury/ciśnienia na strukturę materiału jak również na jego właściwości. Spodziewamy się tu dużej zależności struktury oraz właściwości materiałów od temperatury/ciśnienia ze względu na szereg obserwowanych i spodziewanych przejść fazowych.
- (3) Badania będą prowadzone dla materiałów o różnej zawartości prazeodymu oraz lantanu. Wstępne badania wykazują szereg ciekawych właściwości tych materiałów [4, 5, 6, 7, 8].

[1] D. A. Pawlak, T. Lukaszewicz, M. Carpenter, M. Malinowski, R. Diduszko, J. Kisielewski, Czochralski crystal growth, microstructure and spectroscopic properties of PrAlO_3 perovskite, *J. Cryst. Growth* (2005), 282(1-2), 260-269.

[2] D. A. Pawlak, Z. Frukacz, Z. Mierczyk, A. Suchocki, J. Zachara, *Spectroscopic and crystallographic studies of YAG: Pr^{4+} single crystals*, *J. Alloys and Comp.*, (1998), 275, 361-364.

[3] S. Turczynski, K. Orlinski, D. A. Pawlak, R. Diduszko, M. Pękała, J. Mucha, J.F. Fagnard, Ph. Vanderbemden, M. A. Carpenter, Czochralski crystal growth, thermal conductivity and magnetic properties of $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$, where $x = 0, 0.75, 0.55, 0.40, 1$, *Cryst. Growth & Design* (2011) 11, 1091-1097.

[4] R. I. Thomson, J. M. Rawson, C. J. Howard, S. Turczynski, D. A. Pawlak, T. Lukaszewicz, M. A. Carpenter, *Ferroelastic phase transitions and anelastic dissipation in the LaAlO_3 - PrAlO_3 solid solution series*, *Phys Rev. B*, (2010) 82, 214111.

[5] M. Wencka, S. Vrtnik, M. Jagodič, Z. Jagličić, S. Turczynski, D.A. Pawlak, J. Dolinšek, Observation of anomalous magnetism in the low-temperature monoclinic phase of single-crystalline PrAlO_3 perovskite, *Phys. Rev. B*, (2009) 80, 224410.

[6] J. Zhao, N. L. Ross, R. J. Angel, M. A. Carpenter, Ch. J. Howard, D.A. Pawlak, T. Lukaszewicz, *High-pressure*

- (4) Oprócz oczywistych metod spektroskopowych, w planowanych badaniach będą używane metody oparte na dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Będą to wysokorozdzielcze - zarówno monokrystaliczne jak i proszkowe - metody rentgenowskiej analizy strukturalnej kryształów, jak również metody udokładnienia multipolowego modelu eksperymentalnych rozkładów gęstości elektronowej w takich układach. Zaletą tych metod jest uzyskiwanie geometrii kryształu co najmniej o rząd wielkości bardziej dokładnej i precyzyjnej niż w rutynowych metodach rentgenowskich. Dodatkowo spodziewamy się subtelnych efektów natury raczej elektronowej niż strukturalnej, a wyznaczone rozkłady gęstości elektronowej umożliwią ich zdefiniowanie i analizę.
- (5) Ciekawym dodatkowym aspektem pracy będą badania synchrotronowe, które mogłyby umożliwić zbadanie wpływu umieszczenia cienkich włókien perowskitu prazeodymowo-glinowego w innej matrycy na zahamowanie przejść fazowych co zostało niedawno zaobserwowane [9, 10], a także posłużyć do wyznaczenia struktury i gęstości elektronowej badanych układów.
- (6) Chociaż sporą grupę takich kryształów już otrzymano (Tabela 1) metodą Czochralskiego, nasz projekt jest otwarty i w miarę jego rozwoju przewidujemy możliwość dalszego otrzymywania kolejnych kryształów perowskitu prazeodymowo-glinowego, w tym o zmiennym mieszanym składzie - doktorant będzie musiał opanować umiejętność otrzymywania takich kryształów metodą Czochralskiego, jak też innymi metodami pokrewnymi.
- (7) Przewidywane badania będą musiały być wsparte obliczeniami teoretycznymi w szczególności dla układów periodycznych przy pomocy programów typu CRYSTAL, czy WIEN, które umożliwiają rygorystyczne obliczenia kwantowe badanych, oraz uzyskiwanie wiarygodnych charakterystyk struktury, gęstości elektronowych i właściwości fizykochemicznych, w tym optycznych.

W metodzie Czochralskiego kryształy uzyskuje się poprzez zmieszanie proszków wyjściowych tlenków, a następnie grzanie indukcyjne materiału wsadowego w tyglu irydowym. Uzyskiwane kryształy PrAlO_3 mają kolor ciemno-zielony, wręcz wpadający w brązowy. Zwiększanie ilości lantanu w składzie mieszanego perowskitu $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{AlO}_3$ powoduje rozjaśnienie monokryształów, które stają się jasnozielone. Brązowe zabarwienie kryształów jest wynikiem występowania w tych kryształach jonów Pr^{4+} . Jak stwierdzono we wcześniejszych badaniach kryształy PrAlO_3 , w których jony prazeodymu występują na +4 stopniu utlenienia, charakteryzują się szerokim pasmem emisji, obejmującym większość zakresu widzialnego, ale niestety poziom emisji jest bardzo słaby. Przyczyną niskiej intensywności emisji jest duża koncentracja jonów prazeodymu w kryształach powodująca wygaszanie stężeniowe. Aby zmniejszyć efekt wygaszania stężeniowego część jonów prazeodymu podstawiono jonami lantanu (25%at. La, 45%at. La, 60%at. La). Dodatkowo otrzymano kryształy LaAlO_3 o bardzo małej zawartości jonów Pr (1%at. Pr; 3%at. Pr; 5%at. Pr).

Otrzymaliśmy już serię monokryształów perowskitu LaAlO_3 domieszkowanych jonami Pr i Mg (4,2%at.Pr+2,1%at.Mg.; 3,4%at.Pr+1,7%at. Mg; 2,8%at. Pr i Mg; 2,3%at. Pr i Mg). Jony Mg^{2+} powinny ułatwić przejście części jonów Pr^{3+} do stanu ładunkowego Pr^{4+} . Na poniższym rysunku przedstawione

Crystallography of Rhombohedral PrAlO_3 perovskite, J. Physics, Condensed Matter, 2009 21, 235403.

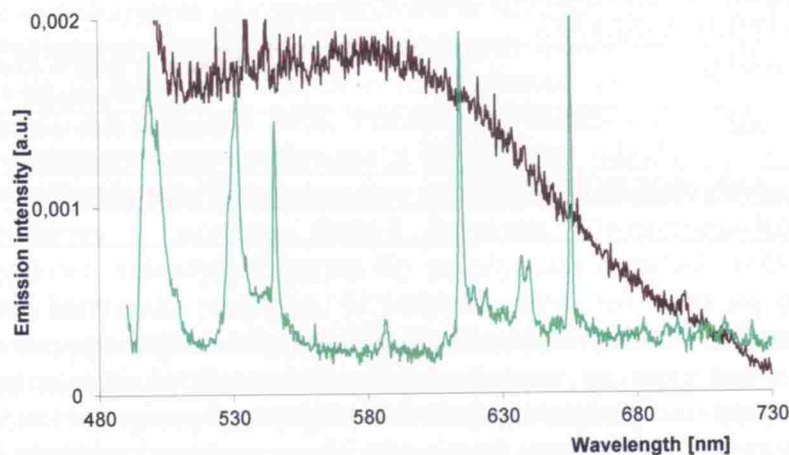
[7] C. Filipie, V. Bobnar, S. Turczynski, D. A. Pawlak, M. Wencka, J. Dolinsek, A. Leystik, Influence of the magnetic field on phase transitions in PrAlO_3 , J. Appl. Phys. (2010) 108, 116102.

[8] M.A. Carpenter, E.C. Wiltshire, C.J. Howard, R.I. Thomson, S. Turczynski, D. A. Pawlak, T. Lukasiewicz, *Pseudoproper ferroelastic softening behaviour and dynamic microstructure of monoclinic PrAlO_3 perovskite*, Phase Transitions: A Multinational Journal, (2010) 83 (9), 703-713.

[9] D. A. Pawlak, K. Kolodziejak, K. Rozniatowski, R. Diduszko, M. Kaczkan, M. Malinowski, M. Piersa, J. Kisielewski, T. Lukasiewicz, *PrAlO_3 - $\text{PrAl}_{11}\text{O}_{18}$ eutectic - its microstructure and spectroscopic properties* Crystal Growth & Design (2008), 8, 1243-1249.

[10] B. Andrzejewski, D. A. Pawlak, T. Klimczuk, S. Turczynski, *Relation between structure and magnetic properties of microstructured PrAlO_3* , Acta Phys. Pol. A (2012) 121, 1315-1317.

jest widmo emisji zarówno kryształu 'as-grown' (brązowa linia) jak również wygrzanego w atmosferze redukującej (zielona linia). W pierwszym przypadku brak jest wyraźnych pików pochodzących od jonów Pr^{3+} , ponieważ kryształ 'as-grown' PrAlO_3 zawiera mieszaninę jonów Pr^{3+} i Pr^{4+} . Nasza sugestia jest taka, że energia pochodząca od jonów Pr^{3+} jest przekazywana do jonów Pr^{4+} . W przypadku drugim w wyniku wygrzewania w atmosferze redukującej znaczna część jonów Pr^{4+} przeszła na stopień utlenienia Pr^{3+} - dzięki temu występują wyraźne piki pochodzące od jonów Pr^{3+} .



Rys. 1. Widmo emisji kryształu 'as-grown' (brązowa linia) jak również wygrzanego w atmosferze redukującej (zielona linia).

Badania dyfrakcyjne (NDP oraz synchrotronowe) z lat ostatnich wykazują, że PrAlO_3 podlega trzem przemianom fazowym: $C2/m \rightarrow Im\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$. Dwie pierwsze zachodzą w temperaturze zbliżonej do pokojowej z zauważalną zmianą objętości i są to przemiany pierwszego rzędu. Przemiana ze struktury romboedrycznej do regularnej zachodzi z ciągłym obrotem oktaedru AlO_6 .

PrAlO_3 w temperaturze pokojowej jest zniekształconym perowskitem krystalizującym w układzie trygonalnym – grupa przestrzenna $R\bar{3}c$ (167), system obrotu, pochylenia: $a^- a^- a^-$. Wysokotemperaturowe przejście fazowe, przebiega głównie w wyniku obrotu oktaedrów AlO_6 , natomiast niskotemperaturowe przejścia fazowe związane są z elektronową konfiguracją jonów i ich wzajemnym oddziaływaniem. W wyniku licznych przejść fazowych spodziewane jest uzyskanie ciekawych właściwości elektrycznych, magnetycznych i strukturalnych.

Celem tego projektu jest dogłębne poznanie struktury i gęstości elektronowej badanych kryształów perowskitu prazeodymowo-glinowego w celu optymalizacji ich właściwości spektroskopowych, w szczególności akcji laserowej.

Tabela 1. Otrzymane kryształy $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3$.

Otrzymane związki	Komentarz
1. PrAlO_3	
2. $\text{Pr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{AlO}_3$	
3. $\text{Pr}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{AlO}_3$	
4. $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{AlO}_3$	
5. LaAlO_3	

6. $\text{LaAlO}_3 + 1\% \text{Pr}$	
7. $\text{LaAlO}_3 + 3\% \text{Pr}$	
8. $\text{LaAlO}_3 + 5\% \text{Pr}$	
9. $\text{LaAlO}_3 + 4.2\% \text{Pr} + 2.1\% \text{Mg}$	
10. $\text{LaAlO}_3 + 3.4\% \text{Pr} + 1.7\% \text{Mg}$	
11. $\text{LaAlO}_3 + 2.8\% \text{Pr} + 2.8\% \text{Mg}$	
12. $\text{LaAlO}_3 + 2.3\% \text{Pr} + 2.3\% \text{Mg}$	
13. $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{AlO}_3$	Dodatek tlenu w atmosferze podczas wzrostu kryształu
14. $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{AlO}_3$	Dodatek tlenu w atmosferze podczas wzrostu kryształu
15. $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{AlO}_3$	Tlen skończył się w trakcie procesu
16. $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{AlO}_3$ (nie przezroczysty, kolor jasno zielony – POLIKRYSZTAŁ)	
17. $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{AlO}_3$	Dodatek tlenu w atmosferze podczas wzrostu kryształu
18. $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{AlO}_3$	Dodatek tlenu w atmosferze podczas wzrostu kryształu
19. $\text{Pr}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{AlO}_3$ (POLIKRYSZTAŁ)	Wyciąganie materiału z tygla

Rentgenowskie badania strukturalne w tym projekcie odgrywają podwójną rolę: mają na celu wstępne wyznaczenie struktury wewnętrznej kryształu, oraz określenie, czy badany kryształ jest odpowiedniej jakości do przeprowadzenia bardziej precyzyjnego (a więc dłuższego i bardziej kosztownego) wysokorozdzielczego rentgenowskiego pomiaru rozkładu gęstości elektronowej. Wyznaczanie struktur badanych układów umożliwia planowanie dalszych eksperymentów fizykochemicznych. Podstawą badań zaplanowanych w tym projekcie będzie przeprowadzenie pomiarów w oparciu o najwyższej jakości wysokorozdzielcze ($\sin \theta/\lambda \geq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach. Umożliwi to bardzo precyzyjny pomiar rozkładu gęstości elektronowej cząsteczek w kryształach. Pomiary takie rutynowo wykonuje się w temperaturach par ciekłego azotu. W późniejszej fazie badań planujemy także pomiary w temperaturach par ciekłego helu (około 4-10K), oraz w wysokich temperaturach. Badania w funkcji temperatury w przypadku związków nieorganicznych charakteryzujących się bardzo dużą temperaturą topnienia będą w pełni uzasadnione i pozwolą wyznaczyć szczegóły różnych odmian polimorficznych badanych układów. Prof. Krzysztof Woźniak kierując Laboratorium Badań Strukturalnych zlokalizowanym na Wydziale Chemii UW dysponuje odpowiednim sprzętem w tym dyfraktometrem Bruker Kappa APEX II Ultra z rotującą anodą molibdenową, optyką wielowarstwową oraz przystawkami niskotemperaturowymi: helową i azotową dedykowanym do wysokorozdzielczych pomiarów gęstościowych i do przeprowadzenia takich badań.

Wyznaczenie eksperymentalnych ilościowych rozkładów gęstości elektronowych badanych kryształów będzie przeprowadzone przy użyciu multipolowego udokładnienia wysokorozdzielczych danych rentgenowskich za pomocą formalizmu Hansena-Coppensa [11, 12] zaimplementowanego w pakiecie XD. Wspomniany model opisuje gęstość elektronową w kryształach jako sumę udziałów asferycznych

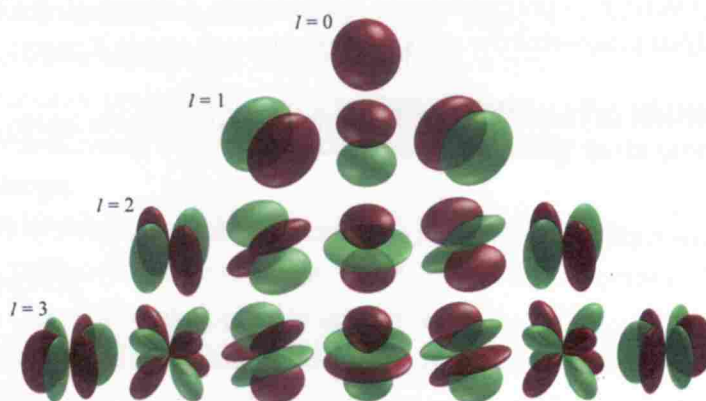
pseudoatomów. Gęstość elektronowa pseudoatomu jest opisywana przez następujące rozwinięcie funkcyjne w bazie harmonik sferycznych wokół pozycji jądra atomowego:

[11] N. K. Hansen, P. Coppens. *Acta Cryst.* 1978, A34, 909–921;

[12] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.],

$$\rho^{\text{atom}}(r) = P_c \rho^{\text{core}}(r) + P_v \kappa^3 \rho^{\text{valence}}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l(\text{max})} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l \sum_p P_{lmp} Y_{lmp}(\theta, \phi)$$

gdzie P_c jest populacją elektronów rdzenia atomowego (i nie jest udokładniane), a parametry P_v , P_{lmp} ($l_{\text{max}} = 4$), κ i κ' opisujące gęstość walencyjną dla kolejnych pseudoatomów są udokładniane na podstawie eksperymentalnych lub teoretycznych czynników struktury i mogą być składowane w bankach. Symbole P_v i P_{lmp} opisują populacje elektronów walencyjnych, natomiast kappy (κ i κ') to tak zwane współczynniki kontrakcji/ekspansji gęstości elektronowej. W formalizmie Hansena-Coppensa następuje dopasowanie powyższych parametrów, razem ze współrzędnymi położeń atomów i współczynnikami temperaturowymi, do zmierzonej intensywności refleksów proporcjonalnej do kwadratów modułów czynników strukturalnych $F^2(\text{hkl})$. Dane takie otrzymuje się w eksperymencie dyfrakcyjnym gdy promieniowanie rentgenowskie rozpraszane jest na kryształach a sam model udokładniany jest metodą najmniejszych kwadratów do mierzonych intensywności refleksów. Wymaga to uzyskania danych o rozdzielczości ograniczonej do 0.40 - 0.45 Å oraz kompletności danych na poziomie 99%. Początkowe wartości współrzędnych i anizotropowych czynników temperaturowych są uzyskiwane z rutynowego udokładnienia sferycznego. Każdemu atomowi jest przypisywany sferyczny atomowy czynnik rozpraszania (osobny dla rdzenia i powłoki walencyjnej) obliczony z użyciem funkcji falowych Clementi'ego-Roetti'ego. Do opisu deformacyjnej gęstości walencyjnej używa się pojedynczej radialnej funkcji Slatera pomnożonej przez odpowiednią harmonikę sferyczną. W praktyce szereg ten ucina się dla $l_{\text{max}} = 4$ dla atomów niewodorowych, oraz na członie dipolowym dla atomów wodoru jeżeli takowe pojawiają się w strukturze. Radialne zachowanie gęstości deformacyjnej jest otrzymywane przez optymalizację parametrów κ' . Po obliczeniu asferycznej (całkowitej) gęstości elektronowej dla wszystkich atomów, używa się jej do uzyskania asferycznych atomowych czynników rozpraszania f_{at} i asferycznych geometrycznych czynników strukturalnych $F(\text{hkl})$ dla badanego kryształu. Kwadrat modułu asferycznego geometrycznego czynnika struktury, po uwzględnieniu najróżniejszych efektów i poprawek doświadczalnych jest proporcjonalny do intensywności zmierzonych refleksów. Gdy wyżej opisaną procedurę zastosuje się do setek tysięcy (czasem nawet powyżej miliona) zmierzonych refleksów, współczynniki populacji walencyjnych i czynniki kontrakcji/ekspansji gęstości elektronowych mogą być wyznaczone z dużą dokładnością i precyzją.



Rys. 2. Przykładowe poziomicie funkcji (harmoniki sferyczne), na które rozwijana jest gęstość elektronowa. W udokładnieniu multipolowym oblicza się wkład każdej poszczególnej harmoniki w całkowitą gęstość elektronową.

Statyczne gęstości elektronowe będą analizowane w oparciu o teorię AIM (Atoms-In-Molecules) Badera [13,14]. Teoria ta oferuje konsystenty sposób podziału układu molekularnego na fragmenty

[13] R. F. Bader *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press: Oxford, U.K. 1990;

[14] C. F. Matta, R. J. Boyd *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ,

przynależące do poszczególnych atomów. Podział na podukłady (Atomic Basins) odbywa się poprzez wyznaczenie tak zwanych powierzchni zerowego strumienia (Zero Flux Surface, ZFS), które spełniają równanie: $\mathbf{n} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}) = 0$, gdzie $\nabla \rho(\mathbf{r})$ jest gradientem gęstości elektronowej cząsteczki, \mathbf{r} jest punktem na ZFS separującej dwa fragmenty molekuly, zaś \mathbf{n} jest wektorem normalnym do powierzchni w tym punkcie. Dalsza analiza odbywa się przez wyznaczenie punktów krytycznych gęstości elektronowej, (innymi słowy: punktów stacjonarnych, dla których $\nabla \rho(\mathbf{r}_{CP}) = 0$). Przykładem są punkty krytyczne wiązań - najsłabsze miejsca wiązań, które decydują o ich właściwościach. Jedną z najważniejszych zalet teorii AIM jest to, że daje ona możliwość wyliczenia różnych wielkości po obszarach atomowych (Atomic Basins) w celu uzyskania cennych informacji o układzie, takich jak energia atomowa, obsadzenie elektronowe, momenty multipolowe, polaryzowalność, itd. Teoria Badera dostarcza więc parametrów które będą mogły posłużyć do optymalizacji właściwości proponowanych do badań kryształów a tym samym umożliwi osiągnięcie celów planowanych w tym projekcie.

Interdyscyplinarność tego projektu wynika z różnorodności zagadnień naukowych w nim pojawiających się, jak również z szerokiej gamy różnorodnych technik badawczych jakie będą musiały być zastosowane (synteza domieszkowanych kryształów perowskitów o założonej koncentracji składników, złożone badania zarówno na poziomie strukturalnym, jak i na unikalnym poziomie badań eksperymentalnych gęstości elektronowych, zastosowanie złożonych metod obliczeniowych chemii teoretycznej, metody spektroskopowe, optymalizacja akcji laserowej). Nie ma w tej chwili w Polsce takich samodzielnych pracowników naukowych, którzy byliby ekspertami na wszystkich w/w polach badawczych. Dlatego wspólne poprowadzenie tego doktoratu przez dr hab. Dorotę Annę Pawlak, która jest ekspertem w dziedzinie otrzymywania monokryształów metodą Czochralskiego (i pokrewnymi), oraz w dziedzinie materiałów elektronicznych i ich właściwości, oraz przez Prof. Krzysztofa Woźniaka, specjalisty od badań strukturalnych i badań gęstości elektronowej, jest jak najbardziej uzasadnione. Potencjalny kandydat, który będzie realizował ten projekt będzie miał okazję skorzystać z najlepszych możliwości jakie są obecnie w ITME oraz na Wydziale Chemii UW.

Koszty wstępnych badań w ramach tego projektu doktorskiego planujemy pokryć z naszych projektów statutowych. Po uzyskaniu pierwszych wyników, zakładając, że będą one obiecujące – a wszystko na to wskazuje – przewidujemy aplikowanie doktoranta/doktorantki do programów NCN i NCBiR dla młodych pracowników nauki zaczynających swoje kariery.

Konieczne jest uzyskanie przez potencjalnego doktoranta zgody opiekunów przed rozmową kwalifikacyjną.

20/02/2013
Krzysztof Woźniak
Pawlak